

На правах рукописи



Юсупова Александра Витальевна

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

2.10.2. Экологическая безопасность

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань - 2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» на кафедре «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений»

Научный руководитель: **Танеева Алина Вячеславовна**, кандидат химических наук, доцент кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань.

Официальные оппоненты: **Розенталь Олег Моисеевич**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института водных проблем Российской академии наук, академик Российской экологической академии

**Губин Александр Сергеевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры «Промышленная экология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Защита состоится 28 ноября 2024г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.310.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» по адресу: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, ауд. Д-224, тел.: (843)519-42-58.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.03, Svetlana-zag@bk.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» и на сайте <https://www.kgeu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.т.н



**Борисова Светлана  
Дмитриевна**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** К одним из наиболее распространенных органических веществ, загрязняющих окружающую природную среду, относятся фенолы, которые, как правило, обладают высокой токсичностью. Накопление фенолов в окружающей природной среде может привести к ухудшению общих показателей качества воды и впоследствии к негативному изменению экологического состояния водной среды и сокращению видового разнообразия в водоеме. Особую опасность для окружающей природной среды представляют хлорфенолы, которые в водных объектах, имеющих рыбохозяйственное, хозяйственно-питьевое и культурно-бытовое значение, нормируются. Фенол и *орто*-хлорфенол в соответствии с нормативными документами подлежат аналитическому контролю в рамках экологического мониторинга. Токсичность хлорфенолов по отношению к живым организмам определяется количеством атомов хлора и его положением в ароматическом кольце. Наиболее токсичными являются хлорфенолы с функциональными заместителями, находящимися в *орто*-положении бензольного кольца, что связано с их более легкой способностью проникать через клеточную мембрану. Так, например, *орто*-хлорфенол имеет аномально высокое значение давления насыщенных паров, относится к первому классу опасности и характеризуется низкими значениями норм ПДК, что затрудняет его определение в водной среде. Водоснабжение городов и рабочих поселков обычно осуществляется с использованием речных источников. Попадая в технологическую систему водоканала, вода подвергается дезинфекции, которая проводится с использованием хлорсодержащих реагентов. Поэтому в условиях водопроводных сетей может произойти конденсация двух молекул хлорфенолов, в результате которой образуются полихлорированные дибензо-*n*-диоксины, которые относятся к суперэкоотоксикантам и оказывают негативное влияние на генетический код организма человека. В этом случае обеспечение экологической безопасности водоснабжения городов и населенных пунктов требует использования современных методов и средств эколого-аналитического контроля, к которым относятся хроматографические методы, которые позволяют определять содержание токсичных примесей фенолов. В то же время разделение производных фенола на отдельные компоненты является достаточно сложной задачей, так как они характеризуются близкими физико-химическими свойствами и на обычных сорбентах не разделяются. Поэтому необходимо провести исследования, направленные на выявление селективных сорбентов для разделения производных фенола на индивидуальные компоненты.

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

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время в соответствии с нормативными документами (РД 52.24.480-2006 «Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений

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

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

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

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

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

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

1. Разработать хроматографическую методику определения содержания фенола и его производных в поверхностных водах.

2. Установить оптимальные технологические условия проведения процесса хроматографического разделения фенола и его позиционных изомеров на индивидуальные компоненты, выявить наиболее селективный сорбент.

3. Найти закономерности, связывающие хроматографические свойства фенола и его позиционных изомеров с их физико-химическими характеристиками.

4. Определить содержание фенола и его производных в водах Куйбышевского водохранилища методом газо-жидкостной хроматографии, провести статистическую обработку экспериментальных данных.

5. Выявить динамику изменения содержания фенола в водах Куйбышевского водохранилища и провести комплексную оценку степени

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

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

### **Научная новизна**

1. Разработана новая методика хроматографического определения фенола и его позиционных изомеров в водах Куйбышевского водохранилища, в рамках которой найдены зависимости, связывающие логарифмы абсолютного удерживаемого объема органических модельных соединений и энтальпии их сорбции с числом атомов углерода в молекуле сорбента, полученного на основе 10-алкилфеноксарсинов. Установлена линейная зависимость логарифма абсолютного удерживаемого объема электроно-донорных сорбатов от числа атомов углерода в молекуле сорбента в области как четных, так и нечетных алкильных заместителей с отклонением от приведенной картины для первых членов гомологического ряда ( $\text{C}_1\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ).

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

3. Изучены особенности загрязнения вод Куйбышевского водохранилища фенолами. Выявлена динамика сезонных изменений содержания фенола в водной среде. Показано, что в летний период времени содержание фенола и растворенного кислорода в воде по сравнению с зимним периодом уменьшается, что связывается с интенсификацией окислительно-восстановительных процессов, в результате которых происходит трансформация фенола в хинон, гидрохинон. На последней стадии трансформации фенола образуется комплексное соединение хингидрон, которое характеризуется более низкой растворимостью в воде ( $S=0,35$  г на 100 г воды при  $20^\circ\text{C}$ ) по сравнению с фенолом ( $S=8,3$  г на 100 г воды при  $20^\circ\text{C}$ ).

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

5. Проведено прогнозирование динамики изменения среднегодовых концентраций фенола в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища за период с 2014 - 2022 года, на основе которого найдена линейная корреляционная зависимость, адекватно описывающая существующую тенденцию

рассматриваемых показателей с коэффициентом корреляции  $R=0,7021$ . На основе литературных и архивных данных многолетней гидрохимической информации (значения УКИЗВ за 2008-2020 года) осуществлен прогноз динамики его изменения, на основании которого выбрана линейная зависимость с коэффициентом корреляции  $R=0,7151$ .

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

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

2. Установленные в настоящей работе закономерности величин удерживания органических сорбатов позволяют осуществлять более эффективно подбор сорбентов для определения фенолов в водных системах, которые можно проводить на основе структурных особенностей используемых сорбционных материалов.

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

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

#### **Положения, выносимые на защиту.**

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

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

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

#### **Достоверность полученных результатов.**

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

**Апробация работы.** Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VII Международной научно-практической конференции Энергетика и энергосбережение: теория и практика. Кемерово, 2023; Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук, Белгород, 2022; Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире», Казань, 2021; II Международной научно-технической конференция «SMART ENERGY SYSTEMS; Казань, 2021» (SES-2021), Международной научно-практической конференции «Энергетика транспорта. Актуальные проблемы и задачи», Рост. гос. ун-т. путей сообщения, Ростов н/Д, 2020; X Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы-2019 (МНТК «ИМТОМ»-2019)», Казань, 2019; III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 2019.

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

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

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав с выводами, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Она изложена на 158 страницах печатного текста, включает в себя 33 таблицы, 49 рисунков и Приложения. Библиографический указатель содержит 188 наименований цитируемой литературы.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, определены цели и задачи диссертационной работы, сформулирована её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, выносимые на защиту научные положения, достоверность и обоснованность результатов и выводов, приведены сведения об научных публикациях и апробации работы.

**В первой главе** рассмотрены проблемы, связанные с распространением загрязняющих окружающую природную среду фенолов, описана их пробоподготовка при аналитическом контроле, включая твёрдофазную и жидкофазную экстракцию из водных растворов, а также процессов дериватизации. Детально рассмотрены инструментальные методы контроля фенолов в водной среде, включая спектральные и электрохимические. Особое внимание уделено хроматографическим методам контроля фенолов в водной среде, в которых основным структурным элементом является насадочная колонка, заполненная сорбционным материалом, от природы которого зависит последовательность выхода разделенных компонентов и их качество разделения.

**Во второй главе** приведена постановка задачи диссертационного исследования, рассмотрена принципиальная схема газо-жидкостного хроматографа Кристаллюкс-4000М, описаны условия проведения экспериментальной работы, используемые в работе материалы, реактивы и органические растворители. Приведены физико-химические свойства арсенированных веществ, используемых для приготовления сорбционных материалов, а также характеристики органических растворителей, применяемых в качестве стандартных сорбатов при оценке свойств различных по природе сорбционных материалов. Рассмотрены методы обработки экспериментальных результатов, расчёт характеристик удерживания анализируемых веществ, комплексной оценки степени загрязнения водной среды, кратность превышения содержания фенолов в воде, оценка погрешности измерений.

**Третья глава** посвящена экологическому мониторингу качества вод Куйбышевского водохранилища. Показатели качества вод Куйбышевского водохранилища по годам мониторинга показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества вод Куйбышевского водохранилища за 2017-2021 годы

№п	Наименование показателя, мг/дм <sup>3</sup>	Годы экологического мониторинга (2017 – 2021 гг)							
		2017	2018	2019	2020	2021	Среднее за 5 лет	±Δ, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК <sub>рх</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
1	рН (ед) воды	7,7	7,8	7,7	7,9	7,8	7,8	-	6,5 -8,5
2	Окисляемость	8,4	9,5	10,0	8,1	7,6	8,7	±1,2400	-
3	БПК <sub>5</sub>	1,19	1,10	1,00	1,10	0,8	1,04	±0,2500	2,1
4	ХПК	20,0	22,7	27,0	24,0	25,0	23,7	±2,500	-
5	Раств. кислород	10,2	9,4	9,3	10,2	9,4	9,7	±0,4033	6,0
6	Нефтепродукты	0,016	0,011	0,012	0,020	0,010	0,014	±0,0450	0,050
7	Фенол	0,0008	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	±0,0003	0,001
8	Железо (Fe)	0,50	0,61	0,66	0,48	0,32	0,51	±0,1440	0,10
9	Хлориды (Cl <sup>-</sup> )	12,3	12,0	10,8	14,0	15,0	12,8	±2,1033	-



Как видно из таблицы, превышение норм ПДК в водах Куйбышевского водохранилища наблюдается для растворенного кислорода, взвешенных веществ, железа, цинка, а также нитритов и аммиака. При этом показатели качества вод имеют сложный характер (рисунок 1). На показатели качества поверхностных вод Куйбышевского водохранилища оказывает влияние сезон проведения экологического мониторинга (рисунок 2).

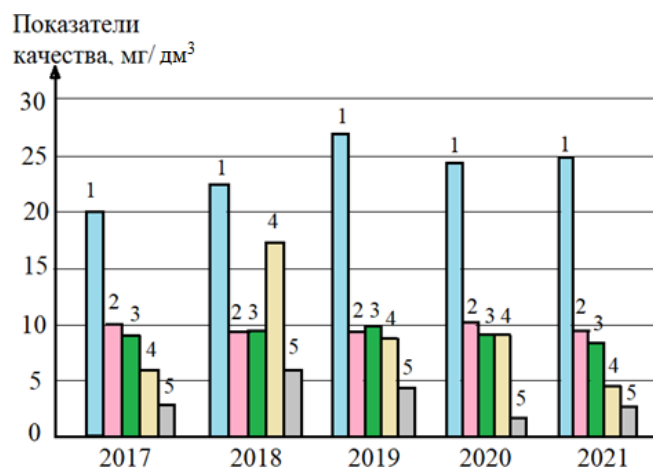


Рисунок 1 – Зависимость показателей качества вод Куйбышевского водохранилища (мг/ дм<sup>3</sup>) от года проведения экологического мониторинга. 1 – ХПК. 2 – Содержание растворенного кислорода. 3 – Окисляемость перманганатная. 4 – Взвешенные вещества. 5 - Мутность

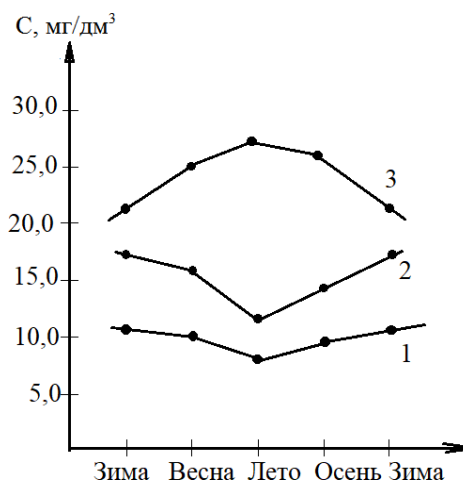


Рисунок 2 – Зависимость содержания растворенного в воде кислорода  $C_{O_2}$ , мг/ дм (1), хлоридов  $C_{Cl}$ , мг/ дм (2), химического потребления кислорода ХПК, мг/л (3) от времени года.

Сезонные изменения содержания фенола и растворенного кислорода в водах Куйбышевского водохранилища приведены на рисунке 3.

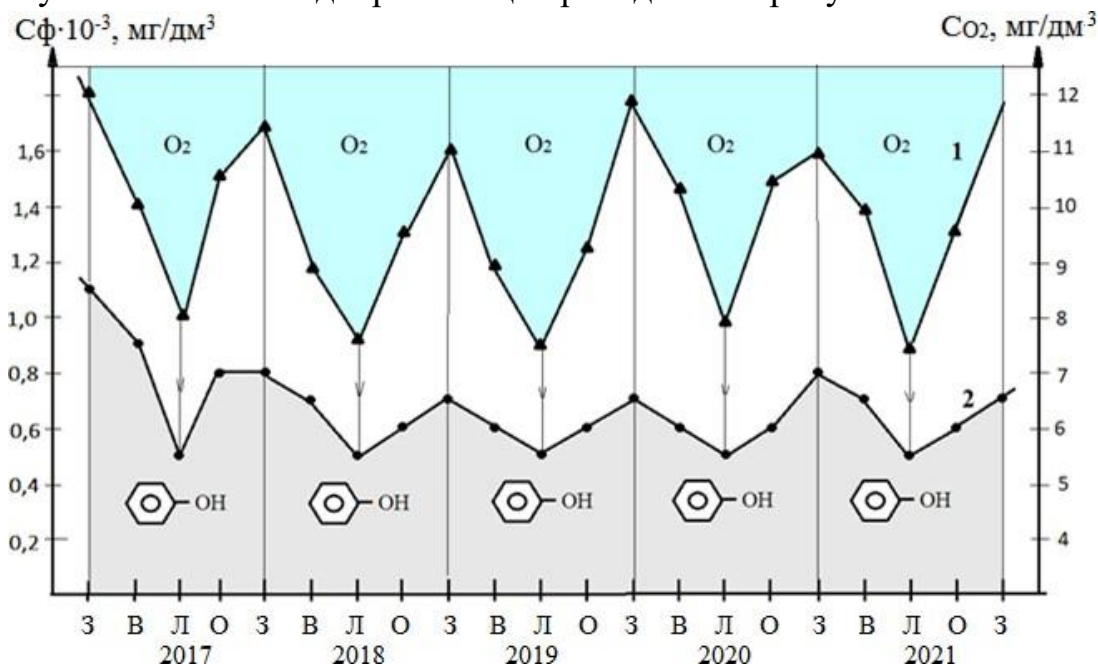


Рисунок 3 – Динамика сезонных изменений содержания фенола и растворенного кислорода в водах Куйбышевского водохранилища

Как видно из рисунка, за пятилетний период времени проведения экологического мониторинга содержание фенола в водах Куйбышевского водохранилища имеет максимальные значения в зимний период времени и существенно уменьшается в летний. В присутствии фенола в воде снижается уровень растворенного кислорода, что также подтверждается литературными данными.

Окисление фенола в воде происходит за счет растворенного кислорода. В результате этого процесса образуется *n*-гидрохинон, который характеризуется неустойчивостью в водной среде, так как является сильным восстановителем и медленно окисляется с образованием пара-гидрохинона, который относится к токсичным веществам и оказывает негативное влияние на организм человека, заключающийся в повреждении клеток в результате взаимодействия с белками и ДНК. Трансформация фенола в воде изображена на рисунке 4.

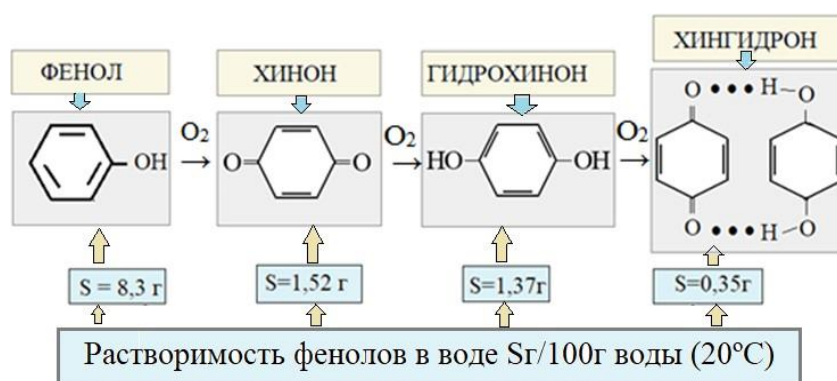


Рисунок 4 – Схема трансформации фенола в водной среде

Анализ токсичности вод Куйбышевского водохранилища путем биотестирования на дафниях показал, что вода не оказывает острого токсического действия (смертность менее 10%), а по хроническому токсическому действию также не оказывает заметного влияния (более 80% выживших цериодафний), как показано в таблице 2.

Таблица 2 – Определение острой и хронической токсичности воды Куйбышевского водохранилища

Острое токсическое действие				Хроническое токсическое действие					
Про ба	Количество выживших дафний		А, %	Индекс качества поверхностных вод	Про ба	Количество выживших дафний		А, %	Индекс качества поверхностных вод
	ТП <sub>к</sub>	ТП <sub>о</sub>				ТП <sub>к</sub>	ТП <sub>о</sub>		
1	10	10,0±0	0	Вода не оказывает острого токсического действия	1	10	8,3±0,47	17	Вода не оказывает заметного влияния
2	10	10,0±0	0	Вода не оказывает острого токсического действия	2	10	9,3±0,46	7	Вода не оказывает заметного влияния
3	10	9,8±0,06	2	Вода не оказывает острого токсического действия	3	10	9,0±1,25	10	Вода не оказывает заметного влияния

Биотестирование с использованием прорастающих семян кресс-салата проводили путем оценки степени прорастания их стебля и корней по отношению к контролю (дистиллированной воде). Обнаружено, что вода Куйбышевского водохранилища относится к четвертому классу токсичности (фактор оказывает разное действие) и пятому классу (фактор не оказывает влияние) (Таблица 3).

Таблица 3 – Результаты биотестирования вод Куйбышевского водохранилища с использованием прорастающих семян растений.

Про ба	Длина корня, мм		ИТ	Класс токсичности	Длина стебля, мм		ИТ	Класс токсичности
	ТП <sub>о</sub>	ТП <sub>к</sub>			ТП <sub>о</sub>	ТП <sub>к</sub>		
1	4,88±1,84	6,2±2,25	0,79	4	1,58±0,61	1,79±0,44	0,88	4
2	5,6±1,96		0,90	4	1,74±0,41		0,97	5
3	6,1±1,99		0,98	5	1,78±0,50		0,99	5

В четвертой главе приведены экспериментальные результаты определения фенола и его позиционных изомеров в водах Куйбышевского водохранилища методом газо-жидкостной хроматографии на насадочных колонках (рисунок 5).

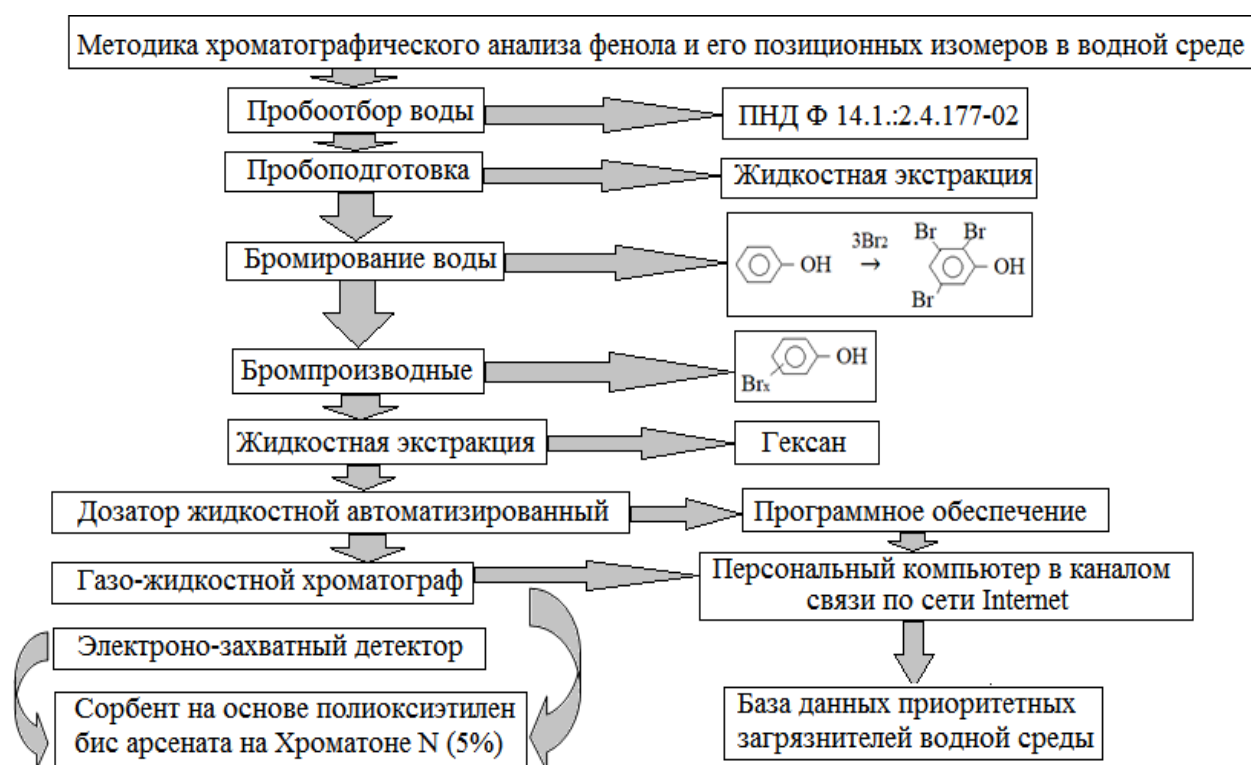


Рисунок 5 – Методика хроматографического анализа фенола и его позиционных изомеров в поверхностных водах в рамках системного экологического мониторинга.

Для анализа позиционных изомеров было исследовано 14 различных по структуре сорбентов. В сорбентах, полученных на основе 10-алкилфеноксарсинов, был обнаружен четно-нечетный эффект (рисунок 6).

Для определения фенолов в водах Куйбышевского водохранилища были приготовлены модельные растворы, физико-химические и хроматографические свойства которых приведены в таблице 4.

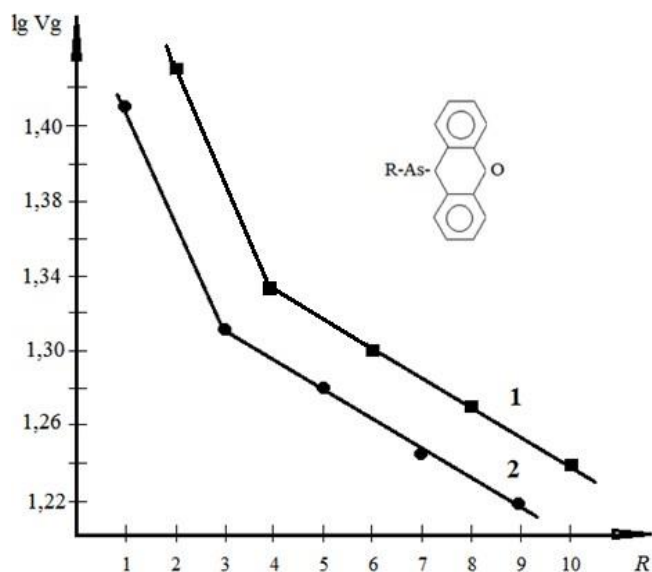


Таблица 4 – Физические и хроматографические свойства фенола и его производных ( $T_{\text{кип}}$  – температура кипения, °C;  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления, °C;  $\mu$  – дипольный момент;  $n_D^{20}$  – показатель преломления). Сорбенты: SE-30 – силиконовый каучук; XE-60 – метил- $\beta$ -цианэтил силиконовый каучук; ПОЭ(As) – полиоксиэтилен бис арсенат

№ <sub>п</sub>	Фенолы	Структура	$T_{\text{кип}}$ °C	$T_{\text{пл}}$ °C	$\mu$	$n_D^{20}$	$V_{\text{отн}}$ (180 C)		
							SE-30	XE-60	ПОЭ (As)
1	<i>орто</i> -Хлорфенол		174,9	7,0	1,31	1,5473	1,95	6,00	13,18
2	Фенол		182,0	41,0	1,40	1,5425	2,28	7,40	33,26
3	<i>орто</i> -Крезол		190,9	30,9	1,41	1,5453	2,66	7,40	27,00
4	<i>пара</i> -Крезол		202,5	36,0	1,57	1,5359	2,84	8,42	45,16
5	<i>мета</i> -Крезол		202,8	10,9	1,54	1,5438	2,84	8,42	41,42
6	<i>мета</i> -Хлорфенол		214,0	32,8	2,10	1,5568	4,98	16,80	107,00
7	<i>пара</i> -Хлорфенол		217,0	43,0	2,22	1,5579	5,02	17,40	115,42

Как видно из таблицы, полное разделение всех позиционных изомеров фенола удалось осуществить на сорбенте, приготовленном на основе полиоксиэтилен бис арсената (ПОЭ As). Как видно из рисунка 7, зависимость логарифма относительного удерживаемого объема фенолов от их дипольных моментов и показателей преломления для всех исследуемых сорбентов является линейной.

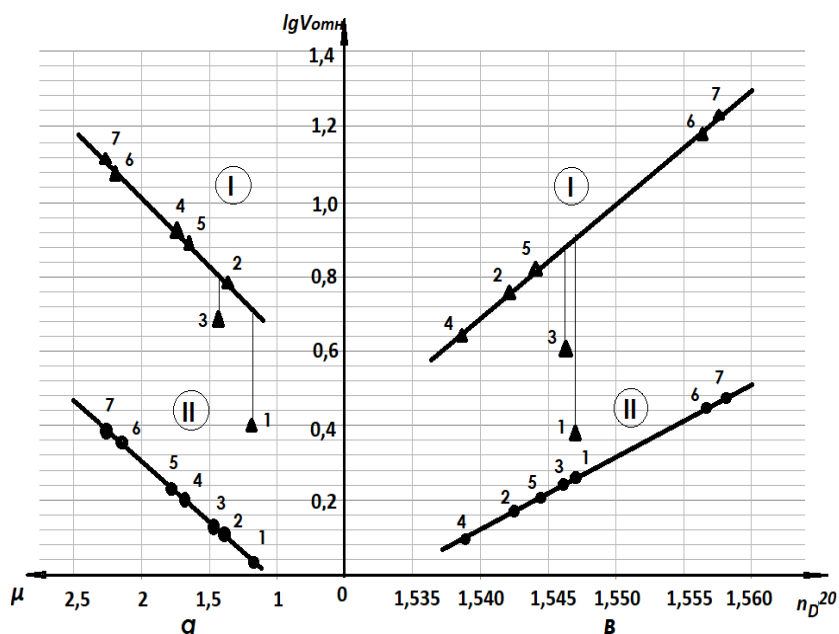


Рисунок 7 –  
Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема фенолов от их дипольных моментов (а); и показателя преломления (б). Сорбенты: I – полиоксиэтилен бис арсенат, II – силосановый каучук SE-30.  
1 – орто-хлорфенол, 2 – фенол, 3 – орто-крезол, 4 – пара-крезол, 5 – мета-крезол, 6 – мета-хлорфенол, 7 – пара-хлорфенол

*О*-хлорфенол и *о*-крезол показывают отклонение от этой зависимости в область более низких значений логарифма относительного удерживаемого объема, при этом наблюдается *орто*-эффект заместителя.

Технология получения сорбента заключается в нанесении на инертный твердый носитель марки Хроматон-Н полиоксиэтилен бис арсената в количестве 5% от массы. Условия эксперимента: длина хроматографической колонки 2 метра, внутренний диаметр 3 мм; температура анализа 180 °С, скорость газа-носителя азота 24 мл/мин. Выбор оптимальных характеристик процесса разделения изомеров фенола, температура анализа, скорость газа-носителя и степень пропитки твердого носителя неподвижной фазой проводили на основе уравнения Ван-Деемтера.

По методике «введено-найдено» рассчитаны погрешности определения фенола и его производных в воде, результаты приведены в Таблице 5.

Таблица 5 – Погрешность определения фенолов в водной среде методом газо-жидкостной хроматографии ( $\Delta X$  – доверительный интервал,  $S_r$  – относительное стандартное отклонение,  $R$  % – степень извлечения фенолов из водной среды)

№ <sub>п</sub>	Фенолы	С, мг/дм <sup>3</sup>		$\pm\Delta X$	$S_r$	R, %
		Введено	Найдено			
1	<i>орто</i> -хлорфенол	0,10	0,092	0,004	0,039	91,4
2	фенол	0,10	0,098	0,006	0,052	90,2
3	<i>орто</i> -крезол	0,10	0,093	0,004	0,044	89,6
4	<i>пара</i> -крезол	0,10	0,086	0,004	0,038	85,9
5	<i>мета</i> -крезол	0,10	0,082	0,003	0,032	87,7
6	<i>мета</i> -хлорфенол	0,10	0,080	0,004	0,041	80,5
7	<i>пара</i> -хлорфенол	0,10	0,087	0,005	0,046	86,9

Для комплексной оценки уровня загрязненности воды Куйбышевского водохранилища фенолом и его позиционными изомерами использовали

методические подходы к расчету УКИЗВ. Результаты анализа воды на содержание фенола и его изомеров, а также расчета комплексной оценки степени загрязненности приведены в таблице 6. Как видно из таблицы, превышение норм ПДК для фенола и его производных в поверхностных водах Куйбышевского водохранилища наблюдаются по трем ингредиентам из семи показателей.

Таблица 6 – Результаты анализа поверхностных вод на содержание фенола и его изомеров, а также расчета комплексной оценки степени загрязненности воды

№ <sub>пп</sub>	Фенолы	ПДК, мг/л	С в воде, мг/л	$B_i$	$S_{Ai}$	$S_{Bi}$	$S_i$
1	<i>орто</i> -хлорфенол	0,0001(ПДК <sub>рх</sub> )	0,0014	14	4	3,35	13,4
2	фенол	0,001(ПДК <sub>рх</sub> )	0,0008	0,8	–	–	–
3	<i>орто</i> -крезол	0,003 (ПДК <sub>рх</sub> )	0,0029	0,96	–	–	–
4	<i>пара</i> -крезол	0,004 (ПДК <sub>хп</sub> )	0,0025	0,62	–	–	–
5	<i>мета</i> -крезол	0,004 (ПДК <sub>хп</sub> )	0,0028	0,70	–	–	–
6	<i>мета</i> -хлорфенол	0,001 (ПДК <sub>хп</sub> )	0,0013	1,30	4	2,30	9,2
7	<i>пара</i> -хлорфенол	0,001(ПДК <sub>хп</sub> )	0,0015	1,50	3	2,50	7,5
$S_j = 30,1 \quad S_i' = 4,3$							

На основе полученных экспериментальных данных проведено прогнозирование на основе корреляционного анализа зависимости между значениями рассматриваемого ингредиента (среднегодовых значений концентрации фенолов в воде) и значениями временных характеристик. Был проведен поиск такого уравнения регрессии (прогнозная модель), которое в полной мере характеризует связь между значениями концентрации фенолов и годом мониторинга (Рисунок 8, Таблица 7).

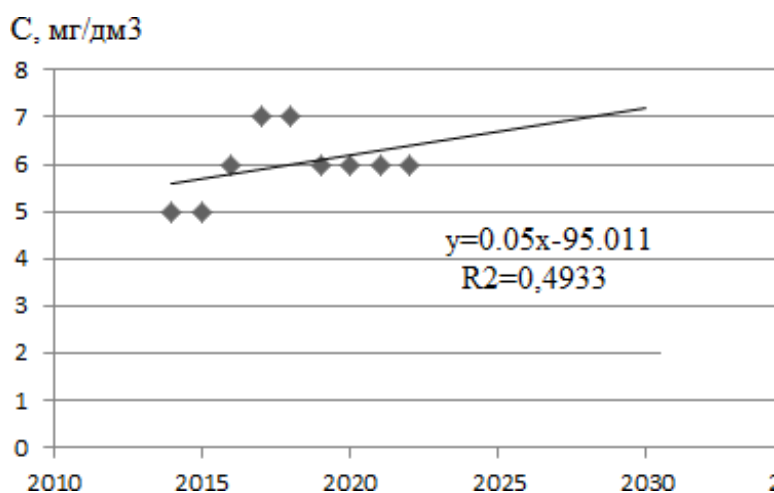


Рисунок 8 – Тренды изменения значений концентрации фенола в водах Куйбышевского водохранилища (г. Казань). Линейная модель прогнозирования.

На основе проведенных расчетов видно, что модель линейной регрессии достаточно полно описывает существующую тенденцию изменения рассматриваемых показателей, поскольку  $R \geq 0,7$  (согласно шкале Чеддока), что характеризует сильную связь между показателями.

Таблица 7. Прогнозирование изменений значений среднегодовых концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища до 2030 г. (Казань)

Наименование модели	Корреляция	Средняя ошибка, мг/дм <sup>3</sup>	Максимальная ошибка, мг/дм <sup>3</sup>	Минимальная ошибка, мг/дм <sup>3</sup>	Средняя ошибка аппроксимации А, %
Линейная	$y = 0,05x - 95,011$ $R^2 = 0,4933$ $R = 0,7021$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$0,80 \cdot 10^{-4}$	8,97
Экспоненциальная	$y = e^{-17,5785 + 0,0096x}$ $R^2 = 0,0238$ $R = 0,1543$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	9,80
Полиномиальная	$y = -0,0855x^2 + 345,12x - 348269$ $R^2 = 0,4912$ $R = 0,7008$	$0,69 \cdot 10^{-4}$	$0,39 \cdot 10^{-4}$	$0,30 \cdot 10^{-4}$	8,87
Логарифмическая	$y = 202 \ln x - 1531,2$ $R^2 = 0,1503$ $R = 0,3873$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$0,59 \cdot 10^{-4}$	$0,91 \cdot 10^{-4}$	15,20

На основе полученных значений была выбрана линейная модель прогнозирования. Результаты прогнозирования изменения содержания фенола в водах Куйбышевского водохранилища показаны в таблице 8.

Таблица 8 – Прогнозирование изменений значений среднегодовых концентраций фенола в водах Куйбышевского водохранилища до 2030 г.

Наименование модели	Уравнение регрессии	Прогноз по уравнению, мг/дм <sup>3</sup>		
		2025	2028	2030
Линейная	$y = 0,05x - 95,011$	$6,23 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Основные результаты работы и выводы заключаются в следующем:

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

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

3. Для сорбционного материала, полученного на основе полиоксиэтилен бис арсената, установлена линейная зависимость логарифма относительных удерживаемых объемов от их дипольных моментов и показателей преломления с отклонением от приведенной картины для орто-хлорфенола и орто-крезола в область более низких значений этих величин, что обусловлено проявлением орто-эффекта заместителей в ароматическом кольце. Показано, что интенсивность различий в величинах логарифма времени удерживания для показателей преломления является более существенной ( $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,51$  – орто-хлорфенол,  $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,18$  – орто-крезол), чем в случае дипольных моментов ( $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,30$  – орто-хлорфенол,  $\Delta \lg V_{\text{отн}} = 0,10$  – орто-крезол). Для неполярного сорбента, широко используемого в газовой хроматографии силоксанового каучука SE-30 отклонения от линейной зависимости, не наблюдается.

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

5. Для определения качества вод Куйбышевского водохранилища была рассчитана кратность превышения норм ПДК для фенола и его производных. Установлено превышение норм ПДК<sub>рх</sub> для орто-, мета- и пара-хлорфенолов в воде Куйбышевского водохранилища. Анализ токсичности воды показал, что по острому и хроническому токсическому воздействию вода не оказывает заметного влияния на тест-объекты.

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

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



## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных ВАК, Web of Science и Scopus*

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

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

3. Танеева А.В., Дмитриева (Юсупова) А.В., Новиков В.Ф., Ильин В.К. Газохроматографическое определение фенолов в поверхностных водах с использованием полиоксиэтилен бис арсената // Аналитика и контроль. 2020. Т.24. №4. С.305-314. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.001

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

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

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

### *Статьи в рецензируемых научных изданиях РИНЦ:*

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

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

9. **Дмитриева (Юсупова) А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф., Ильин В.К. Определение фенолов в поверхностных водах бассейна реки Волга // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире / Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. Казань, 2021. С.1315–1320.
10. **Дмитриева А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Газо-хроматографический метод контроля иловых отложений бассейна реки Волга на содержание фенолов. Сб. II Международной научно-технической конференции “SMART ENERGY SYSTEMS. Казань. 2021” (SES-2021)
11. Танеева А.В., Снигирева Ю.В., **Дмитриева (Юсупова) А.В.**, Хизбуллин Р.Н., Новиков В.Ф. Сравнительная характеристика адсорбентов для жидкостной колоночной хроматографии // Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Энергетика транспорта. Актуальные проблемы и задачи». Ростов н/Д, 2020. С. 95-98.
12. **Дмитриева (Юсупова) А.В.**, Трофанчук В.М., Танеева А.В., Новиков В.Ф. Пробоподготовка отработанного трансформаторного масла // III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 2019. С. 216.
13. Нгуен З.Х., Ву Н.З., **Дмитриева (Юсупова) А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Оценка надежности трансформаторного оборудования по результатам хроматографических методов анализа // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы-2019 (МНТК «ИМТОМ»-2019») / Материалы X Международной научно-технической конференции. Казань, 2019. С. 448-451.
14. Ву Н.З., Нгуен З.Х., **Дмитриева (Юсупова) А.В.**, Танеева А.В., Новиков В.Ф. Проблемы диагностики маслonaполненного электрооборудования хроматографическими методами // Материалы X Международной научно-технической конференции. Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы-2019 (МНТК «ИМТОМ»-2019»). Казань, 2019. С. 369-372.

Подписано в печать 26.09.2024.

Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Печать цифровая.

Усл. печ. 1,05 л. Печ. 1,13 л. Тираж 100 экз. Заказ № 191

420111, Казань, Дзержинского, 9/1. Тел. сот.:8-9172-64-84-83

Отпечатано с готового оригинал-макета

в редакционно-издательском центре «Школа».

E-mail: ric-school@yandex.ru

---