

На правах рукописи

**Кузиванов Иван Михайлович**

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МЕТИЛЗАМЕЩЁННЫХ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ В ВИДЕ ИХ  
ЙОДПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.02 – аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Сыктывкар – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Сыктывкарский Государственный Университет» и на базе экоаналитической лаборатории Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Зенкевич Игорь Георгиевич**

**Официальные оппоненты:**

**Крылов Анатолий Иванович**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева, руководитель лаборатории исследований в области анализа объектов окружающей среды ФГУП «ВНИИМ имени Д.И. Менделеева», г. Санкт-Петербург

**Васильева Ирина Александровна**, кандидат химических наук, Начальник лаборатории хроматографических методов анализа ЗАО «Центр исследования воды», г. Санкт-Петербург

**Ведущая организация:**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный университет»**

Защита состоится «11» декабря 2014 г. в 15.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций на базе Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9. Автореферат и диссертация размещены на сайте [www.spbu.ru](http://www.spbu.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 212.232.37

/Панчук В.В./

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Фенол и его производные – широко распространенные высокотоксичные органические соединения, загрязняющие различные водные объекты. Высокая реакционная способность метилфенолов и уникальность физико-химических свойств (ингибирующее действие, антисептическая активность и др.) создают благоприятные условия для их разностороннего промышленного применения. Строгого аналитического контроля требуют сточные воды предприятий органического синтеза, а также деревообрабатывающей и фармацевтической промышленности, где фенольные соединения применяются в качестве основных или промежуточных продуктов. В естественных условиях метилфенолы образуются при деструкции органического вещества почвы, лигнина и некоторых пестицидов.

При определении метилфенолов в водных средах необходима высокая селективность и чувствительность обнаружения, поскольку значения предельно-допустимых концентраций (ПДК) даже изомерных метилфенолов сильно различаются и составляют доли мг/дм<sup>3</sup>: 2-метилфенол – 0.003, 3- и 4-метилфенолы – 0.004, 2,4- и 2,6-диметилфенолы – 0.25, 3,5-диметилфенол – 0.01. Применяемые в настоящее время фотометрические способы определения фенольных соединений малоприспособлены для этого из-за низкой чувствительности и неселективности. Данная задача может быть решена только при использовании хроматографических методов с высокочувствительным детектированием. Большинство существующих методик хроматографического определения метилфенолов ориентированы на применение сложных и дорогостоящих методов в основе которых – твердофазная микроэкстракция в сочетании с хромато-масс-спектрометрией. С другой стороны, большинство лабораторий располагают газохроматографическим оборудованием для анализа галогенсодержащих пестицидов. В этой связи актуальна разработка новых способов определения метилфенолов, адаптированных к реальному уровню оборудования лабораторий.

Цель исследования – разработка новых способов химической модификации, экстракционного концентрирования и определения метилфенолов в водных средах на уровне предельно допустимых и более низких концентраций.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

– предложить новый алгоритм химической модификации метилфенолов, основанный на более эффективном использовании их реакционной способности, а именно: введение на первой стадии атомов йода в ароматическое ядро метилфенолов (реакция электрофильного замещения)

с последующим ацилированием полученных йодпроизводных (вторая стадия) в органическом экстракте;

–разработать ряд йодирующих систем, позволяющих снижать окислительную активность молекулярного йода, с целью получения йодпроизводных метилфенолов с выходами близкими к количественному;

–применить микрожидкостный вариант экстракции (фазовое соотношение  $r = 1000-2000$ ) для концентрирования йодпроизводных метилфенолов;

–разработать способ идентификации метилфенолов в водных средах, основанный на различии хроматографических характеристик получаемых дериватов метилфенолов;

–разработать способы селективного определения моно-, ди- и триметилзамещенных фенолов в различных водных объектах с пределами обнаружения  $0.005-0.01$  мкг/дм<sup>3</sup>, что в 10-100 раз ниже значений предельно-допустимых концентраций (ПДК), установленных для этих соединений.

Научная новизна: Предложен новый подход к химической модификации метилфенолов, предполагающий значительное снижение их гидрофильности за счет получения йодпроизводных непосредственно в водной фазе. Это позволяет провести их эффективное экстракционное концентрирование, дополнительную дериватизацию в экстракте и высокочувствительное определение с галогенселективным детектором электронного захвата. Для каждого исследованного соединения получено по 7 новых аналитических форм (продукт йодирования и его трифторацетат-, пентафторпропионат-, гептафторбутират-, пентафторбензоат-, триметилсилил- и трет-бутилдиметилсилил производные), впервые установлены их хроматографические характеристики. При экстракции йодпроизводных метилфенолов применены высокие соотношения объемов водной и органической фаз. Впервые рассчитаны коэффициенты распределения метилфенолов и их йодпроизводных в трех экстракционных системах.

Практическая значимость: На основе проведенных исследований разработана методика количественного химического анализа: «Вода питьевая, природная, сточная, атмосферные осадки и снежный покров. Методика измерений массовой концентрации метилфенолов методом капиллярной газовой хроматографии» (Центр метрологии и сертификации «Сертимет» УрО РАН, № 88-17641-035-2014).

Разработанные способы определения метилфенолов в водных средах применены для анализа природных, питьевых и артезианских вод различных районов Республики Коми и внедрены в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

Материалы диссертации использованы при разработке методических рекомендаций к практикуму и чтении лекций по дисциплинам «Хроматография» и «Инструментальные методы анализа» на кафедре химии Института естественных наук ФГБОУ ВПО «Сыктывкарский госу-

дарственный университет».

Положения, представляемые к защите:

–новый алгоритм химической модификации метилфенолов при определении их в водных средах методом газовой хроматографии;

–новые йодирующие системы для получения йодпроизводных метилфенолов в водных средах;

–новый способ идентификации метилзамещенных фенолов в водных средах;

–газохроматографические способы определения метилфенолов в водных средах с двухстадийной химической модификацией.

Апробация диссертации: Основные результаты изложены в 4 статьях (2 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК), 1 изобретении, тезисах 7 докладов, сделанных на XVIII Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии и экологии» (Сыктывкар, 2011), IV Международной молодежной научной конференции «ЭКОЛОГИЯ-2011» (Архангельск, 2011), VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» (Архангельск, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), VI Всероссийской конференции по химии «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012), II Всероссийской молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (Сыктывкар, 2013), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Бизнес. Наука. Экология родного края: проблемы и пути их решения» (Киров, 2013).

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложения. Работа изложена на 124 страницах, содержит 44 рисунка и 27 таблиц. Список литературы включает 131 наименование, в том числе 62 на иностранных языках. В приложении приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа йодпроизводных метилфенолов и их трифторацетатов, а также методика приготовления аттестованных смесей метилфенолов.

## **ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

Охарактеризованы физико-химические свойства метилфенолов, основные направления их промышленного применения и пути поступления этих веществ в объекты окружающей среды. Показано, что для определения метилфенолов в водных средах необходимо применять се-

лективные хроматографические методы из-за высокой токсичности и значительных различий ПДК этих соединений (от 3 до 250 мкг/дм<sup>3</sup>).

Рассмотрены основные стадии аналитического цикла определения фенольных соединений методом хроматографии, важнейшие из которых – экстракционное концентрирование и получение производных по гидроксильной группе.

Для концентрирования фенола и его различных замещенных традиционно применяют жидкостную и твердофазную экстракцию. В последнее десятилетие активно развивается твердофазная (SPME) и жидкостная (LPME) микроэкстракция, отражающие стремление повысить эффективность концентрирования за счет увеличения фазового соотношения.

Основные цели получения производных метилфенолов по ОН-группе – снижение полярности и повышение селективности их определения, для чего традиционно применяют реакции алкилирования, ацилирования и силилирования. Показано, что сочетание современных методов концентрирования и дериватизации позволяет достигать высокой чувствительности определения метилфенолов (0.01-0.05 мкг/дм<sup>3</sup>), но требует применения специального оборудования, введения высаливателей, высоких температур, длительного времени экстракции и дериватизации. Отмечена перспективность использования реакции галогенирования метилфенолов (электрофильное замещение) для их определения в водных средах и практическое отсутствие исследований в этом направлении.

## **ГЛАВА 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

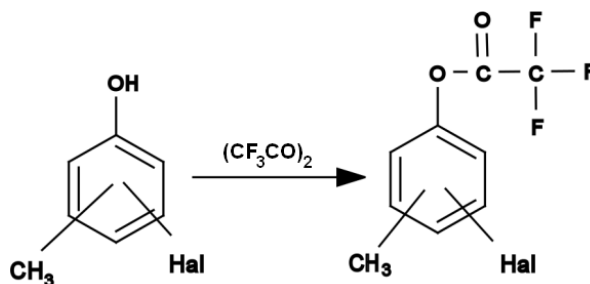
Представлены сведения об использованных приборах, вспомогательном оборудовании, стандартных веществах и реагентах. Описаны методики определения газохроматографических индексов удерживания и коэффициентов распределения галогенпроизводных метилфенолов. Большое внимание уделено оптимизации условий газохроматографических измерений. Определены оптимальные температуры испарителя и детектора хроматографа, скорость газоносителя, деление его потока и расход вспомогательного газа.

## **ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТИЛФЕНОЛОВ**

Высокая токсичность метилфенолов требует их селективного определения в водных средах на уровне микроконцентраций. Эта задача решается только хроматографическими методами, однако, прямые газохроматографические определения непосредственно метилфенолов малочувствительны и не превышают 10 мкг/дм<sup>3</sup>. Основная причина такой неудовлетворительной



3. Химическая модификация галогенпроизводных метилфенолов по ОН-группе теперь проводится в органическом экстракте, где исключен гидролиз и предоставляются самые широкие возможности для выбора модифицирующего реагента.



4. Введение в молекулы метилфенолов атомов галогенов в сочетании с галогенселективным детектором электронного захвата (ДЭЗ) обеспечивает высокочувствительное газохроматографическое определение. Причем, чувствительность ДЭЗ к одностипным галогенсодержащим соединениям также не одинакова и возрастает с увеличением атомного радиуса галогена (табл. 2.).

Таблица 2 - Относительная чувствительность ДЭЗ к одностипным галогенсодержащим соединениям

Соединение	Коэффициент электронного захвата
R-F	<1
R-Cl	1
R-Br	300
R-I	90000

В качестве реагента для получения галогенсодержащих производных метилфенолов впервые предлагается использовать молекулярный йод.

*Йодпроизводные метилфенолов.* Для проведения химической модификации следовых количеств органических соединений традиционно применяют большие молярные избытки модифицирующих агентов, что связано с отсутствием предварительной информации о качественном и количественном составе анализируемых объектов и необходимостью поддержания высокой скорости реакции дериватизации. При йодировании метилфенолов в водном растворе (1-10 мкг/дм<sup>3</sup>) создавали концентрацию йода 0.0005 моль/дм<sup>3</sup>, что составляет ~10<sup>3</sup>-кратный избыток от расчетного стехиометрического соотношения. Однако проведение йодирования в этих условиях не дает положительного результата – йодпроизводные ди- и триметилфенолов здесь не образуются, а выход йодзамещенных монометилфенолов составляет всего 10-15 %.

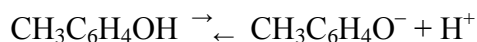
Это объясняется тем, что наряду с йодированием метилфенолов протекают процессы



окисления образовавшихся йодпроизводных, поскольку окислительно-восстановительный потенциал молекулярного йода в водных растворах достигает значений 0.4-0.5 В. Малоэффективное йодирование связано и с заметной обратимостью реакции йодирования в диапазоне значений pH 1-7:

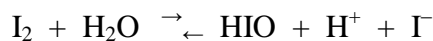


Для повышения выхода продуктов йодирования необходима щелочная среда. Кроме того, смещение в щелочную область сопровождается переходом анализируемых соединений в фенолят-анионы ( $pK_a \sim 10$ ):



Наличие отрицательного заряда у фенолят-анионов еще больше увеличивает электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях ароматического ядра, что ведет к повышению их активности в реакциях электрофильного замещения.

Проведение йодирования в щелочной среде негативно сказывается только на концентрации молекулярного йода – за счет усиления гидролиза происходит резкое снижение его концентрации:



Таким образом, высокая окислительная активность молекулярного йода не позволяет получать йодпроизводные метилфенолов в кислой и нейтральных водных средах. С другой стороны, сильнощелочная область с  $pH > 12$  тоже не пригодна для йодирования из-за недостаточной концентрации йода. В связи с этим, йодирование метилфенолов необходимо проводить слабощелочной области, в системах, которые должны удовлетворять следующим условиям:

- для поддержания постоянного значения pH обладать буферным действием;
- для повышения устойчивости получаемых йодпроизводных метилфенолов характеризоваться пониженным значением окислительно-восстановительного потенциала ( $< 0.4$  В);
- для поддержания постоянной концентрации йода в растворе, он должен участвовать в обратимых химических реакциях.

Данным условиям отвечают следующие системы:

1. Водные растворы солей слабых кислот.
2. Водные растворы аммиака.
3. Щелочные буферные растворы.

Из изученных систем, наиболее эффективно йодирование метилфенолов происходит в условиях щелочного буферного раствора с pH 9.5-10, где в качестве основного компонента вы-

стует  $\beta$ -аланин. В этих системах, выход йодпроизводных, близкий к количественному, для всех исследованных метилфенолов, достигается при йодировании в течение 2-3 мин.

*Газохроматографические характеристики йодпроизводных метилфенолов.* Для сравнения газохроматографических свойств метилфенолов и их йодпроизводных использовали логарифмические индексы удерживания (ИУ) и относительные молярные отклики ДЭЗ:

$$RMR_{ph} = \frac{MR_i}{MR_{ph}},$$

где  $MR_i$  и  $MR_{ph}$  – молярные отклики детектора электронного захвата на  $i$ -тое соединение и фенол соответственно.

Метильные группы не проявляют сродства к электрону и поэтому не входят в число заместителей увеличивающих отклик детектора электронного захвата. Все определяемые метилфенолы в своей исходной форме характеризуются близкими значениями  $RMR_{ph}$  (табл. 3). Введение атомов йода в молекулы метилфенолов приводит к значительному увеличению их  $RMR_{ph}$  – в 100-800 раз. Хотя величины молярных откликов йодпроизводных зависят от числа атомов йода в молекуле, их крайние значения различаются менее чем на порядок. Это принципиально важно, поскольку при сравнимых концентрациях метилфенолов в анализируемой пробе, позволяет одновременно определять все вещества с применением ДЭЗ в условиях одного аналитического цикла (рис. 1).

Введение атомов йода в метилфенолы закономерно увеличивает массу молекул и их ИУ (табл. 3). Присутствие тяжелых заместителей усиливает и различие физико-химических свойств йодпроизводных ( $\Delta ИУ_{\min-\max} = 930$ ) по сравнению с исходными метилфенолами ( $\Delta ИУ_{\min-\max} = 250$ ), что значительно повышает селективность их разделения. Так, две пары изомеров, 3- и 4-метилфенолы и 2,4- и 2,5-диметилфенолы, на применяемой неподвижной жидкой фазе (полидиметилсиликон) неразделимы –  $\Delta ИУ$  равна 2 и 1, соответственно (табл. 3). При определении в виде йодпроизводных, они элюируются из колонки отдельными пиками, поскольку разница в индексах удерживания уже составляет  $\Delta ИУ = 442$  и 418, соответственно. Следует отметить, что и для всех остальных йодпроизводных  $\Delta ИУ > 15$  и для их полного разделения не требуется тщательной оптимизации хроматографических условий.

*Производные йодированных метилфенолов по ОН-группе.* Реакционноспособная гидроксильная группа метилфенолов, которая не была затронута на первой стадии химической моди-

фикации, может быть использована для дальнейшего улучшения аналитических свойств полученных йодпроизводных.

Основные недостатки йодпроизводных метилфенолов – это низкая летучесть из-за наличия тяжелых заместителей (атомы йода) и типичная для фенолов асимметричная форма хроматографических пиков с размытым задним фронтом. Дезактивация гидроксильной группы позволяет снизить полярность соединений и значительно улучшить их хроматографические свойства – повысить летучесть и симметрию пиков.

Для проведения дериватизации йодпроизводных метилфенолов по ОН-группе нами были выбраны наиболее доступные ацилирующие и силилирующие агенты: трифторуксусный ангидрид (ТФАА), пентафторвалериановый ангидрид (PFPA), гептафтормасляный ангидрид (HFBA), N, O-бис-(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA), N-трет-бутилдиметилсилил-N-метилтрифторацетамид (MTBSTFA).

В качестве оптимального реагента для получения производных по гидроксильной группе йодированных метилфенолов выбран трифторуксусный ангидрид. По сравнению с другими реагентами, применение ТФАА позволяет:

- получать узкие и симметричные пики производных (рис. 1);
- существенно повысить летучесть йодпроизводных метилфенолов (табл. 3);
- обеспечить полное разделение всех определяемых метилфенолов (рис. 1);
- дополнительно увеличить в 1.1-5.9 раза чувствительность определения йодированных метилфенолов (табл. 3).

Таблица 3 - Газохроматографические характеристики метилфенолов и их производных

Соединение	$RMR_{ph}$	ИУ
фенол	1.0	962
2-метилфенол	4.1	1034
3-метилфенол	4.5	1057
4-метилфенол	5.1	1055
2,3-диметилфенол	2.3	1153
2,4-диметилфенол	4.3	1126
2,5-диметилфенол	3.4	1127
2,6-диметилфенол	3.1	1080
3,4-диметилфенол	2.4	1169
3,5-диметилфенол	2.9	1147
2,3,5-триметилфенол	2.2	1247
2,3,6-триметилфенол	2.6	1201
3,4,5-триметилфенол	3.4	1288

Продолжение таблицы 3

<i>Йодпроизводные метилфенолов</i>		
4,6-дийод-2-метилфенол	2340(↑570)*	1627(↑1.6)
2,4,6-трийод-3-метилфенол	940(↑210)	2108(↑2.0)
2,6-дийод-4-метилфенол	1860(↑360)	1666(↑1.6)
4,6-дийод-2,3-диметилфенол	1770(↑770)	1782(↑1.6)
6-йод-2,4-диметилфенол	1010(↑230)	1341(↑1.2)
4,6-дийод-2,5-диметилфенол	1640(↑480)	1758(↑1.6)
4-йод-2,6-диметилфенол	310(↑100)	1473(↑1.4)
2,6-дийод-3,4-диметилфенол	1450(↑600)	1830(↑1.6)
2,4,6-трийод-3,5-диметилфенол	650(↑220)	2270(↑2.0)
4,6-дийод-2,3,5-триметилфенол	1280(↑580)	1925(↑1.5)
4-йод-2,3,6-триметилфенол	310(↑120)	1612(↑1.3)
2,6-дийод-3,4,5-триметилфенол	1000(↑300)	2005(↑1.6)
<i>Трифторацетаты йодпроизводных метилфенолов</i>		
4,6-дийод-2-метилфенилтрифторацетат	2760 (↑ 1.2)**	1575 (↓ 1.75)
2,4,6-трийод-3-метилфенилтрифторацетат	2860 (↑ 3.1)	1979(↓ 1.45)
2,6-дийод-4-метилфенилтрифторацетат	1780 (↑ 0.9)	1593 (↓ 1.12)
4,6-дийод-2,3-диметилфенилтрифторацетат	2300 (↑ 1.3)	1729 (↓ 1.33)
6-йод-2,4-диметилфенилтрифторацетат	1140 (↑ 1.1)	1339 (↑ 1.17)
4,6-дийод-2,5-диметилфенилтрифторацетат	2580 (↑ 1.6)	1702 (↓ 1.52)
4-йод-2,6-диметилфенилтрифторацетат	1830 (↑ 6.0)	1331 (↓ 1.37)
2,6-дийод-3,4-диметилфенилтрифторацетат	1900 (↑ 1.3)	1751 (↓ 1.09)
2,4,6-трийод-3,5-диметилфенилтрифторацетат	3300 (↑ 5.1)	2137 (↓ 1.54)
4,6-дийод-2,3,5-триметилфенилтрифторацетат	2150 (↑ 1.7)	1868 (↓ 1.15)
4-йод-2,3,6-триметилфенилтрифторацетат	1070 (↑ 3.5)	1465 (↑ 1.36)
2,6-дийод-3,4,5-триметилфенилтрифторацетат	1650 (↑ 1.6)	1922 (↑ 1.16)

\* – в скобках указано изменения величин по сравнению с метилфенолами

\*\* – в скобках указано изменение величин по сравнению с йодированными метилфенолами

↑ – увеличение, ↓ – уменьшение

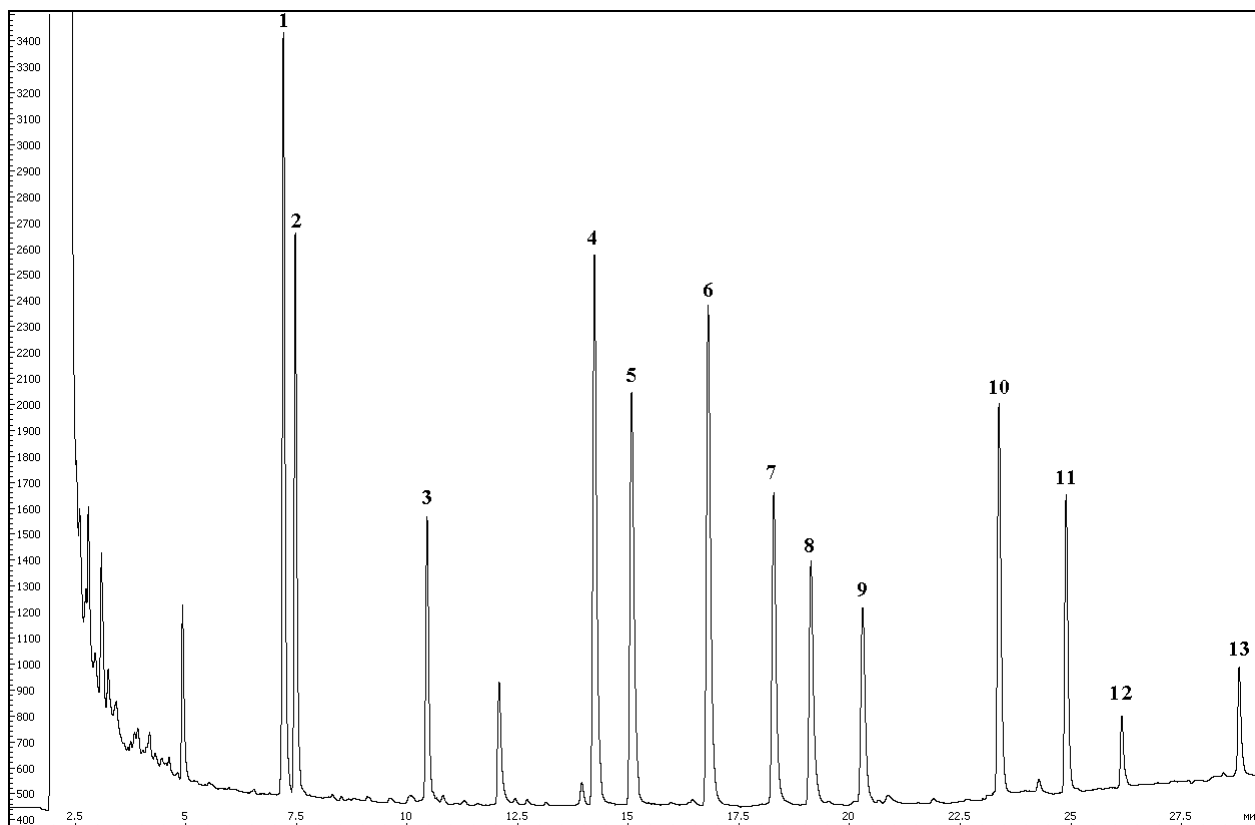


Рисунок 1- Хроматограмма толуольного раствора трифторацетатов йодпроизводных метилфенолов ( $\rho_0 = 0.1-1 \text{ мкг/дм}^3$ ): 4-йод-2,6-диметилфенол (1), 6-йод-2,4-диметилфенол (2), 4-йод-2,3,6-триметилфенол (3), 4,6-дйод-2-метилфенол (4), 2,6-дйод-4-метилфенол (5), внутренний стандарт – 4,6-дибром-1,2-диметоксибензол (6), 4,6-дйод-2,5-диметилфенол (7), 4,6-дйод-2,3-диметилфенол (8), 2,6-дйод-3,4-диметилфенол (9), 4,6-дйод-2,3,5-триметилфенол (10), 2,6-дйод-3,4,5-триметилфенол (11), 2,4,6-трийод-3-метилфенол (12), 2,4,6-трийод-3,5-диметилфенол (13)

Трифторацетаты йодпроизводных метилфенолов образуются с выходом, близким к количественному, при ацилировании в среде толуола  $10^3$ -кратным избытком трифторуксусного ангидрида (*kat*: пиридин) при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 мин.

Исследование устойчивости получаемых производных показало, что потери трифторацетатов в экстракте при  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  составляют менее 0.5 % за 24 часа, через 72 часа их содержание уменьшается на ~5 %. Йодпроизводные метилфенолов при хранении в среде толуола ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) проявляют бóльшую устойчивость – в течение трех суток их содержание уменьшается менее, чем на 0.5 %.

## ГЛАВА 3. ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЙОДПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛФЕНОЛОВ

Важнейшая задача при оптимизации условий концентрирования состоит в поиске экстракционной системы, в которой коэффициенты распределения определяемых соединений имеют максимально высокие значения. При анализе экстракта методом газовой хроматографии круг возможных экстрагентов ограничивается нижней границей программирования температуры колонки, а применение ДЭЗ исключает галогенсодержащие экстрагенты. Многие алифатические спирты и эфиры, вследствие их высокой гидрофильности, малопригодны для экстракции из водных сред, не подходят они и для дериватизации фенолов (силилирование, ацилирование, алкилирование), требующей апротонных инертных сред. Поэтому в качестве экстрагентов фенольных соединений наиболее подходят представители алифатических (гексан) и ароматических углеводородов (толуол), экстракционные свойства которых были подробно изучены.

*Закономерности экстракции метилфенолов и их йодпроизводных.* В связи с отсутствием сведений о коэффициентах распределения многих метилзамещенных фенолов, недостающие значения  $D$  для экстракционных систем с гексаном и толуолом были рассчитаны экспериментально (табл. 4). Коэффициенты распределения для йодпроизводных метилфенолов в указанных экстракционных системах установлены нами впервые.

Перевод метилфенолов в соответствующие йодпроизводные значительно изменяет их экстракционные характеристики. Как и следовало ожидать, введение атомов йода, оказывающих гидрофобное действие, приводит к увеличению коэффициентов распределения йодпроизводных в обеих экстракционных системах на один-три порядка. Кроме значительного роста происходит и выравнивание значений коэффициентов распределения йодпроизводных по сравнению с исходными метилфенолами, что позволяет с одинаковой эффективностью концентрировать все определяемые вещества, особенно в системе с толуолом. Так, даже при высоком фазовом соотношении  $r = 500$  обеспечивается эффективное концентрирование – степень извлечения йодпроизводных метилфенолов достигает 70-90 % (табл. 4). Экстракционное концентрирование непосредственно метилфенолов сильно осложнено зависимостью их  $D$  от числа  $\text{CH}_3$ -групп в молекуле. В аналогичных условиях проведения экстракции, степень извлечения метилфенолов очень мала и составляет от 1 до 45 % (табл. 4).

*Исследование аддитивности  $\lg D$  метилфенолов и их йодпроизводных.* Для исследования аддитивности величин  $\lg D$  метил- и йодфенолов предложены уравнения:

$$\lg D_{\text{MethPh}} = n \lg D_{\text{Meth}} + \lg D_{\text{Ph}}$$

$$\lg D_{\text{IPh}} = n \lg D_{\text{I}} + \lg D_{\text{Ph}}$$

где  $D_{\text{MethPh}}$ ,  $\lg D_{\text{IPh}}$  и  $D_{\text{Ph}}$  – коэффициенты распределения метилфенола, йодфенола и фенола в данной экстракционной системе;  $D_{\text{Meth}}$  и  $\lg D_{\text{IPh}}$  – вклад  $\text{CH}_3$ -группы и атома йода в величину  $D_{\text{MethPh}}$  и  $\lg D_{\text{IPh}}$  соответственно;  $n$  – число этих заместителей в молекуле.

Таблица 4 - Коэффициенты распределения и степень извлечения метилфенолов и их йодзамещенных в системах органический растворитель–вода

Соединение	Гексан		Толуол	
	$D$	R,% ( $r=500$ )	$D$	R,% ( $r=500$ )
2-метилфенол	1.3	0.3	11.8	2.3
3-метилфенол	1.1	0.2	9	1.8
4-метилфенол	0.6	0.1	7.1	1.4
2,3-диметилфенол	3.8	0.8	35.7	6.7
2,4-диметилфенол	5.4	1.1	36.6	6.8
2,5-диметилфенол	4.8	1.0	40.1	7.4
2,6-диметилфенол	10.6	2.1	82.4	14.1
3,4-диметилфенол	2.0	0.4	21.8	4.2
3,5-диметилфенол	4.8	1.0	37	6.9
2,3,5-триметилфенол	16.0	3.1	133.2	21.0
2,3,6-триметилфенол	56.7	10.2	368.5	42.4
3,4,5-триметилфенол	6.0	1.2	62.2	11.1
<i>Йодпроизводные метилфенолов</i>				
4,6-дйод-2-метилфенол	1362 ( $\uparrow 1048$ )*	73	4047 ( $\uparrow 343$ )	89
2,4,6-трийод-3-метилфенол	3690 ( $\uparrow 3355$ )	88	6064 ( $\uparrow 674$ )	92
2,6-дйод-4-метилфенол	1667 ( $\uparrow 2778$ )	77	4503 ( $\uparrow 634$ )	90
4,6-дйод-2,3-диметилфенол	1978 ( $\uparrow 521$ )	80	5418 ( $\uparrow 152$ )	92
6-йод-2,4-диметилфенол	936 ( $\uparrow 173$ )	65	2191 ( $\uparrow 60$ )	81
4,6-дйод-2,5-диметилфенол	2211 ( $\uparrow 461$ )	82	5502 ( $\uparrow 137$ )	92
4-йод-2,6-диметилфенол	148 ( $\uparrow 14$ )	23	1126 ( $\uparrow 14$ )	69
2,6-дйод-3,4-диметилфенол	2463 ( $\uparrow 1232$ )	83	5912 ( $\uparrow 271$ )	92
2,4,6-трийод-3,5-диметилфенол	3989 ( $\uparrow 831$ )	89	6814 ( $\uparrow 184$ )	93
4,6-дйод-2,3,5-триметилфенол	2742 ( $\uparrow 171$ )	85	5259 ( $\uparrow 39$ )	91
4-йод-2,3,6-триметилфенол	762 ( $\uparrow 13$ )	60	1952 ( $\uparrow 5$ )	80
2,6-дйод-3,4,5-триметилфенол	3330 ( $\uparrow 555$ )	87	5786 ( $\uparrow 93$ )	92

\* - в скобках указана кратность увеличения коэффициентов распределения йодпроизводных метилфенолов по сравнению с исходными веществами

Показано, что при экстракции гексаном lg D как для метил-, так и для йодфенолов представляют собой аддитивные величины в рядах:

*фенол – метилфенол – диметилфенол – триметилфенол,  
фенол – монойодфенол – дийодфенол – трийодфенол*

Для каждого ряда веществ получено несколько корреляционных зависимостей, учитывающих влияние «орто-эффекта» на величины lg D. Полученные корреляционные уравнения могут быть применены для оценки D различно замещенных метил- и йодсодержащих фенолов.

*Микрожидкостная экстракция йодпроизводных метилфенолов.* Традиционно экстракционное концентрирование выполняется при фазовом соотношении  $r = 20-100$  с последующим концентрированием аналитов путем упаривания экстракта (отгонки экстрагента). Такая операция сопровождается искажением качественного и количественного состава анализируемой пробы вследствие потерь определяемых веществ и концентрирования примесей, содержащихся в экстрагенте. Тенденция последних лет – активное развитие микроэкстракционных вариантов (SPME, LPME), предполагающих применение высоких фазовых соотношений ( $r > 1000$ ). Преимущества микроэкстракции состоят в значительном сокращении расхода экстрагентов и максимально полном использовании экстракта в хроматографическом анализе.

Для количественной оценки эффективности экстракционного концентрирования применяется коэффициент концентрирования (K), который характеризует кратность возрастания концентрации вещества в экстракте относительно его исходной концентрации в водной фазе:

$$K = \frac{C_{m(орг)}}{C_{m(исх)}}$$

Применение микрожидкостной экстракции для концентрирования гидрофильных веществ с  $D < 50$  малоэффективно, поскольку при увеличении фазовых соотношений ( $r > 200$ ) их коэффициенты концентрирования практически не изменяются (рис. 2, зависимости 1 и 2). Однако, при увеличении значений D распределяемых соединений, коэффициенты концентрирования в этом интервале уже начинают заметно расти (рис. 2, зависимости 3-4), а для веществ с  $D > 2000$  возрастают практически прямо пропорционально фазовому соотношению  $r$  (рис. 2, зависимость 5).



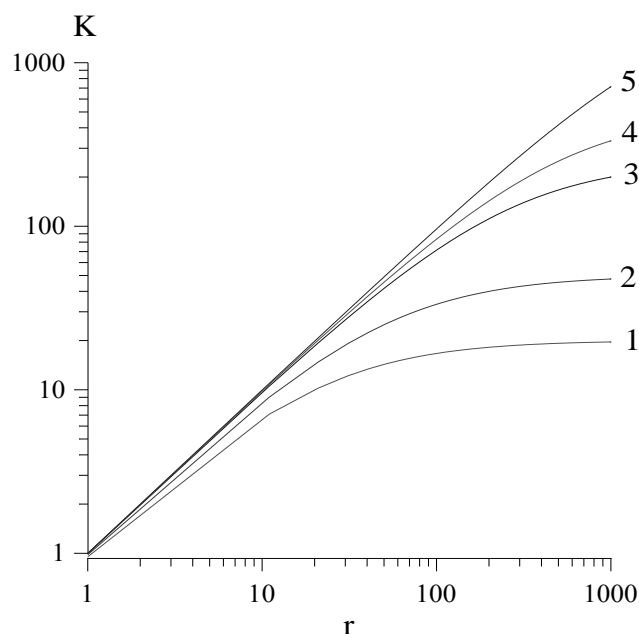


Рисунок 2 - Зависимость степени концентрирования ( $K$ ) от фазового отношения ( $r$ ) для веществ с различными  $D$ : 20 (1), 50 (2), 250 (3), 500 (4), 2500 (5).

Коэффициенты распределения метилфенолов в системе «толуол-вода» характеризуются значениями в диапазоне 1000-7000 (табл. 4), что позволяет включить в аналитический цикл их определения микрожидкостную экстракцию при  $r = 1000$ . Применение более высоких фазовых соотношений вызывает трудности при отборе экстракта и значительно увеличивает время установления равновесных концентраций распределяемых соединений.

#### ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛФЕНОЛОВ МЕТОДОМ ГХ-ДЭЗ

*Оценка эффективности химической модификации метилфенолов.* Введение атомов йода в молекулы метилфенолов повышает как чувствительность ДЭЗ к производным (табл. 3), так и степень извлечения их в экстракт при концентрировании (табл. 4). Поэтому, для оценки эффективности химической модификации метилфенолов, нами предлагается обобщенный параметр  $K_{XM}$ , учитывающий как увеличение коэффициентов распределения, так и относительных мольных откликов ДЭЗ, происходящее при модификации метилфенолов:

$$K_{XM} = \frac{RMR_{ph}^* R^*}{RMR_{ph} R}$$

где  $RMR_{ph}$  и  $RMR_{ph}^*$  – относительные мольные отклики метилфенола и его йодпроизводного (трифторацетата йодпроизводного); R и R\* – степень извлечения в экстракт метилфенола и его йодпроизводного.

Параметр  $K_{xm}$  характеризует кратность снижения пределов обнаружения соответствующего метилфенола при определении его в виде йодпроизводного (трифторацетата йодпроизводного). В таблице 5 приведены значения  $K_{xm}$  для экстракционной системы «толуол-вода» и фазового отношения  $\gamma = 1000$ .

По сравнению с немодифицированными формами чувствительность определения монометилфенолов в виде трифторацетатов йодпроизводных возрастает более, чем на четыре порядка, ди- и триметилфенолов – на три порядка.

Таблица 5 - Эффективность химической модификации метилфенолов

Соединение	$K_{xm}$ (I)	$K_{xm}$ (I-TFAA)
2-метилфенол	136	160
3-метилфенол	69	211
4-метилфенол	145	139
2,3-диметилфенол	66	86
2,4-диметилфенол	16	18
2,5-диметилфенол	36	57
2,6-диметилфенол	2	14
3,4-диметилфенол	83	109
3,5-диметилфенол	19	96
2,3,5-триметилфенол	14	24
2,3,6-триметилфенол	1	3
3,4,5-триметилфенол	15	25

Высокая эффективность предлагаемой двухстадийной химической модификации и применение микрожидкостного концентрирования позволяет снизить пределы обнаружения метилфенолов до 0.005-0.01 мкг/дм<sup>3</sup>, что в 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> раз ниже значений предельно допустимых концентраций, установленных для этих соединений.

*Идентификация метилфенолов и их производных методами ГХ-МС/ДЭЗ.* Взаимодействие при установленных оптимальных условиях, метилфенолов с молекулярным йодом (первая стадия дериватизации) и йодпроизводных с трифторуксусным ангидридом (вторая стадия дериватизации) гарантирует получение конечных аналитических форм – трифторацетатов йодпроиз-

водных метилфенолов. Однако при недостатке реагентов (наличие в пробе веществ-восстановителей, гидролиз TFAA и др.), наряду с конечными продуктами, возможно образование ряда промежуточных соединений, что приводит к снижению чувствительности определения метилфенолов, увеличению погрешности аналитических измерений и другим негативным последствиям. В связи с этим, для оперативного контроля полноты протекания химической модификации метилфенолов, были получены все возможные промежуточные продукты дериватизации, проведена их хромато-масс-спектрометрическая идентификация и рассчитаны линейно-логарифмические индексы удерживания (ИУ) на стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазе (табл. 3).

На основании этой информации изучено влияние числа и положения заместителей в молекуле замещенных фенолов на хроматографические ИУ. Показано, что большое влияние на ИУ оказывает положение метильной группы относительно ОН-группы, которое учитывается следующим эмпирическим уравнением:

$$ИУ(\text{метилфенол}) \approx ИУ(\text{фенол}) + n_1\Delta ИУ_{\text{СН}_3\text{-орто}} + n_2\Delta ИУ_{\text{СН}_3\text{-мета}} + n_3\Delta ИУ_{\text{СН}_3\text{-пара}}$$

где  $\Delta ИУ_{\text{СН}_3\text{-орто}}$ ,  $\Delta ИУ_{\text{СН}_3\text{-мета}}$  и  $\Delta ИУ_{\text{СН}_3\text{-пара}}$  – вклад в ИУ метильных групп, находящихся *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях,  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  – число метильных групп в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях соответственно.

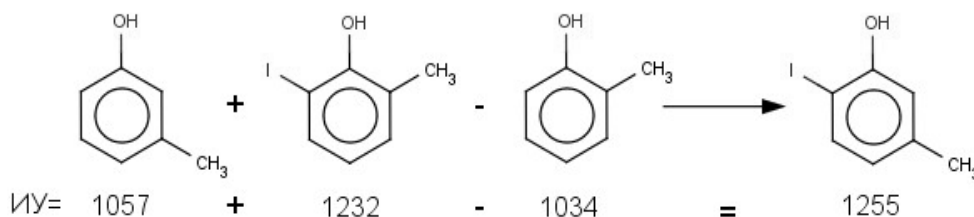
Данное уравнение позволяет проводить оценку линейно-логарифмических индексов удерживания различно замещенных метилфенолов, расхождение между вычисленными и экспериментально установленными значениями не превышает 20%.

Для оценки ИУ йодзамещенных метилфенолов применен более сложный алгоритм – модифицированный вариант аддитивных схем. Он предусматривает выбор максимально близких структурных аналогов целевых соединений, к которым добавляют или вычитают недостающие структурные элементы, исключая дублирующие друг друга фрагменты:

$$ИУ(ABCD) \approx ИУ(ABC) + ИУ(BCD) - ИУ(BC),$$

где ИУ(ABC), ИУ(BCD) и ИУ(BC) – известные индексы удерживания структурных аналогов характеризуемого аналита ABCD.

В соответствии с этим подходом, для оценки ИУ 6-йод-3-метилфенола ( $IУ_{эксп} = 1257$ ) можно рассмотреть следующий вариант «сборки» его структуры из молекул других метилфенолов и их йодпроизводных:



Модифицированный вариант аддитивных схем был применен для подтверждения результатов хромато-масс-спектрометрической идентификации изомерных продуктов йодирования метилфенолов, поскольку масс-спектры таких соединений практически идентичны.

*Идентификация производных метилфенолов с применением ДЭЗ.* Одна из целей проведения йодирования метилфенолов – это возможность применения для их детектирования галоген-селективного ДЭЗ. Однако большой массив хроматографической информации, и, прежде всего, ИУ, оказываются невостребованными при анализе с ДЭЗ, поскольку классический вариант расчета ИУ основан на значениях  $t_R'$  *n*-алканов, которые ДЭЗ не регистрируются.

В связи с этим, остается актуальной разработка способов адаптации ИУ для полноценного их применения в варианте ГХ-ДЭЗ.

В режиме линейного программирования температуры газохроматографического анализа исправленные времена удерживания ( $t_R'$ ) гомологов связаны с числом атомов углерода в молекулах ( $n_C$ ) линейной зависимостью вида:

$$t_R' \approx a n_C + b$$

Учитывая, что *n*-алканам присвоены значения ИУ равные  $100n_C$ , это соотношение можно переписать в математически эквивалентном виде и распространить на йодпроизводные метилфенолов, ИУ которых выражены в шкале реперных *n*-алканов:

$$t_R' \approx a' IУ + b'$$

Для определения коэффициентов  $a'$  и  $b'$  необходимо рассчитать  $t_R'$  для любых 3-5 галоген-содержащих фенолов (детектируются ДЭЗ) с известными ИУ на применяемой неподвижной фазе и построить зависимость  $t_R' = f(IУ)$ . В нашем случае были выбраны хлорфенолы с близкими к йодпроизводным метилфенолам ИУ: 2,4,6-трихлорфенол (1318), 2,3,6-трихлорфенол (1348), 2,3,5,6-тетрахлорфенол (1508) и пентахлорфенол (1710). Полученное уравнение  $t_R' = 1.277IУ - 1354$  ( $R^2 = 0.9994$ ) было использовано для оценки времен удерживания йодпроизводных метилфенолов на основании их ИУ в тех же условиях ГХ-анализа (рис. 3 и табл. 3).

Расхождение рассчитанных и экспериментальных значений  $t_R'$  не превышает 2-3 %, что позволяет достаточно уверенно выделить на хроматограмме пики йодпроизводных метилфенолов. Для подтверждения результатов первоначальной идентификации, получают трифторацетаты йодпроизводных метилфенолов и рассчитывают их значений  $t_R'$  по приведенному выше алгоритму. Кроме того, N-ацилирование йодпроизводных метилфенолов изменяет чувствительность ДЭЗ к этим веществам (табл. 3), что может служить дополнительным параметром их идентификации.

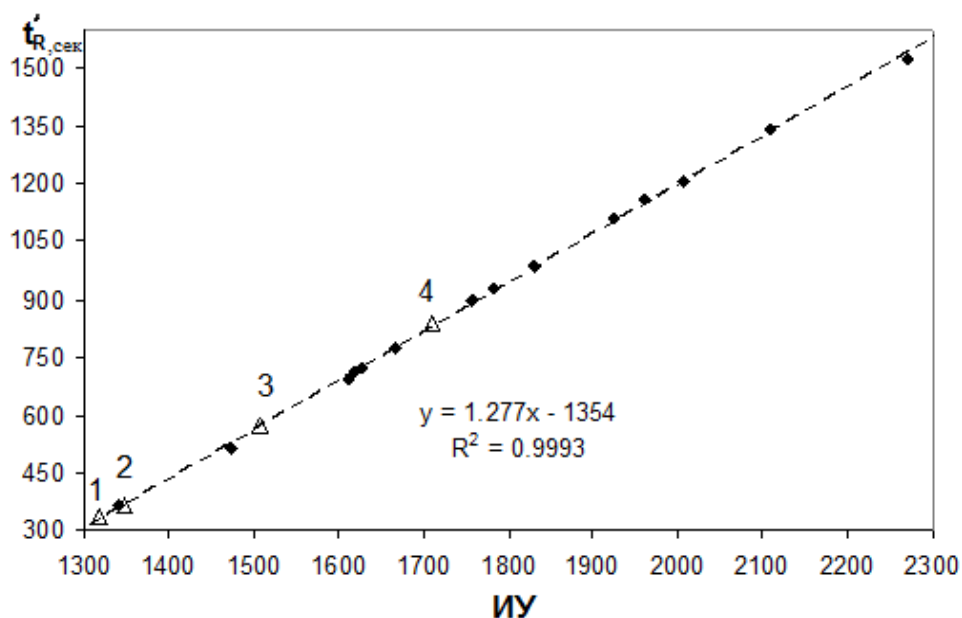


Рисунок 3 - Зависимость исправленных времен удерживания йодпроизводных метилфенолов (черные точки) и хлорфенолов (обозначены цифрами) от их индексов удерживания: 1 – 2,4,6-трихлорфенол, 2 – 2,3,6-трихлорфенол, 3 – 2,3,5,6-тетрахлорфенол, 4 – пентахлорфенол; режим программирования температуры колонки 140 °С – 5 °С/мин – 290 °С, азот (50 кПа)

*Способы определения метилфенолов в различных водных объектах.* На основе проведенных исследований нами были разработаны способы количественного химического анализа метилфенолов в различных водных объектах:

– способ определения метилфенолов (моно-, ди- и триметилзамещенные) в питьевых, грунтовых водах и атмосферных осадках (диапазон определяемых концентраций 0.01-1.0 мкг/дм<sup>3</sup>);

– способ определения метилфенолов (моно-, ди- и триметилзамещенные) в природных и очищенных сточных водах (диапазон определяемых концентраций 0.5-20 мкг/дм<sup>3</sup>).

Для способа определения метилфенолов в питьевых, грунтовых водах и атмосферных осадках была проведена оценка метрологических характеристик. Для интервала 0.01-

2.00 мкг/дм<sup>3</sup>, максимальное значение погрешности при оценке массовой концентрации метилфенолов выявлено для 3-метилфенола ( $\delta = 21,8 \%$ ), для остальных метилфенолов оно составляет  $\delta = (19 \pm 2) \%$ . В соответствии с ГОСТ 27384-2002 норма погрешности для загрязнителей питьевой воды в указанном диапазоне массовых концентраций составляет  $\pm 60 \%$ .

## ВЫВОДЫ

1. Для газохроматографического определения следовых количеств метилзамещенных фенолов в водных средах предложена оригинальная схема анализа, включающая:

- получение йодпроизводных фенолов непосредственно в исходных водных образцах по реакции электрофильного замещения;
- экстракцию полученных гидрофобных производных;
- вторичную дериватизацию по гидроксильной группе с целью оптимизации их хроматографического разделения.

2. Оптимизированы условия необратимого йодирования метилфенолов молекулярным йодом в разбавленных водных растворах. Для снижения окислительной активности молекулярного йода и повышения выхода йодпроизводных охарактеризован ряд йодирующих систем на основе аммиачного, боратного, глицинового и аланинового буферных растворов. Установлено, что максимальная степень конверсии за время около трех минут достигается при приблизительно  $10^3$ -кратном молярном избытке йода в буферном растворе на основе  $\beta$ -аланина при pH 9.5-10.0.

3. В результате определения коэффициентов распределения (D) метилфенолов и их йодпроизводных в двух системах «вода – органический экстрагент» выбраны оптимальные условия экстракции. Для системы «гексан-вода» установлены корреляционные зависимости D метилфенолов и их йодпроизводных от числа и положения заместителей в молекуле, позволяющие оценивать вклад различных заместителей в изменение значений D.

4. Исследованы хроматографические параметров удерживания шести различных производных йодфенолов по гидроксильной группе (трифторацетат-, пентафторпропионат-, гептафторбутират-, пентафторбензоат-, триметилсилил- и третбутидиметилсилил-) и установлено, что наилучшее хроматографическое разделение достигается для трифторацетатов.

5. Изучены закономерности изменения чувствительности детектора электронного захвата к йодпроизводным метилфенолов в зависимости от числа и положения атомов йода в ароматическом кольце. Показано, что применение реакции йодирования увеличивает чувствительность детектора электронного захвата к йодпроизводным на 2-3 порядка по сравнению с исходными метилфенолами.

6. Суммарная эффективность рассматриваемой схемы анализа охарактеризована обобщенным параметром  $K_{\text{ХМ}}$ , учитывающим как увеличение относительных молярных откликов детектора электронного захвата к йодпроизводным, так и степени их извлечения из водных сред в результате увеличения гидрофобности по сравнению с исходными фенолами. По сравнению с немодифицированными формами чувствительность определения метилфенолов в виде трифторацетатов йодпроизводных возрастает более, чем на четыре порядка, ди- и триметилфенолов – на три порядка.

7. Изучено влияние числа и положения заместителей в молекуле на хроматографические характеристики удерживания метилфенолов и их йодпроизводных. Получены корреляционные зависимости, позволяющие проводить оценку линейно-логарифмических индексов удерживания йодзамещенных метилфенолов. Разработан способ идентификации метилфенолов в водных средах, основанный на адаптации индексов удерживания для анализа с детектором электронного захвата. Для подтверждения результатов идентификации йодированных метилфенолов рекомендовано получение их трифторацетильных производных.

8. На основании полученных данных разработан комплекс методик селективного определения метилзамещенных фенолов в природных, очищенных сточных и питьевых водах, а также в атмосферных осадках в диапазоне концентраций  $0.01-20 \text{ мкг/дм}^3$ , что в  $10^2-10^3$  раз ниже ПДК, установленных для соединений этого класса. Относительные погрешности измерения массовых концентраций метилфенолов составляют  $19 \pm 2 \%$ . Методики апробированы в производственных условиях и внедрены в лаборатории “Экоаналит” Института биологии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар).



## **Основные положения диссертации изложены в следующих работах**

### Статьи:

1. Кузиванов И.М. Определение метилзамещенных фенолов в объектах окружающей среды методом ГХ-ДЭЗ/МС // Материалы докладов XVIII Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии и экологии». – Сыктывкар, 2011. – С. 138-140. (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 4-8 апреля 2011 г.).

2. Груздев И.В., Кузиванов И.М., Зенкевич И.Г., Кондратенок Б.М. Газохроматографическая идентификация продуктов йодирования метилфенолов с применением индексов удерживания // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 9. – С. 1440-1450.

3. Груздев И.В., Кузиванов И.М., Зенкевич И.Г., Кондратенок Б.М. Определение метилзамещенных фенолов в воде методом газовой хроматографии с предварительным йодированием // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 2. – С. 175-183.

4. Кузиванов И.М. Идентификация и определение метилфенолов в воде методом реакционной газовой хроматографии // Материалы докладов II Всероссийской молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере». – Сыктывкар, 2013. – Том II. – С. 28-30. (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 22-26 апреля 2013 г.).

### Изобретение:

Патент № 2459203, Российская Федерация, С1 МПК 7 G01N 33/18, 30/64. Способ определения метилфенолов в водных средах / И.В. Груздев, И.М. Кузиванов, Б.М. Кондратенок; Институт биологии Коми НЦ УрО РАН; № 2011124575/15; заявлено 16.06.2011; опубл. 20.08.2012. Бюл. № 23.

### Методика количественного химического анализа:

«Вода питьевая, природная, сточная, атмосферные осадки и снежный покров. Методика измерений массовой концентрации метилфенолов методом капиллярной газовой хроматографии» (разработчики: И. В. Груздев, И. М. Кузиванов, Е.В. Ванчикова, Б.М. Кондратёнок) – Центр метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения РАН, № 88-17641-035-2014.

Тезисы докладов:

1. Кузиванов И.М. Газохроматографическое определение метилфенолов в водных средах в виде их галогенпроизводных // Материалы докладов IV Международной молодежной научной конференции «ЭКОЛОГИЯ-2011». – Архангельск, 2011. – С. 97-98. (Архангельск, Россия, 6-11 июня 2011 г.).

2. Груздев И.В., Филиппова М.В., Кузиванов И.М., Кондратенко Б.М. Двухстадийная химическая модификация при определении гидрофильных ароматических соединений в водных средах методом ГХ-ДЭЗ/МС // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011». – Архангельск, 2011. – С. 104. (Архангельск, Россия, 26-30 июня 2011 г.).

3. Груздев И.В., Кузиванов И.М., Филиппова М.В., Кондратенко Б.М. Получение галогенпроизводных гидрофильных ароматических соединений в воде для их определения методом ГХ-ДЭЗ/МС // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т.4 – С. 344. (Волгоград, Россия, 25-30 сентября 2011 г.).

4. Кузиванов И.М. Химическая модификация метилфенолов при определении в водных средах методом газовой хроматографии // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по химии «Менделеев-2012» – Санкт-Петербург, 2012. – С. 44. (Санкт-Петербург, Россия, 3-6 апреля 2012 г.).

5. Груздев И.В., Филиппова М.В., Кузиванов И.М., Кондратенко Б.М. Определение токсичных ароматических соединений в водных средах методом ГХ-ДЭЗ/МС // Материалы Всероссийской научно-практической конференции-выставки экологических проектов с международным участием «Бизнес. Наука. Экология родного края: проблемы и пути их решения. – Киров, 2013. – С. 258. (Киров, Россия, 18-20 апреля 2013 г.).