

Определение монозамещенных нитрофенолов в воде методом газовой хроматографии

***И.В. Груздев, Б.М. Кондратёнок, Е.И. Лю-Лян-Мин**

*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
Российская Федерация, 167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28*

**Адрес для переписки: Груздев Иван Владимирович, e-mail: gruzdev@ib.komisc.ru*

Поступила в редакцию 14 ноября 2019 г., после доработки – 29 апреля 2020 г.

Нитрофенолы – высокотоксичные гидрофильные органические соединения, распространение которых в окружающей среде связано как с промышленной деятельностью человека, так и с протеканием ряда природных процессов в атмосфере и гидросфере. При определении нитрофенолов методом газовой хроматографии требуется снижать их гидрофильность и полярность, для чего применяется химическая модификация с различными реагентами. Дериватизацию нитрофенолов необходимо проводить до стадии их экстракционного концентрирования, но в большинстве методик этот подход не реализуется. Разработан способ определения изомерных нитрофенолов (2-, 3- и 4-нитрофенолы) в различных водных объектах, предполагающий получение их бромпроизводных непосредственно в воде, жидкостную экстракцию толуолом, силилирование в экстракте N-трет-бутилдиметилсилил-N-метилтрифторацетамидом (MTBSTFA) и газохроматографическое определение полученных эфирных производных с галогенселективным детектором электронного захвата (ГХ-ДЭЗ). Установлены оптимальные условия проведения бромирования нитрозамещенных фенолов в условиях водного раствора (значение pH, продолжительность бромирования, концентрация бромид-ионов). Для снижения окислительной активности брома и повышения устойчивости в растворе получаемых аналитических форм, бромирование нитрофенолов рекомендуется проводить в присутствии бромид-анионов. Изучены экстракционные (степень извлечения) и газохроматографические (индексы удерживания, относительные молярные отклики ДЭЗ) характеристики нитрофенолов и их бромсодержащих производных. Показано, что степень извлечения бромированных нитрофенолов при выбранных условиях экстракции в системе толуол/вода превышает 80 %, а последующее силилирование бромпроизводных значительно улучшает их хроматографические свойства. Интервал определяемых концентраций нитрофенолов в воде 0.2-10 мкг/дм³, пределы обнаружения 0.05-0.07 мкг/дм³, погрешность определения – 10-35 %, объем пробы – 50 см³, продолжительность анализа – 90 минут.

Ключевые слова: нитрофенолы, газовая хроматография, химическая модификация, детектор электронного захвата.

For citation: *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2020, vol. 24, no. 2, pp. 142-151

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.006

Determination of mononitrophenols in water by gas-chromatography

***I.V. Gruzdev, B.M. Kondratenok, E.I. Lyu-Lyan-Min**

*Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IB FRC
Komi SC UB RAS),
Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, 167982, Russian Federation*

**Corresponding author: Ivan V. Gruzdev, e-mail: gruzdev@ib.komisc.ru*

Submitted 14 November 2019, received in revised form 29 April 2020

Nitrophenols are highly toxic hydrophilic organic compounds. Nitrophenols prevalence in the biosphere is associated with both human industrial activity and with natural processes in the atmosphere and hydrosphere. Nitrophenols determination using gas chromatography requires chemical modification in order to reduce

the hydrophilicity and polarity of the analytes. The derivatization must be carried out before the extraction concentration stage, but in most methods of the nitrophenols determination in water this approach is not implemented. The method of determination of mononitrophenols (2-, 3-, and 4-nitrophenols) in water was developed. It involved the nitrophenols bromination directly in the water, bromoderivatives liquid extraction with toluene, silylation by N-tert-Butyldimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) extract and gas chromatographic determination with the electron-capture detector (**GC-ECD**). The nitrophenols bromination conditions in aqueous solutions were optimized (pH value, bromination duration, bromide-ions concentration). In order to reduce the oxidizing activity of bromine, the nitrophenols bromination was recommended in the presence of bromide anions. The extraction (degree of extraction) and gas chromatographic (retention indices, ECD relative molar responses) properties and nitrophenols bromoderivatives properties were studied. It was shown that the degree of extraction of brominated nitrophenols in the toluene/water system exceeded 80% and the subsequent silylation of the bromoderivatives significantly improved their chromatographic properties. The analytical range of nitrophenols in water was 0.02-10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ with an error of 10-35 %, the detection limits were 0.05-0.07 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, the sample volume for analysis was 50 cm^3 , the analysis duration was 90 min.

Key words: mononitrophenols, chemical modification, gas-chromatography, electron-capture detector.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрофенолы относят к числу приоритетных органических загрязнителей биосферы, поскольку помимо высокой токсичности они проявляют термическую и фотохимическую устойчивость [1]. Распространению нитрофенолов в окружающей среде способствует их активное промышленное применение и достаточно хорошая растворимость в воде [1, 2]. Наряду с другими фенолами, нитрофенолы применяются при производстве красителей, антисептических и лекарственных препаратов, а также пестицидов [3].

Присутствие нитрофенолов в окружающей среде связано не только с антропогенной деятельностью, но и с протеканием ряда природных процессов. Так, например, 2- и 4-нитрофенолы образуются как в атмосфере [4, 5], так и в водных средах [6, 7] при взаимодействии фенола с различными кислородсодержащими соединениями азота в присутствии УФ-излучения (солнечный свет). Окисление и гидролиз некоторых пестицидов (тиофос, фенитротрион и др.) в естественных условиях также сопровождается продуцированием монозамещенных нитрофенолов [8, 9].

В Российской Федерации в питьевых и рыбохозяйственных объектах монозамещенные нитрофенолы нормируются по санитарно-токсикологическому признаку – ПДК 2- и 3-нитрофенолов не должна превышать 60 $\text{мкг}/\text{дм}^3$, 4-нитрофенола – 10-20 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ [10, 11]. Высокая токсичность нитрофенолов и значительные различия ПДК изомерных форм требуют разработки селективных и высокочувствительных методик их определения, что может быть достигнуто только при использовании хроматографических методов анализа.

К настоящему времени разработаны как ВЭЖХ [12–19], так и газохроматографические методики [20–28] определения нитрозамещенных фенолов в водных средах. При определении нитрофенолов методом ВЭЖХ, детектирование анализов проводят при помощи спектрофотометрического [15–18], масс-спектрометрического [13, 14, 19] или

флуориметрического детектора [12]. Нижний предел определяемых концентраций нитрофенолов методом ВЭЖХ составляет 1-5 $\text{мкг}/\text{дм}^3$.

Особенность газохроматографического определения нитрофенолов состоит в необходимости получения производных по гидроксильной группе, поскольку ее наличие сильно осложняет хроматографический анализ, вызывая асимметрию и сильное размывание хроматографических зон анализов [29, 30].

Для получения дериватов нитрофенолов в газохроматографических методах применяют силилирование [20, 21, 26], ацилирование [20, 23, 25, 27] или алкилирование [22, 24]. Детектирование получаемых производных нитрофенолов осуществляют при помощи масс-спектрометрического [20–24, 26] или пламенно-ионизационного детектора [25, 27, 28]. Газохроматографические методы с применением дериватизации позволяют определять нитрофенолы в воде с большей чувствительностью – на уровне 0,1-0,5 $\text{мкг}/\text{дм}^3$.

Отметим, что химическую модификацию при определении нитрофенолов методом ВЭЖХ практически не используют, так как здесь имеется больше возможностей для влияния на хроматографический процесс – широкий выбор сорбентов и элюентов, градиентное элюирование и другие средства [30].

Применение хроматографических методов в анализе водных сред предусматривает стадию концентрирования анализов, для чего применяют твердофазную или жидкостную экстракцию.

Для концентрирования нитрофенолов методом твердофазной экстракции (SPE) [13, 15, 16, 19, 22, 23, 27, 28] используют пористые углеродные сорбенты, химически модифицированные силикагели или полимерные сорбенты. При реализации твердофазной микроэкстракции (SPME) [25, 26] эти сорбенты наносятся тонким слоем на кварцевую нить или поверхность якоря магнитной мешалки (SBSE) [17, 18].

Жидкостная экстракция применяется как в классическом варианте (LLE) [14, 24], так и в варианте микроэкстракции – каплей растворителя (SDME) [21] или с использованием пористых материалов,

предварительно насыщаемых экстрагентом (HF-LPME) [12].

Поскольку дериватизация при газохроматографическом определении нитрофенолов в воде является обязательной стадией, важно чтобы она сочеталась с их экстракционным концентрированием. Получение производных в воде, до проведения экстракции, более эффективно, поскольку позволяет улучшить не только хроматографические, но и экстракционные характеристики аналитов. Реализовать данный подход не позволяет малая устойчивость к гидролизу большинства применяемых для дериватизации нитрофенолов реагентов. Так, для получения дериватов нитрофенолов непосредственно в воде используют уксусный ангидрид [20, 25], метилиодид [24] и изобутилхлорформиат [28]. Но и здесь получение производных рекомендуется совмещать с экстракцией или сорбцией, что указывает на недостаточную устойчивость в воде соответствующих эфиров нитрофенолов.

Оптимальный подход состоит в получении гидрофобных производных нитрофенолов в воде, извлечение их в экстракт и проведение этерификации уже в среде органического растворителя [31].

Цель данной работы состояла в реализации такого подхода для газохроматографического определения в воде монозамещенных нитрофенолов (2-, 3- и 4-нитрофенолы), предполагающего проведение их бромирования непосредственно в воде, последующую этерификацию бромпроизводных и проведение детектирования получаемых эфиров при помощи галогенселективного детектора электронного захвата (ДЭЗ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартные вещества и реактивы. Для приготовления стандартов использовали образцы 2-нитрофенола, 3-нитрофенола, 4-нитрофенола (Riedel-de-Haen) с содержанием основного вещества ≥ 99 %. Водные растворы нитрофенолов готовили на основе воды для лабораторного анализа, очищенной при помощи системы PURELAB UltraScientific (ELGA).

В работе были использованы гидроксид натрия, «ч.д.а.»; кислота серная, «ч.д.а.»; бромат калия, «х.ч.»; тиосульфат натрия, «х.ч.»; бромид калия, «х.ч.»; толуол, «х.ч.»; N-трет-бутилдиметилсилил-N-метилтрифторацетамид (MTBSTFA) (Sigma-Aldrich); 2,4,6-трихлорфенол (СОП 0206-03).

Раствор молекулярного брома в воде (30 ммоль/дм^3) получали непосредственно перед проведением анализа из бромид-броматной смеси, смешивая ее компоненты в стехиометрических соотношениях. Концентрацию Br_2 уточняли йодометрически.

Оборудование. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» (Хроматэк) с электрозахватным детектором. Идентификацию бромированных нитрофенолов,

а также определение газохроматографических индексов и относительных времен удерживания аналитов [32] проводили на хромато-масс-спектрометре «Trace DSQ» (Thermo Scientific) в режиме ТІС (электронный удар, 70 эВ). Разделение аналитов проводили на кварцевой капиллярной колонке $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ (ZB-1, Phenomenex) с полидиметилсилоксановой неподвижной жидкой фазой. Условия хроматографического разделения: программирование температуры колонки $60 \text{ }^\circ\text{C} - 4 \text{ }^\circ\text{C/мин} - 350 \text{ }^\circ\text{C}$, температура испарителя – $300 \text{ }^\circ\text{C}$, камеры ионизации – $200 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость потока газа-носителя (гелий, 99.99 %) через колонку – $0.8 \text{ см}^3/\text{мин}$, деление потока – 1:40.

Значения pH и RedOx потенциалов растворов брома измеряли на приборе HI 8519N (Hanna) с pH-электродом HI 1043 и OBP-электродом HI 3220.

Степень извлечения нитрофенолов и их бромпроизводных при экстракционном концентрировании устанавливали на основании анализа двух растворов – исходного водного раствора и того же раствора после проведения жидкостной экстракции по формуле:

$$R = \left(1 - \frac{S_{ie} S_s}{S_i S_{se}} \right) 100 \%,$$

где S_s , S_i – площади пиков внутреннего стандарта и экстрагируемого вещества на хроматограмме исходного водного раствора; S_{se} , S_{ie} – площади пиков внутреннего стандарта и экстрагируемого вещества на хроматограмме раствора после проведения концентрирования.

Относительные мольные отклики ДЭЗ [33] аналитов определяли относительно фенола по формуле:

$$K_{ДЭЗ} = \frac{S_i}{S_{Ph}}$$

где S_i и S_{Ph} – площади хроматографических пиков, полученные при анализе с ДЭЗ растворов с одинаковой молярной концентрацией i -того соединения и фенола соответственно.

Пределы обнаружения (MDL) нитрофенолов и нижнюю границу интервала определяемых концентраций (ML) устанавливали по алгоритму, рекомендуемому US EPA [34]. Для этого готовили семь водных растворов нитрофенолов (2-, 3- и 4-нитрофенолы) с концентрацией индивидуальных компонентов 0.5 мкг/дм^3 и анализировали по методике, описанной ниже. На основании полученных данных рассчитывали MDL и ML по формулам:

$$MDL = t_{(n-1, P=0.99)} s \quad \text{и} \quad ML = 10s,$$

где s – стандартное отклонение; $t_{(n-1, P=0.99)}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0.99$.

Степень дериватизации нитрофенолов рассчитывали на основании анализа двух растворов – водного раствора нитрофенолов (раствор № 1) и

водного раствора бромированных нитрофенолов (раствор № 2) по формуле:

$$D = \left(\frac{S_{i1} \cdot S_{s2}}{S_{i2} \cdot S_{s1}} \right) 100\%,$$

где S_{i2} , S_{s2} – площади пиков аналита и внутреннего стандарта на хроматограмме, полученной при анализе раствора № 2; S_{i1} , S_{s1} – площади пиков аналита и внутреннего стандарта на хроматограмме, полученной при анализе раствора № 1. Здесь: раствор № 1 – 2-нитрофенол, 3-нитрофенол и 4-нитрофенол; концентрация индивидуальных компонентов 0,1 мкмоль/дм³; раствор № 2 – 4,6-дибром-2-нитрофенол, 2,6-дибром-4-нитрофенол и 2,4,6-трибром-3-нитрофенол; концентрация индивидуальных компонентов 0,1 мкмоль/дм³. Препараты бромированных нитрофенолов получали предварительно по методике [35]. После выделения и очистки полученных соединений, их структуру и степень чистоты устанавливали методом хромато-масс-спектрометрии. Растворы № 1 и № 2 анализировали в одинаковых условиях, по приведенной ниже методике – за исключением стадии бромирования, которую при анализе раствора № 2 не проводили.

Пробоподготовка. Все исследования по оптимизации условий бромирования, экстракции и газохроматографического определения проводили для концентрационного интервала нитрофенолов в воде 1-10 мкг/дм³. В мерную колбу помещали 50 см³ водного раствора нитрофенолов, вводя до проведения бромирования, на разных этапах эксперимента, кислоту, щелочь или бромид калия. Далее пробу

делили на две равные части, в одну из которых вводили стандартную добавку нитрофенолов – 5 мкг/дм³. Далее, в обе части пробы добавляли 1 см³ бромной воды ($C(\text{Br}_2) = 30$ ммоль/дм³). Бромирование проводили от 1 до 10 мин при комнатной температуре. После завершения бромирования избыток Br_2 удаляли 1 см³ раствора тиосульфата натрия ($C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 60$ ммоль/дм³). Затем обе части пробы подкисляли раствором кислоты до pH 2-3, вводили 50 мм³ внутреннего стандарта (2,4,6-трихлорфенол, $C_m = 2$ мкг/см³) и экстрагировали аналиты 0,5 см³ толуола в течение 5 мин. После расслаивания фаз, отбирали по 50 мкл экстрактов в стеклянные виалы, добавляли 5 мкл триэтиламина, 10 мкл MTBSTFA и термостатировали смеси в течение 50 мин при 80 °С. Силильные производные бромированных нитрофенолов анализировали методом ГХ-ДЭЗ.

Хроматографический анализ. Разделение полученных эфиров проводили на кварцевой капиллярной колонке ZB-1 (Phenomenex), 15 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. Температура испарителя хроматографа – 320 °С, детектора – 320 °С, программирование температуры колонки 170 °С – 7 °С/мин – 240 °С; скорость газа-носителя (азот, «ос.ч.») через колонку – 1,0 см³/мин, деление потока 1 : 30. Хроматограмма экстракта *tert*-бутилдиметилсилиловых эфиров бромированных нитрофенолов, полученная при данных условиях, приведена на рис. 1.

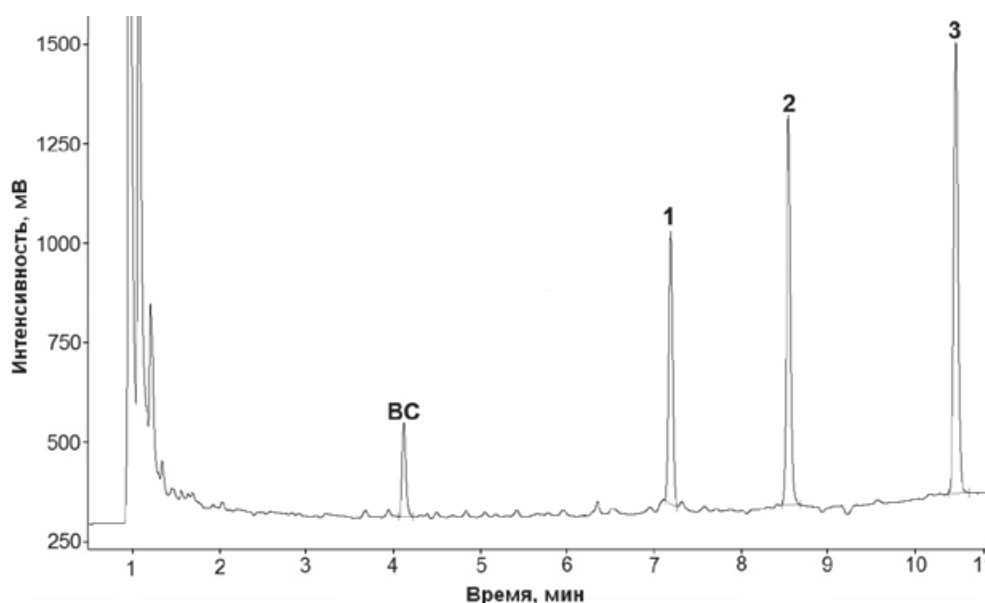


Рис. 1. Хроматограмма, иллюстрирующая определение нитрофенолов в воде (*tert*-бутилдиметилсилиловые эфиры бромированных нитрофенолов): BC – 2,4,6-трихлорфенол (внутренний стандарт), 1 – 2-нитрофенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 3-нитрофенол; концентрация нитрофенолов в воде – 5 мкг/дм³. Условия хроматографического разделения указаны в тексте.

Fig. 1. Chromatogram illustrating the mononitrophenols quantification in water (*tert*-butyldimethylsilyl) ethers of brominated nitrophenols: BC – 2,4,6-trichlorophenol (inside standard), 1 – 2-nitrophenol, 2 – 4-nitrophenol, 3 – 3-nitrophenol; nitrophenols concentration in water – 5 µg/dm³. The chromatographic separation conditions are described in the text.

Таблица 1

Экстракционные и хроматографические характеристики нитрофенолов и их бромпроизводных

Table 1

Extraction and chromatographic characteristics of nitrophenols and brominated nitrophenols

Соединение	$R_{\text{толуол/вода}}^a$ % ($r = 50^a$)	$K_{\text{дээ}}$	RI	$t_r^{\text{отн}}$
2-нитрофенол	78.4	12	1095	0.63
3-нитрофенол	23.7	142	1482	0.85
4-нитрофенол	1.7	201	1533	0.88
4,6-ди- бром-2-нитро- фенол	99.5	1401**	2022	2.06
2,4,6-три- бром-3-нитро- фенол	98.6	1981	2296	3.13
2,6-ди- бром-4-нитро- фенол	80.1	1604	2139	2.50

Примечания: * – отношение объемов водной и органической фаз при жидкостной экстракции;

** – хроматографические характеристики ($K_{\text{дээ}}$, RI и $t_r^{\text{отн}}$) приведены для сильных производных бромированных нитрофенолов.

Идентификацию аналитов на хроматограмме проводили по относительным временам удерживания $t_r^{\text{отн}}$ (табл. 1):

$$t_r^{\text{отн}} = t_x / t_{st}$$

где t_x и t_{st} – исправленные времена удерживания аналита и внутреннего стандарта соответственно.

Массовую концентрацию нитрофенолов в анализируемой пробе воды рассчитывали по формуле [36]:

$$C_m \text{ (мкг/дм}^3\text{)} = \frac{1000C_s V_s}{((S_i^* / S_i)(S_v / S_v^*) - 1)V_i}$$

где C_s – массовая концентрация определяемого нитрофенола в стандартной добавке, мкг/см³, V_s – объем вводимой стандартной добавки, см³, V_i – объем анализируемой пробы, см³, S_i^* , S_v^* – площади пиков определяемого деривата нитрофенола и внутреннего стандарта соответственно на хроматограмме пробы с добавкой, S_i , S_v – площади пиков определяемого деривата нитрофенола и внутреннего стандарта соответственно на хроматограмме пробы без добавки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение бромпроизводных нитрофенолов проводили непосредственно в воде по реакции электрофильного замещения. Выраженный +M-эффект гидроксильной группы активирует атомы водорода только в *пара*- и *орто*-положениях бензольного ядра, поэтому 3-нитрофенол образует

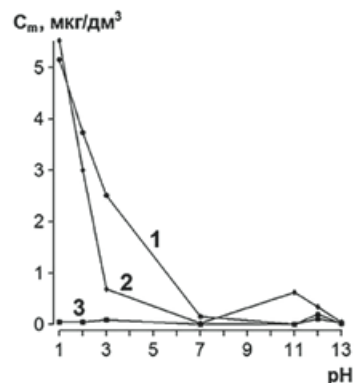


Рис. 2. Зависимость концентрации бромпроизводных нитрофенолов в водном растворе от значения pH при проведении бромирования: 1 – 3-нитрофенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-нитрофенол; $C(\text{Br}_2) = 0.001$ моль/дм³, время бромирования 3 мин.

Fig. 2. Brominated nitrophenols concentration in water as a function of the pH value: 1 – 3-nitrophenol, 2 – 4-nitrophenol, 3 – 2-nitrophenol; $C(\text{Br}_2) = 0.001$ mol/dm³, bromination time: 3 min.

трибромзамещенное – 2,4,6-трибром-3-нитрофенол, а 2- и 4-нитрофенолы – дибромпроизводные, 4,6-дибром-2-нитрофенол и 2,6-дибром-4-нитрофенол, соответственно.

При проведении прямого бромирования, бромзамещенные 3- и 4-нитрофенолов с высоким выходом удается получить только в сильноокислой среде, а аналитический сигнал 4,6-дибром-2-нитрофенола отсутствует во всем диапазоне значений pH (рис. 2).

Следует отметить, что получение бромпроизводных нитрофенолов проводили в присутствии большого избытка брома в системе (~10³-кратный), что является одним из общих требований к реакциям дериватизации [30]. Большой избыток модифицирующего агента необходим, прежде всего, для поддержания высокой скорости реакции дериватизации. Кроме того, часть брома может быть истрачена на побочные реакции с примесями присутствующими в анализируемой пробе воды.

Низкий выход бромпроизводных связан, на наш взгляд, с окислением, как самих нитрофенолов так и получаемых дериватов, поскольку редокс-потенциал водных растворов брома при выбранных условиях бромирования достигает значений ~1000 мВ (рис. 3, крив. 4). В щелочной среде, в результате гидролиза брома, его концентрации значительно снижается и при его недостатке получить бромпроизводные нитрофенолов здесь также не удастся.

Таким образом, для получения бромированных нитрофенолов в условиях водного раствора необходимо снижать окислительную активность брома, либо применять другие бромирующие агенты. Нами показано, что в присутствии бромид-анионов RedOx потенциал водных растворов брома значительно

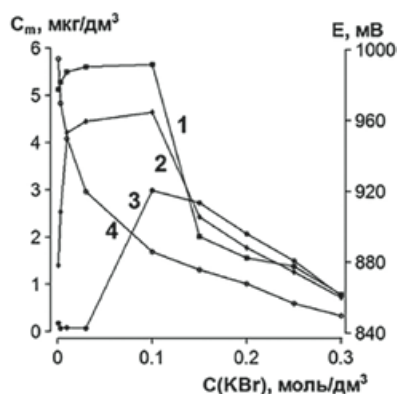
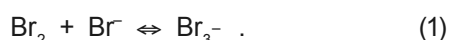


Рис. 3. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала водного раствора брома (4) и концентрации бромпроизводных нитрофенолов в водном растворе (1-3) от концентрации бромид-аниона калия: 1 – 3-нитрофенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-нитрофенол; $C(\text{Br}_2) = 0.001$ моль/дм³, время бромирования 3 мин.

Fig. 3. Redox potential of the bromine aqueous solution (4) and brominated nitrophenols concentration in water (1-3) as a function of the KBr concentration: 1 – 3-nitrophenol, 2 – 4-nitrophenol, 3 – 2-nitrophenol; $C(\text{Br}_2) = 0.001$ mol/dm³, bromination time: 3 min.

снижается (рис. 3, крив. 4), что связано с образованием в растворе частиц Br_3^- [36]:



С увеличением концентрации Br^- в растворе возрастает и устойчивость бромированных нитрофенолов (рис. 3, крив. 1-3). При достижении концентрации бромид-анионов 0.05-0.1 моль/дм³, бромпроизводные всех анализируемых нитрофенолов

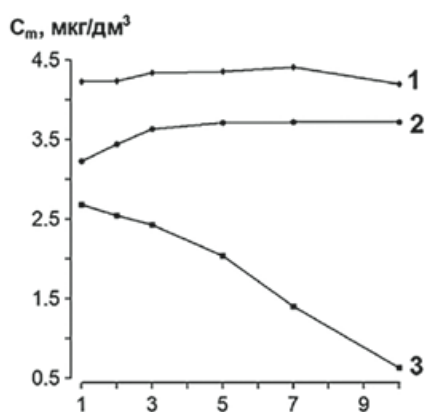


Рис. 4. Зависимость концентрации бромпроизводных нитрофенолов в водном растворе от продолжительности бромирования: 1 – 3-нитрофенол, 2 – 4-нитрофенол, 3 – 2-нитрофенол; $C(\text{Br}_2) = 0.001$ моль/дм³, $C(\text{KBr}) = 0.1$ моль/дм³

Fig. 4. Brominated nitrophenols concentration in water as a function of the bromination duration: 1 – 3-nitrophenol, 2 – 4-nitrophenol, 3 – 2-nitrophenol; $C(\text{Br}_2) = 0.001$ mol/dm³, $C(\text{KBr}) = 0.1$ mol/dm³.

образуются с максимальным выходом (рис. 3). При более высоких концентрациях Br^- из-за смещения равновесия реакции (1) вправо, количество молекулярного брома в реакционной смеси уменьшается и выход бромированных нитрофенолов закономерно снижается (рис. 3).

При концентрации бромид-анионов 0.1 моль/дм³ максимальный выход бромпроизводных всех определяемых нитрофенолов достигается в течение 2-3 мин (рис. 4). При более продолжительном бромировании 4,6-дибром-2-нитрофенол окисляется, в то время как 2,4,6-трибром-3-нитрофенол и 2,6-дибром-4-нитрофенол сохраняют устойчивость даже при длительном присутствии в реакционной смеси (рис. 4).

Экстракционное концентрирование бромпроизводных нитрофенолов. Применение метода ГХ-ДЭЗ для разделения и детектирования бромированных нитрофенолов предусматривает стадию их экстракционного концентрирования методом жидкостной экстракции.

Нами показано, что химическая модификация нитрофенолов в соответствующие бромпроизводные значительно изменяет их экстракционные характеристики. Введение атомов брома, оказывающих гидрофобное действие [37], значительно увеличивает степень извлечения бромпроизводных из воды в органический экстракт (табл. 1). Степень извлечения небромированных нитрофенолов сильно зависит от положения нитрогруппы в их молекулах (табл. 1). При получении бромпроизводных, экстракционные характеристики всех аналитов «выравниваются» и степень их извлечения уже превышает 80 %.

Силилирование бромпроизводных нитрофенолов. Получение конечных аналитических форм

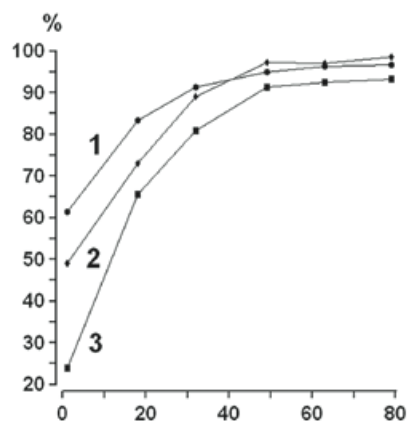


Рис. 5. Выход *tert*-бутилдиметилсилиловых эфиров бромированных нитрофенолов (степень дериватизации нитрофенолов) от продолжительности силилирования: 1 – 4-нитрофенол, 2 – 3-нитрофенол, 3 – 2-нитрофенол; 80 °С.

Fig. 5. Yield of the brominated nitrophenols *tert*-butyldimethylsilyl ethers (degree of nitrophenol derivatization) as a function of the silylation duration: 1 – 4-nitrophenol, 2 – 3-nitrophenol, 3 – 2-nitrophenol; 80 °С.

Таблица 2

Результаты определения нитрофенолов в воде методом «введено-найдено» ($n = 3, P = 0.95$)

Table 2

Quantification of nitrophenols in water samples by the added-found method ($n = 3, P = 0.95$)

Образец воды	Нитрофенол, содержание (мкг/дм ³)	Добавка, мкг/дм ³		s _r
		введено	найдено	
Водная вытяжка из почвы	2-нитрофенол, н/о	0.5	0.48 ± 0.16	0.08
	3-нитрофенол, н/о		0.51 ± 0.14	0.06
	4-нитрофенол, 0.47 ± 0.16		0.52 ± 0.11	0.05
Природная вода	2-нитрофенол, н/о	5.0	4.9 ± 0.6	0.03
	3-нитрофенол, н/о		4.8 ± 0.4	0.02
	4-нитрофенол, 0.59 ± 0.18		5.1 ± 0.5	0.02

Примечание: н/о – не обнаружено.

(*трет*-бутилдиметилсилиловые эфиры бромированных нитрофенолов) проводили в экстракте, вводя *N*-*трет*-бутилдиметилсилил-*N*-метилтрифторацетамид (MTBSTFA) в присутствии органического основания (триэтиламин) в соответствии с общими рекомендациями для реакций силилирования фенольных соединений [38]. При создании ~10³-кратного избытка модифицирующего агента эфиры бромированных нитрофенолов при 80 °С образуются в течение 45-50 мин (рис. 5).

Данные, приведенные на рис. 5, позволяют оценить степень дериватизации нитрофенолов. В результате проведения двухстадийной химической модификации нитрофенолов степень дериватизации 2-нитрофенола составляет 91-93 %, для 3- и 4-нитрофенола – 95-97 % (рис. 5).

Газохроматографические свойства нитрофенолов и их бромпроизводных. В табл. 1 приведены газохроматографические характеристики нитрофенолов и их бромпроизводных: индексы удерживания (*R*_I) и относительные молярные отклики ДЭЗ ($K_{дэз}$).

Следует отметить, что нитрогруппа, наряду с атомами галогенов, входит в число заместителей значительно увеличивающих чувствительность ДЭЗ к соединениям, содержащим такие заместители [39]. В связи с этим, моонитрофенолы характеризуются достаточно высокими значениями $K_{дэз}$ (табл. 1). Сильно заниженное значение $K_{дэз}$ имеет только 2-нитрофенол, что, вероятно, связано с наличием внутримолекулярной водородной связи, ограничивающей способность молекулы к захвату электрона. При введении атомов брома, чувствительность ДЭЗ к 4,6-дибром-2-нитрофенолу возрастает более чем на два порядка и практически достигает значений $K_{дэз}$ для бромпроизводных 3- и 4-нитрофенолов (табл. 1). Сходная чувствительность ДЭЗ к получаемым аналитическим формам важна при одновременном определении всех изомерных моонитрофенолов, поскольку при близких концентрациях они будут характеризоваться сравнимыми по интенсивности аналитическими сигналами (рис. 1).

Деактивация полярной ОН-группы бромированных нитрофенолов, происходящая при их конверсии в *трет*-бутилдиметилсилиловые эфиры, позволяет получать узкие и симметричные хроматографические пики (рис. 1). Хотя получение силильных производных приводит к снижению летучести аналитов, разница в их индексах удерживания составляет уже более 100 единиц (табл. 1). Существенная разница в *R*_I позволяет эффективно использовать программирование температуры колонки и сократить время ГХ-анализа до 10-12 мин (рис. 1).

На основе проведенных исследований был разработан способ определения нитрофенолов в воде с применением внутреннего стандарта. В табл. 2 приведены результаты определения содержания нитрофенолов в воде, полученные методом «введено-найдено».

Применение двухстадийной химической модификации позволяет определять нитрофенолы в воде в интервале концентраций 0.2-10 мкг/дм³, что на два порядка ниже значений ПДК, установленных для этих токсикантов. Предел обнаружения 2-нитрофенола составляет 0.05 мкг/дм³, 3-нитрофенола – 0.07 мкг/дм³ и 4-нитрофенола – 0.06 мкг/дм³. Объем пробы, необходимый для анализа – 50 см³, погрешность определения – 10-35 %, продолжительность анализа – 90 минут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения нитрозамещенных фенолов (2-, 3- и 4-нитрофенолы) в воде разработан способ, предполагающий получение их бромпроизводных, жидкостную экстракцию толуолом, проведение силилирования в экстракте MTBSTFA и газохроматографическое определение методом ГХ-ДЭЗ.

Бромирование нитрофенолов проводится как с целью снижения гидрофильности аналитических форм, так и для повышения чувствительности их детектирования ДЭЗ. Показано, что проведение бромирования нитрофенолов требует снижения RedOx потенциала водных растворов брома, что достигается при введении в раствор анионов Br⁻.

При концентрации бромид-анионов 0.1 моль/дм³, бромпроизводные анализируемых нитрофенолов образуются с выходами, близкими к количественному в течение 3 минут.

Получение бромированных нитрофенолов значительно изменяет и экстракционные характеристики аналитов: степень извлечения бромпроизводных при выбранных условиях экстракции в системе толуол/вода превышает 80 %.

Проведение второй стадии химической модификации направлено на дезактивацию полярной ОН-группы бромпроизводных нитрофенолов, что улучшает хроматографические свойства аналитов, выражающееся в получении узких и симметричных хроматографических пиков.

В целом, применение двухстадийной химической модификации позволяет достигать пределов обнаружения нитрофенолов в воде на уровне 0.05-0.07 мкг/дм³ на стандартном газохроматографическом оборудовании (ГХ-ДЭЗ) без применения дорогостоящих и сложных методов концентрирования аналитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-05-60195 (№ ЦИТиС АААА-А18-118062090029-0).

ACKNOWLEDGEMENTS

Current study was carried out using the equipment of the "Chromatography" center of collective usage at the Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the RAS, and with the financial support of the Russian Foundation for Fundamental Research (project No. 18-05-60195).

ЛИТЕРАТУРА

1. Michalowicz J., Duda W. Phenols – Sources and Toxicity // *Pol. J. Env. Stud.* 2007. V. 16, № 3. P. 347-362.
2. Booth G. Nitro Compounds, Aromatic // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* / ed. Evers B. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012. V. 24. P. 301-349.
3. Мельников Н.Н. Пестициды: Химия, технология, применение. М.: Химия, 1987. 710 с.
4. Gas-Phase Reaction of Phenol with NO₃ / E. Bolzacchini [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35, № 9. P. 1791-1797.
5. Heal M.R., Harrison M.A.J., Neil Cape J. Aqueous-phase nitration of phenol by N₂O₅ and ClNO₂ // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41, № 17. P. 3515-3520.
6. Phenol Photolysis and Photolysis upon Nitrite Photolysis in basic solution / D. Vione [et al.] // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2004. V. 84, № 6-7. P. 493-504.
7. Patnaik P., Khoury J.N. Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters // *Water Res.* 2004. V. 38, № 1. P. 206-210.
8. Zhao X., Hwang H.-M. A Study of the Degradation of Organophosphorus Pesticides in River Waters and the Identification of Their Degradation Products by Chromatography

Coupled with Mass Spectrometry // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2009. Vol. 56, № 4. P. 646-653.

9. Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods / J.M.L. Vidal [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216, № 40. P. 6767-6788.
10. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2004.
11. Перечень рыбохозяйственных нормативов. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 304 с.
12. Application of three phase hollow fiber based liquid phase microextraction (HF-LPME) for the simultaneous HPLC determination of phenol substituting compounds (alkyl-, chloro- and nitrophenols) / M. Villar-Navarro [et al.] // *Talanta.* 2012. V. 99. P. 55-61.
13. Analysis of bacteria degradation products of methyl parathion by liquid chromatography/electrospray time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry / J. Liu [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1137, № 2. P. 180-187.
14. Hofmann D., Hartmann F., Herrmann H. Analysis of nitrophenols in cloud water with a miniaturized light-phase rotary perforator and HPLC-MS // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 391, № 1. P. 161-169.
15. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение фенолов, включающее концентрирование на углеродном сорбенте и десорбцию субкритической водой / Д.П. Борисова [и др.] // *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16, № 3. С. 224-231.
16. Multisyringe flow injection system for solid-phase extraction coupled to liquid chromatography using monolithic column for screening of phenolic pollutants / H.M. Oliveira [et al.] // *Talanta.* 2009. V. 77, № 4. P. 1466-1472.
17. Huang X., Qiu N., Yuan D. Direct enrichment of phenols in lake and sea water by stir bar sorptive extraction based on poly(vinylpyridine-ethylene dimethacrylate) monolithic material and liquid chromatographic analysis // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1194, № 1. P. 134-138.
18. Amino modified multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane coated stir bar sorptive extraction coupled to high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental samples / C. Hu [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1300, № 6. P. 165-172.
19. Wissiack 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. V. 896, № 1-2. P. 159-170.
20. Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir bar sorptive extraction-liquid desorption-gas chromatography-mass spectrometry / J. Quintana [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1174, № 1-2. P. 27-39.
21. Saraji M., Bakhshi M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1098, № 1-2. P. 30-36.
22. Comparison of solid phase- and liquid/liquid-extraction for the purification of hair extract prior to multi-class pesticides analysis / R.C. Duca [et al.] // *J. Chromatogr. B.* 2014. V. 955-956. P. 98-107.
23. Simultaneous analysis of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in wastewater effluents, using solid phase extraction and further determination by gas chromatography-tandem mass spectrometry / J.A. Padilla-Sánchez [et al.] // *Talanta.* 2011. V. 85, № 5. P. 2397-2404.

24. Fiamegos Y.C., Karatapanis A., Stalikas C.D. Microwave-assisted phase-transfer catalysis for the rapid one-pot methylation and gas chromatographic determination of phenolics // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217, № 5. P. 614-621.

25. Olejniczak J., Staniewski J. Enrichment of phenols from water with in-situ derivatization by in-tube solid phase microextraction-solvent desorption prior to off-line gas chromatographic determination with large-volume injection // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 588, № 1. P. 64-72.

26. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butylidimethylsilyl derivatives / F. Jaber [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007. V. 387, № 7. P. 2527-2535.

27. Faraji H. β -Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1087, № 1-2. P. 283-288.

28. Kim K.-R., Kim H. Gas chromatographic profiling and screening for phenols as isobutoxycarbonyl derivatives in aqueous samples // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 866, № 1. P. 87-96.

29. Berezkin V.G. *Chemical Methods in Gas Chromatography*. NY: Elsevier Science, 1983. 313 p.

30. Демьянов П.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов // *Журнал аналитической химии*. 1992. V. 47, № 12. P. 1942-1966.

31. Груздев И.В., Зенкевич И.Г., Кондратенко Б.М. Дериватизация при газохроматографическом определении следов фенолов и анилинов в водных средах (обзор) // *Успехи химии*. 2015. Т. 84, № 6. С. 653-664.

32. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. *Практическая газовая и жидкостная хроматография*. СПб: Изд-во СПб гос. ун-та, 2002. 616 с.

33. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978. 179 с.

34. Definition and procedure for the determination of the method detection limit. Washington: US EPA, 2016.

35. Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э. *Органикум*. М.: Мир, 1979. Т. 1. 453 с.

36. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. *Химия и технология брома, йода и их соединений*. М.: Химия, 1995. 432 с.

37. Коренман И.М. *Экстракция в анализе органических веществ*. М.: Химия, 1977. 199 с.

38. Poole C.F. Alkylsilyl derivatives for gas chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1296. P. 2-14.

39. Poole C.F., Zlatkis A. Sensitive derivatives for the determination of organic compounds by electron-capture gas chromatography // *Journal of Chromatography Library*. 1981. V. 20. P. 151-190.

REFERENCES

1. Michalowicz J., Duda W. Phenols – Sources and Toxicity. *Pol. J. Env. Stud.* 2007, vol. 16, no. 3, pp. 347-362.
2. Booth G. Nitro Compounds, Aromatic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012. vol. 24, pp. 301-349.
3. Mel'nikov N.N. *Pestitsidy: Khimiia, tekhnologiia, primeneniie [Pesticides: Chemistry, technology, application]* Moscow: Chemistry, 1987. 710 p. (in Russian).
4. Bolzacchini E., Bruschi M., Hjorth J., Meinardi S., Orlandi M., Rindone B., Rosenbohm E. Gas-Phase Reaction of Phenol with NO₃. *Environmental Science & Technology*, 2001, vol. 35, no. 9, pp. 1791-1797. doi:10.1021/es001290m.
5. Heal M.R., Harrison M.A.J., Neil Cape J. Aqueous-phase nitration of phenol by N₂O₅ and ClNO₂. *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, no. 17, pp. 3515-3520. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.02.003.
6. Vione D., Maurino V., Pelizzetti E., Minero C. Phenol Photolysis and Photolysis upon Nitrite Photolysis in basic solution. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2004, vol. 84, no. 6-7, pp. 493-504. doi:10.1080/03067310310001640447.
7. Patnaik P., Khoury J.N. Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters. *Water Research*, 2004, vol. 38, no. 1, pp. 206-210. doi:10.1016/j.watres.2003.08.022.
8. Zhao X., Hwang H.-M. A Study of the Degradation of Organophosphorus Pesticides in River Waters and the Identification of Their Degradation Products by Chromatography Coupled with Mass Spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, vol. 56, no. 4, pp. 646-653. doi:10.1007/s00244-008-9220-8.
9. Vidal J.L.M., Plaza-Bolanos P., Romero-González R., Frenich A.G. Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods. *Journal of Chromatography A*, 2009, vol. 1216, no. 40, pp. 6767-6788. doi:10.1016/j.chroma.2009.08.013.
10. GN 2.1.5.1315-03. *Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov khoziaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniia [The maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the drinking water and cultural-domestic waters]*. Moscow: Russian State Committee for Sanitary and Epidemiological Surveillance, 2004 (in Russian).
11. *Perechen' rybokhoziaistvennykh normativov [List of fishery standards]*. Moscow: Publisher All-Russian Research Institute of Fisheries and Oceanography (VNIRO), 1999. 304 p. (in Russian).
12. Villar-Navarro M., Ramos-Payán M., Pérez-Bernal J., Fernández-Torres R., Callejón-Mochón M., Ángel Bello-López M. Application of three phase hollow fiber based liquid phase microextraction (HF-LPME) for the simultaneous HPLC determination of phenol substituting compounds (alkyl-, chloro- and nitrophenols). *Talanta*, 2012, vol. 99, pp. 55-61. doi:10.1016/j.talanta.2012.05.020.
13. Liu J., Wang L., Zheng L., Wang X., Lee F. Analysis of bacteria degradation products of methyl parathion by liquid chromatography/electrospray time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1137, no. 2, pp. 180-187. doi:10.1016/j.chroma.2006.10.091.
14. Hofmann D., Hartmann F., Herrmann H. Analysis of nitrophenols in cloud water with a miniaturized light-phase rotary perforator and HPLC-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, vol. 391, no. 1, pp. 161-169. doi:10.1007/s00216-008-1939-6.
15. Borisova D.R., Statkus M.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. [On-line SPE-HPLC determination of phenols based on preconcentration on carbon sorbent and desorption with subcritical water]. *Analytical and Control*, 2012, vol. 16, no. 3, pp. 224-231 (in Russian).
16. Oliveira H., Segundo M., Lima J., Cerdà V. Multisyringe flow injection system for solid-phase extraction coupled to liquid chromatography using monolithic column for screening of phenolic pollutants. *Talanta*, 2009, vol. 77, no. 4, pp. 1466-1472. doi:10.1016/j.talanta.2008.09.036.
17. Huang X., Qiu N., Yuan D. Direct enrichment of phenols in lake and sea water by stir bar sorptive extraction based on poly (vinylpyridine-ethylene dimethacrylate) monolithic

- material and liquid chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 2008, vol. 1194, no. 1, pp. 134-138. doi:10.1016/j.chroma.2008.04.030.
18. Hu C., Chen B., He M., Hu B. Amino modified multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane coated stir bar sorptive extraction coupled to high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 2013, vol. 1300, no. 6, pp. 165-172. doi: 10.1016/j.chroma.2013.05.004.
19. Wissiack 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. *Journal of Chromatography A*, 2000, vol. 896, no.1-2, pp. 159-170. doi:10.1016/S0021-9673(00)00730-5
20. Quintana J., Rodil R., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D. Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction-liquid desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2007, vol. 1174, no. 1-2, pp. 27-39. doi:10.1016/j.chroma.2007.07.088
21. Saraji M., Bakhshi M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 2005, vol. 1098, no. 1-2, pp. 30-36. doi: 10.1016/j.chroma.2005.08.063.
22. Duca R.C., Salquebre G., Hardy E., Appenzeller B.M.R. Comparison of solid phase- and liquid/liquid-extraction for the purification of hair extract prior to multi-class pesticides analysis. *Journal of Chromatography B*, 2014, vol. 955-956, pp. 98-107. doi:10.1016/j.jchromb.2014.02.035.
23. Padilla-Sánchez J.A., Plaza-Bolaños P., Romero-González R. Barco-Bonilla N., Martínez-Vidal J., Garrido-Frenich A. Simultaneous analysis of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in wastewater effluents, using solid phase extraction and further determination by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 2011, vol. 85, no. 5, pp. 2397-2404. doi:10.1016/j.talanta.2011.07.081.
24. Fiamegos Y.C., Karatapanis A., Stalikas C.D. Microwave-assisted phase-transfer catalysis for the rapid one-pot methylation and gas chromatographic determination of phenolics. *Journal of Chromatography A*, 2010, vol. 1217, no. 5, pp. 614-621. doi:10.1016/j.chroma.2009.12.016.
25. Olejniczak J., Staniewski J. Enrichment of phenols from water with in-situ derivatization by in-tube solid phase microextraction-solvent desorption prior to off-line gas chromatographic determination with large-volume injection. *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 588, no. 1, pp. 64-72. doi: 10.1016/j.aca.2007.01.065.
26. Jaber F., Schummer C., Chami J., Mirabel P., Millet M. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butyldimethylsilyl derivatives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, vol. 387, no. 7. pp. 2527-2535. doi: 10.1007/s00216-006-1115-9.
27. Faraji H. β -Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 2005, vol. 1087, no. 1-2, pp. 283-288. doi: 10.1016/j.chroma.2005.06.009.
28. Kim K.-R., Kim H. Gas chromatographic profiling and screening for phenols as isobutoxycarbonyl derivatives in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 2000, vol. 866, no. 1, pp. 87-96. doi:10.1016/S0021-9673(99)01068-7.
29. Berezkin V.G. *Chemical Methods in Gas Chromatography*. NY: Elsevier Science, 1983. 313 p.
30. Dem'yanov P.I. [Chemical methods for preparation of derivatives in chromatographic determination of phenols]. *Journal of Analytical Chemistry*, 1992, vol. 47, no. 12, pp. 1407-1426.
31. Gruzdev I.V., Zenkevich I.G., Kondratenok B.M. Derivatization in gas chromatographic determination of phenol and aniline traces in aqueous media. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no 6, pp. 653-664. doi: 10.1070/RCR4553.
32. Stoliarov B.V., Savinov I.M., Vitenberg A.G. *Prakticheskaja gazovaja i zhidkostnaia khromatografiia [Practical gas and liquid chromatography]*. St. Petersburg: St. Petersburg university Publ., 2002. 616 p. (in Russian).
33. Novak I. *Kolichestvennyi analiz metodom gazovoi khromatografii [Quantitative analysis by gas chromatography]*. Moscow: Mir, 1978. 179 p. (in Russian).
34. *Definition and procedure for the determination of the method detection limit*. Washington: US EPA, 2016.
35. Bekker K., Domshke G., Fangkhenel' E. *Organikum [Organicum]*. Moscow: Mir, 1979. vol. 1. 453 p. (in Russian).
36. Ksenzenko V.I., Stasinevich D.S. *Khimiia i tekhnologija broma, ioda i ikh soedinenii [Chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds]*. Moscow: Chemistry, 1995. 432 p. (in Russian).
37. Korenman I.M. *Ekstraktsiia v analize organicheskikh veshchestv [Extraction in the analysis of organic substances]*. Moscow: Chemistry, 1987. 710 p. (in Russian).
38. Poole C.F. Alkylsilyl derivatives for gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2013, vol. 1296, pp. 2-14. doi: 10.1016/j.chroma.2013.01.097
39. Poole C.F., Zlatkis A. Sensitive derivatives for the determination of organic compounds by electron-capture gas chromatography. *Journal of Chromatography Library*, 1981, vol. 20, pp. 151-190.