

УДК 542.61:547.565.2:543.552

DOI: 10.15372/KhUR20170407

Экстракционно-вольтамперометрическое определение дигидроксibenзолов в водных растворах с применением органических оксидов

Р. П. ЛИСИЦКАЯ, Л. А. ХАРИТОНОВА, Н. Я. МОКШИНА

*Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина,
Воронеж, Россия**E-mail: lisitskaya_raisa@mail.ru*

(Поступила 23.11.16; после доработки 16.06.17)

Аннотация

Изучены некоторые закономерности экстракции дигидроксibenзолов (ДГБ) толуольными растворами органических амин- и фосфиноксидов с целью экстракционного концентрирования и определения их микроколичеств в водных растворах. Установлена зависимость коэффициентов распределения ДГБ между толуольными растворами органических оксидов и водой от положения ОН-группы в молекуле и донорной способности оксидов. Пирокатехин отличается более высокими экстракционными характеристиками, чем резорцин и гидрохинон. Достигнуты максимальные коэффициенты распределения ДГБ, обеспечивающие 95–97 % извлечение их из водных сред при 50-кратном концентрировании и одноразовой экстракции. Разработан способ определения микроколичеств ДГБ (10^{-7} – 10^{-5} моль/дм³) в водных пробах с предварительным концентрированием толуольными растворами оксидов триоктилфосфина и триоктиламина (0.5–0.7 моль/дм³) и последующим вольтамперометрическим детектированием в экстракте со стеклотлелеродным электродом (СУЭ) на фоне ацетонитрила и раствора перхлората натрия в изопропиловом спирте. При вольтамперометрическом детектировании ДГБ в органической фазе получены вольтамперные кривые, отражающие кинетику окисления аналитов на дисковом СУЭ. Для количественного вольтамперометрического определения каждого из изомеров в индивидуальных растворах или в бинарных смесях пирокатехин – резорцин и гидрохинон – резорцин, а также суммы ДГБ (в пересчете на пирокатехин) в экстракте применен метод градуировочного графика. Уровень надежного определения концентраций ДГБ составляет 0.5–1 ПДК, относительная погрешность определения не превышает 5 %. Способ суммарного определения ДГБ, а также каждого из изомеров в индивидуальных пробах или в бинарных смесях пирокатехин – резорцин и гидрохинон – резорцин рекомендуется для применения в аналитических лабораториях, контролирующих качество природных и очищенных сточных вод.

Ключевые слова: дигидроксibenзолы, органические амин- и фосфиноксиды, экстракционное концентрирование, вольтамперометрия

ВВЕДЕНИЕ

Дигидроксibenзолы (ДГБ) – распространенные загрязнители природных и сточных вод. Сточные воды коксохимических, фармацевтических предприятий, заводов по производству фотоматериалов, органических красителей содержат ДГБ, которые при окислении потребляют значительное количество кислорода [1, 2]. Экспериментально доказано му-

тагенное и канцерогенное воздействие ДГБ на живые организмы [3, 4].

В токсикологическом и органолептическом отношении фенолы неравноценны. Летучие фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы и др.) более токсичны по сравнению с нелетучими (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы), поэтому их допустимые концентрации в водах водоемов чрезвычайно малы. Однако для рыбохо-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические показатели дигидроксибензолов

Дигидроксибензолы	Растворимость в воде, г/дм ³	ПДК, мг/дм ³	ПДК в рыболовецких хозяйствах, мг/дм ³	рK _a
Гидрохинон	59.0	0.2	0.001	9.9
Резорцин	229.0	0.1	0.004	9.2
Пирокатехин	45.1	0.2	0.100	9.4

зяйственных целей ПДК резорцина и гидрохинона в воде составляют 0.001 и 0.004 мг/дм³ соответственно [5], что требует селективного их определения (табл. 1).

Количественная оценка экологической безопасности водных ресурсов является актуальной задачей анализа. Надежное определение ДГБ в водных средах на уровне ПДК (0.1–0.2 мг/дм³) [1] включает стадию предварительного концентрирования. Дигидроксибензолы присутствуют в окружающей среде в ничтожно малых количествах, поэтому целесообразно применять комбинированные методы анализа, включающие различные способы предварительного концентрирования (жидкостная экстракция, сорбция, электроконцентрирование) и последующее детектирование ДГБ высокочувствительными физико-химическими методами.

Жидкостная экстракция неводными системами – эффективный способ концентрирования органических соединений. Как правило, коэффициенты распределения K_p ДГБ между традиционно применяемыми органическими экстрагентами и водой невелики [6] и не обеспечивают полного перехода компонентов в экстракт [7]. При экстракции изомеров диоксибензола метилтретбутиловым эфиром практически полное извлечение достигается лишь при трехразовой экстракции и 2–4-кратном концентрировании [8]. Наиболее эффективный экстрагент для концентрирования ДГБ – трибутилфосфат в гексиловом спирте – при однократной экстракции пирокатехина обеспечивает $K_p = 45$ и при 10-кратном концентрировании извлекает не более 85 % ДГБ [7]. Способ определения ДГБ в водных растворах методом обращенно-фазовой микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с предварительным экстракционным концентрированием ацетонитрилом отличается высокой степенью извлечения (до 98 %), од-

нако требует применения сложного оборудования и большого количества высаливателя сульфата аммония (36.5–40.0 мас. % по отношению к массе пробы) [9, 10].

В качестве эффективных экстрагентов фенольных соединений и ароматических аминов себя зарекомендовали органические фосфор- и азотсодержащие оксиды [11–14], применение которых позволяет достичь высоких коэффициентов распределения и степени извлечения аналитов из водных сред (до 98 %) при однократной экстракции. При этом в несколько раз снижается расход высаливателей.

Для определения фенольных соединений на уровне микроконцентраций применяют электроаналитические методы анализа – полярографию, вольтамперометрию, потенциометрию, амперометрию и др. Реакции окисления ДГБ до соответствующих хинонов включают перенос электронов, что позволяет использовать, например, вольтамперометрию для получения информации о протекании реакций. С помощью этого метода можно определять низкие концентрации ДГБ в водных средах [15, 16], однако оценить их на уровне ПДК без предварительного концентрирования и отделения от мешающих компонентов – довольно сложная задача [17].

Известные методики определения ДГБ недостаточно селективны и весьма трудоемки, требуют использования сложных и дорогостоящих приборов [10] либо специальных модифицированных электродов [17–20].

В литературе селективное вольтамперометрическое определение ДГБ при совместном присутствии в растворах освещено недостаточно. Особенно это касается их определения в органических растворителях. Разработка приемов, направленных на раздельное вольтамперометрическое определение ДГБ в экстрактах, для аналитической практики представляет как научный, так и практический интерес.

Цель работы – разработка способа вольтамперометрического определения ДГБ в водных средах с предварительным экстракционным концентрированием толуольными растворами органических оксидов – триоктилфосфина и триоктиламина.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение закономерностей экстракции пирокатехина, резорцина и гидрохинона оксидами триоктиламина и триоктилфосфина;
- выбор эффективной экстракционной системы для концентрирования ДГБ;
- вольтамперометрическое определение ДГБ в экстракте;
- разработка способа вольтамперометрического определения ДГБ в водных растворах при совместном присутствии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена экстракция пирокатехина, резорцина и гидрохинона толуольными растворами триоктилфосфиноксида (ТОФО) и триоктиламинооксида (ТООО). Первый получен перекристаллизацией из гептана коммерческого препарата; ТООО синтезирован в Институте неорганической химии СО РАН (Новосибирск). В среде толуола растворимость оксидов максимальная (0.7 моль/дм^3). Кроме того, из-за меньшей ассоциации оксидов в толуоле при экстракции фенольных соединений толуольными растворами оксидов получены относительно высокие коэффициенты распределения по сравнению с другими растворителями [11].

Межфазное распределение ДГБ в области концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ изучали при $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ в кислой среде (рН 2–3), для улучшения разделения фаз проводили центрифугирование.

При определении экстракционных характеристик ДГБ содержание аналитов в равновесном водном растворе находили фотометрически в УФ-области спектра при характеристических длинах волн 275 нм для пирокатехина, 273 нм – для резорцина, 288 нм – для гидрохинона.

Определение ДГБ в равновесной органической фазе проводили вольтамперометрически с предварительным разбавлением анализируемого экстракта ацетонитрилом в объемном

соотношении 1 : 1 и добавлением в качестве фонового электролита $0.2\text{--}0.3 \text{ см}^3$ насыщенного раствора перхлората натрия в изопропиловом спирте. Измерения проводили на полярографе LP-7 (Чехия) в постоянноточковом режиме регистрации вольтамперограмм при линейной развертке потенциала со скоростью 200 мВ/мин. Ячейка детектирования – трехэлектродная (ВЭД-1, Кубанский государственный университет): рабочий электрод – дисковый стеклоуглеродный электрод (СУЭ) диаметром 4 мм, вспомогательный – стеклоуглеродная ячейка, электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный электрод. Подготовка поверхности рабочего электрода заключалась в тщательной механической и электрохимической обработке. Шлифовку и полировку СУЭ проводили с применением абразивной бумаги с Al_2O_3 различной зернистости. Для оценки качества механической обработки применяли оптический микроскоп. Затем проводили обработку бидистиллированной водой в ультразвуковом поле в течение 10 мин и активацию поверхности СУЭ в 0.1 моль/дм^3 растворе H_2SO_4 сканированием потенциалов с линейной разверткой в области от -1 до 2.5 В . После каждого цикла измерения для удаления продуктов реакции поверхность электрода тщательно промывали 20 % раствором этилового спирта при перемешивании в течение 3–5 мин.

Содержание ДГБ в органической фазе определяли методом градуировочного графика, построенного по стандартным растворам препаратов квалификации “х. ч.” в толуольно-ацетонитрильном растворе в соотношении 1 : 1. Для исходного раствора точную навеску ДГБ растворяли в ацетонитриле и использовали в течение 3–4 сут. Стандартные растворы готовили разбавлением исходного раствора ацетонитрилом в присутствии фонового электролита непосредственно перед регистрацией вольтамперограммы.

Концентрацию ДГБ в анализируемом водном растворе (C , мг/дм³) вычисляли по формуле:

$$C = C_0 \cdot 100 \% / R$$

где C_0 – концентрация ДГБ в экстракте, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; R – степень извлечения ДГБ в системе “толуольный раствор оксида – водный раствор”, %.

Степень извлечения ДГБ рассчитывали по уравнению

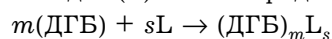
$$R = K_p \cdot 100 / (K_p + V_b/V_o)$$

где K_p – коэффициент распределения ДГБ в системе “толуольный раствор оксида – водный раствор”; V_b/V_o – соотношение объемов водной и органической фаз соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности экстракции ДГБ

При экстракции ДГБ органическими оксидами возникают прочные межмолекулярные водородные связи, способствующие переходу веществ в неводную фазу [11]. Экстракцию ДГБ электронодонорными растворами органических оксидов (L) можно представить схемой



где m и s – число молекул ДГБ и экстрагента в образующемся комплексе.

Экстракционные характеристики ДГБ (K_p , R) в системах с ТОАО выше по сравнению с ТОФО (табл. 2), что коррелирует с данными о донорной способности оксидов [11].

Установлена зависимость K_p ДГБ от положения ОН-группы в молекуле (рис. 1). Пирокатехин отличается от резорцина и гидрохинона более высокими экстракционными характеристиками (*орто*-эффект). Внутримолекулярная водородная связь в молекуле пирокатехина повышает гидрофобность изомера и способствует его переходу в экстракт. Значения K_p для пирокатехина выше, чем для сильно гидратированного резорцина, так как растворимость резорцина в воде в 5 раз выше (см. табл. 1), чем растворимость *орто*-изомера [21].

Концентрирование ДГБ

Изучена возможность применения толуольных растворов ТОАО для извлечения и концентрирования ДГБ из водных сред. Получе-

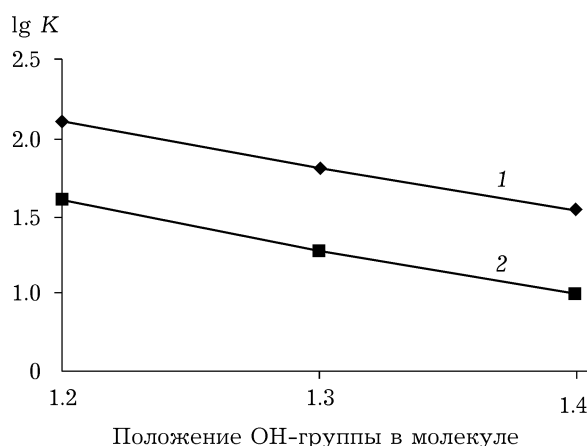


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ДГБ от положения ОН-группы в молекуле при экстракции толуольными растворами ТОАО (1) и ТОФО (2).

ны данные об экстракционном концентрировании пирокатехина, резорцина и гидрохинона в сопоставимых условиях толуольными растворами ТОАО при соотношении объемов водной и органической фаз, равном 100 : 2 (табл. 3). Достигнуты максимальные значения K_p , обеспечивающие 95–97 % извлечение ДГБ при 50-кратном концентрировании и одноразовой экстракции.

Полученные результаты экстракционного концентрирования ДГБ применены для разработки способа определения их микроколичеств в водных средах с вольтамперометрическим детектированием в органической фазе.

Вольтамперометрическое детектирование ДГБ в экстракте

Дигидроксибензолы окисляются на СУЭ в положительной области потенциалов. При вольтамперометрическом детектировании ДГБ в толуольно-ацетонитрильном растворе получены вольтамперные кривые, отражающие кинетику окисления аналитов на микродисковом СУЭ (рис. 2). На активированном СУЭ получены чет-

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты распределения и степень извлечения дигидроксибензолов толуольными растворами оксидов ($V_b/V_o = 20 : 2$, концентрация оксидов 0.1 моль/дм^3 , $n = 3$, $P = 0.95$)

Оксиды	Пирокатехин		Резорцин		Гидрохинон	
	K_p	$R, \%$	K_p	$R, \%$	K_p	$R, \%$
ТОФО	130 ± 8	92.9	65 ± 5	86.7	35 ± 4	77.8
ТОАО	460 ± 10	97.9	320 ± 8	97.0	110 ± 7	91.7

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты распределения и степень извлечения дигидроксибензолов растворами ТОАО в толуоле ($V_b/V_o = 100 : 2$; $n = 3$; $P = 0.95$)

Гидроксибензолы	Концентрация ТОАО, моль/дм ³					
	0.3		0.5		0.7	
	K_p	$R, \%$	K_p	$R, \%$	K_p	$R, \%$
Пирокатехин	1200±25	96.0	1350±25	96.4	1600±50	97.0
Резорцин	900±20	94.7	1150±23	95.8	1300±25	96.3
Гидрохинон	630±10	92.7	820±15	94.3	1000±20	95.2

кие и хорошо воспроизводимые аналитические сигналы ДГБ в индивидуальных растворах.

Установлено, что потенциалы полуволн $E_{1/2}$ окисления пирокатехина и гидрохинона на СУЭ отличаются на 0.100 В, а для резорцина $E_{1/2} = 1.18$ В. Электроактивные вещества органического фона (ТОАО, перхлорат натрия) разряжаются при $E_{1/2} > 1.8$ В, что не мешает определению ДГБ в органической фазе.

Полученные данные могут быть использованы для количественного вольтамперометрического определения каждого из изомеров в индивидуальных растворах или в бинарных смесях пирокатехин-резорцин и гидрохинон-резорцин, а также суммы ДГБ водных средах. Вольтамперограммы окисления аналитов в бинарных смесях пирокатехин-резорцин и гидрохинон-резорцин в разных соотношениях,

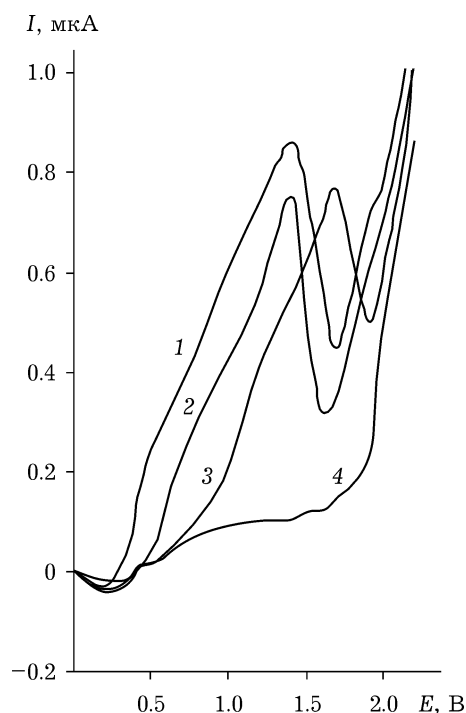


Рис. 2. Вольтамперограммы окисления ДГБ ($C_{\text{ДГБ}} = 9 \cdot 10^{-2}$ мг/см³) на стеклоуглеродном электроде в толуольно-ацетонитрильных растворах в присутствии ТОАО и перхлората натрия: 1 – гидрохинон, 2 – пирокатехин, 3 – резорцин, 4 – фон 0.1 моль/дм³ спиртового раствора NaClO₄ + толуольно-ацетонитрильного (1 : 1) раствора ТОАО (0.7 моль/дм³).

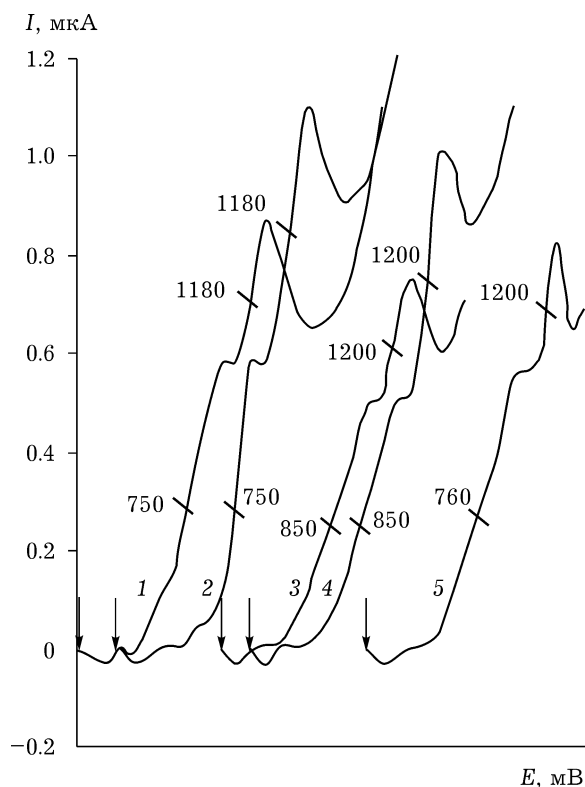


Рис. 3. Вольтамперограммы окисления ДГБ в бинарных смесях на стеклоуглеродном электроде в органической фазе: 1 – 0.06 мг/см³ гидрохинона + 0.03 мг/см³ резорцина, 2 – 0.06 мг/см³ гидрохинона + 0.06 мг/см³ резорцина, 3 – 0.06 мг/см³ пирокатехина + 0.03 мг/см³ резорцина, 4 – 0.06 мг/см³ пирокатехина + 0.06 мг/см³ резорцина, 5 – смесь трех ДГБ по 0.3 мг/см³ каждого изомера.

ТАБЛИЦА 4

Коэффициенты уравнений регрессии для зависимости $h = f(C)$ при окислении дигидроксибензолов на стеклоуглеродном электроде в толуольно-ацетонитрильном растворе

Гидроксибензолы	Уравнение регрессии: $Y = aX + b$		
	a	b	R^2
Пирокатехин	174.04	7.6970	0.9998
Резорцин	127.04	7.5097	0.9996
Гидрохинон	121.34	7.3409	0.9993

а также в смеси трех ДГБ представлены на рис. 3. Окисление гидрохинона и пирокатехина на СУЭ выражено одной волной на вольтамперограмме (кривая 5), окисление резорцина – отдельной волной при $E_{1/2} = 1200$ мВ.

Улучшить разделение пиков гидрохинона и пирокатехина на их вольтамперных кривых окисления на поверхности СУЭ не удалось. Увеличить расстояние между пиками путем подбора значения рН фоновых электролитов практически невозможно, так как потенциалы пиков окисления–восстановления изученных изомеров изменяются пропорционально величине рН с одинаковым интервалом [22].

Трудности селективного определения изомеров диоксибензола связаны с близостью их химических свойств, в связи с чем требуются дополнительные приемы их разделения методами экстракции или хроматографии. Селективное определение вольтамперометрическим методом каждого из изомеров в растворе при совместном присутствии – сложная задача. Тем не менее различное положение двух гидроксильных групп в бензольном кольце

обуславливает различную скорость реакций их окисления, которая уменьшается в ряду: гидрохинон > пирокатехин > резорцин. Легче всего окислению подвергается гидрохинон, затем пирокатехин и резорцин (см. рис. 2), что согласуется с известными данными [23, 24].

Для количественного определения ДГБ в индивидуальных и бинарных растворах получена зависимость высоты волны (диффузионного тока) от концентрации изомеров диоксибензола в органической фазе $h = f(C)$, которая описывается уравнениями регрессии с достаточно высокой достоверностью аппроксимации (табл. 4). Диапазон линейности градуировочных графиков на СУЭ составляет $5 \cdot 10^{-3} - 1.5 \cdot 10^{-1}$ мг/см³, что отвечает требованиям по предполагаемому содержанию ДГБ в экстракте. Результаты хорошо воспроизводимы, систематическая погрешность отсутствует. Предел обнаружения ДГБ в органической фазе равен $1 \cdot 10^{-3}$ мг/см³.

При прочих равных условиях аналитический сигнал на СУЭ и угол наклона градуировочного графика при определении гидрохинона выше, чем для изомеров (см. табл. 4). Вероятно, в достаточно сложной экстракционной системе определенную роль играет природа экстрагента – ТОАО, который характеризуется высокой электронодонорной способностью. Ранее при определении состава экстрагируемого комплекса методом разбавления экстрагента нами установлено, что комплексы пирокатехина и резорцина содержат одну молекулу ТОАО (1 : 1), комплексы гидрохинона – две (1 : 2) [11]. Наличие двух молекул аминоксида в экстракте гидрохинона способ-

ТАБЛИЦА 5

Результаты экстракционно-вольтамперометрического определения дигидроксибензолов в водных растворах ($n = 4$; $P = 0.95$)

Гидроксибензолы	Введено $C \cdot 10^2$, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³					
		$\bar{C} \cdot 10^2 \pm \Delta$	S_r	$\bar{C} \cdot 10^2 \pm \Delta$	S_r	$\Sigma \bar{C} \cdot 10^2 \pm \Delta$	S_r
Пирокатехин	5.0	4.85±0.19	0.0263	–	–		
	10.0	9.78±0.13	0.0085	–	–		
Резорцин	5.0	4.90±0.26	0.0326	4.82±0.23	0.023	14.85±0.36	0.015
	10.0	9.68±0.30	0.0205	9.67±0.20	0.013	28.97±0.30	0.007
Гидрохинон	5.0	–	–	5.20±0.30	0.036		
	10.0	–	–	10.2±0.41	0.025		

Примечание. Прочерк означает, что в бинарных смесях данный компонент отсутствует.

ствует его активному разряжению на СУЭ. Для двух других изомеров значения силы тока практически одинаковы.

По результатам эксперимента разработан способ определения микроколичеств ДГБ (10^{-7} – 10^{-5} моль/дм³) в водных пробах, который включает предварительное концентрирование ДГБ толуольными растворами ТОФО или ТОАО (0.5–0.7 моль/дм³), вольтамперометрическое детектирование в экстракте со СУЭ при добавлении ацетонотрила (в соотношении с экстрактом 1 : 1) на фоне насыщенного раствора перхлората натрия в изопропиловом спирте.

При определении суммарного содержания ДГБ в органической фазе общее количество гидрохинона и пирокатехина оценивали по высоте волны 1 до достижения силы диффузионного тока $I = 0.55$ мкА (см. рис. 3, кривая 5) и рассчитывали по уравнению регрессии в пересчете на пирокатехин. Концентрацию резорцина определяли по величине высоты волны 2 до достижения $I = 0.82$ мкА и в соответствии с уравнением регрессии для этого изомера.

Проведено экстракционно-вольтамперометрическое определение ДГБ в водных растворах. Воспроизводимость и правильность результатов определения оценена методом “введено–найдено” для 48 проб с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ мг/дм³, по 4 пробы водных растворов каждого ДГБ, бинарных смесей пирокатехин–резорцин и гидрохинон–резорцин и смеси трех изомеров для каждой концентрации. Статистически обработанные данные суммарного определения ДГБ (в пересчете на пирокатехин) и в бинарных смесях пирокатехин–резорцин и гидрохинон–резорцин приведены в табл. 5. Уровень надежного определения концентраций ДГБ равен 0.5–1 ПДК, относительная погрешность определения не превышает 5 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность индивидуального определения резорцина в присутствии пирокатехина или гидрохинона, а также всех изомеров в индивидуальных растворах. Способ суммарного определения ДГБ, а также каждого из изомеров в индивидуальных пробах или в бинарных смесях пирокатехин–резор-

цин и гидрохинон–резорцин рекомендуется для применения в аналитических лабораториях, контролирующих качество природных и очищенных сточных вод. Он позволяет контролировать содержание ДГБ в очищенных сточных водах предприятий лакокрасочной и фотографической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1982. 215 с.
- 2 Гидрохимические показатели состояния окружающей среды / Под ред. Т. В. Гусевой. М.: Форум, 2007. 192 с.
- 3 Карпухина Е. А. // Токсикология новых промышленных химических веществ. Вып. 15. М., 1979. С. 136–139.
- 4 Dean В. J. // J. Mutat. Res. 1985. Vol. 154, No. 3. P. 153–181.
- 5 Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 г. № 20 [Электронный ресурс]: <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/> (дата обращения 29.09.2016).
- 6 Коренман Я. И. Коэффициенты распределения органических соединений. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. 336 с.
- 7 Коренман Я. И., Ермолаева Т. Н. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 12. С. 1901.
- 8 Файзрахманова И. М. Извлечение двухатомных фенолов метил-трет-бутиловым эфиром из водных сред: Автореф. дис. канд... хим. наук. Уфа, 2004. 23 с.
- 9 Пат. РФ № 2315994, 2008.
- 10 Подолина Е. А., Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 5. С. 514–518.
- 11 Коренман Я. И., Лисицкая Р. П., Калач А. В. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 5. С. 474–478.
- 12 Korenman Ya. I., Lisitskaya R. P., Kalach A. V. // Chem. Ind. 1999. Vol. 53, No. 2–3. P. 55–58.
- 13 Коренман Я. И., Дроздова М. К., Лисицкая Р. П., Алешина В. В. // Химия уст. разв. 1995. Т. 3, № 3. С. 231–236.
- 14 Пат. РФ № 2143109, 1999.
- 15 Подолина Е. А., Рудаков О. Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11, №4. С.568–571.
- 16 Подолина Е. А., Харитоновна Л. А., Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2007. №12. С. 9–12.
- 17 Ильясова Р. Р. Вольтамперометрия фенола и его производных на модифицированных сорбентами угольно-пастовых электродах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2001. 16 с.
- 18 Гаврилова М. А., Слепченко Г. Б., Михеева Е. В. // Известия ТПУ. 2011. Т. 319, № 3. С. 78–80.
- 19 Wang L., Huang P., Bai J., Wang H., Zhang L., Zhao Y. // Int. J. Electrochem. Sci. 2007. Vol. 2, No. 1. P. 123–132.
- 20 Шайдарова Л. Г., Гедмина А. В., Будников Г. К. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 2. С. 193–198.
- 21 Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. СПб: Химия, 1991. 432 с.
- 22 Скворцова Л. И., Киришов В. И., Александрова Т. П., Карунина О. В. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 3. С. 284–290.
- 23 Харлампович Г. Д., Чуркин Ю. В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
- 24 Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 722 с.

