Методы и объекты химического анализа, 2010, т.5, №2, с.84-94

Идентификация оксиэтилированных нонилфенолов в препарате ОП-10 и продуктов его окислительной деструкции методом хромато-масс- спектрометрии

М.В. Милюкин

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Национальная Академия Наук Украины; бульвар Вернадского, 42, 03680 Киев, Украина; e-mail: m_milyukin@mail.ru

Поступила: 12 декабря 2009 г./ Принята к публикации: 20 декабря 2009 г.

Проведена идентификация оксиэтилированных нонилфенолов препарата ОП-10 и промежуточных продуктов его фотоозонирования – олигоэтиленгликолей и олигопропиленгликолей – методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии при использовании закономерностей фрагментации соединений данных классов под действием электронно-ударной ионизации. Идентифицированы соединения молекулярной массы: оксиэтилированные нонилфенолы – 220+44·m (m=1–12), олигоэтиленгликоли – 18+44·m (m=2–10) и олигопропиленгликоли – 18+58·p (p=4–8), где m и p – соответственно число оксиэтильных и оксипропильных звеньев.

M.V. Milyukin. GC/MS IDENTIFICATION OF NONYLPHENOL ETHOXYLATES IN PREPARATE OP-10 AND ITS PHOTOOZONATION PRODUCTS. *- GC/MS identification of nonylphenol ethoxylates of preparate OP-10 and its intermediate photoozonation products – ethylene glycols and propylene glycols with decreasing ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO) chain length using relationship of fragmentation of electron impact ionization of these classe compounds was carried out. Compounds with following molecular weight were identified: nonylphenol ethoxylates – 220+44·m (m=1–12), ethylene glycols – 18+44·m (m=2–10) and propylene glycols – 18+58·p (p=4–8), where m and p – varying EO and PO units respectively.*

Ключевые слова: *идентификация оксиэтилированных нонилфенолов, окислительная деструкция, метод хромато-масс спектрометрии*

Keywords: *identification of nonylphenol ethoxylates, preparate OP-10, photoozonation products, GC/MS*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире в объектах водных систем идентифицированы и определены нонилфенолы и оксиэтилированные нонилфенолы и другие родственные соединения [1]. В природной воде Днепра также идентифицированы оксиэтилированные фенолы и алкилфенолы (моно-, ди-, тритретбутилфенолы [2], нонилфенолы [3]). В литературе рассмотрены аналитические методы выделения и концентрирования из воды, седиментов, ила газовой и классической жидкость-жидкостной экстракцией, экстракцией Сокслета, твердофазной и сверхкритической флюидной экстракцией, а также хроматографического разделения выделенных сложных смесей этих соединений методами нормально- и обращеннофазной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), капиллярной газовой хроматографии (ГХ) при использовании общих ЖХ- и ГХ-детекторов и, особенно, масс-спектрометрической техники (ГХ/МС, ЖХ/МС, ЖХ/МС/МС) [1−5]. Поскольку нонилфенолы, оксиэтилированные нонилфенолы и другие родственные соединения широко распространены в различных формах нахождения [6], обладают повышенной устойчивостью и токсичностью в объектах водных систем, способны к биоаккумулированию, воздействуют на гормональную систему живых организмов [7], поэтому пристальное внимание научной общественности обращено на вопросы персистентности и разрушения этих соединений в водных объектах [8], включая их аэробную биодеградацию [9]. Во избежание попадания ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водные системы особое внимание уделяется изучению их предварительного разрушения окислительными методами [10−12].

В данной работе решали идентификационную задачу исходных оксиэтилированных нонилфенолов в препарате ОП-10 и ограниченно-летучих промежуточных продуктов его фотоозонирования, которая предполагает расшифровку сложных смесей органических соединений неизвестного состава.

© М.В. Милюкин

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика подготовки исходного препарата к исследованию методом хромато-масс-спектрометрии. Определенную навеску (0,2 г) исходного препарата ОП-10 (алкилфенолы и оксиэтилированные алкилфенолы) [13−15], растворяли в метаноле (10 мл) и метанольный раствор этого вещества исследовали методом ГХ/МС по полному ионному току (Total Ion Current) (TIC) в режиме SCAN.

Методика фотоозонирования препарата ОП-10. Методика фотоозонирования водных растворов ионогенных ПАВ описана в [10, 11]. Аналогично проведено фотоозонирование препарата ОП-10. Суть ее заключается в следующем: модельные растворы ОП-10 обрабатывали в режиме одновременного воздействия О3 и внешнего непрерывного УФ-облучения, создаваемого лампой ДБ-15 отечественного производства [12].

Методика твердофазной экстракции продуктов окислительной деструкции, образующихся при фотоозонировании препарата ОП-10. Водные растворы препарата ОП-10 массовой концентрации 48,0 мг/л после фотоозонирования (O_3/УФ-воздействие) при различных дозах поглощенного озона (4,0, 7,7, 18,6 мг/л) и соответствующей продолжительности взаимодействия (2, 4, 10 мин) объемом 500 мл при pH=4,40–4,80 пропускали со скоростью 25,0 мл/час через колонку размером (120×10) мм, заполненную пористым полимерным сорбентом XAD-2 (~ 2,5 г). Сорбированные ограниченно-летучие продукты окислительной деструкции, образующиеся при фотоозонировании, элюировали с сорбента ацетоном, затем упаривали досуха на роторном испарителе, сухой остаток реэкстрагировали метанолом (5 мл). Коэффициент концентрирования − $K=1{,}0\cdot10^2$. Методика сорбции ограниченно-летучих органических соединений, их элюирования с сорбентов органическими растворителями, упаривания и реэкстрации подробно описана в [16–18]. Метанольные реэкстракты продуктов окислительной деструкции ОП-10 исследовали методом ГХ/МС по TIC в режиме SCAN.

Методика хромато-масс-спектрометрического исследования исходного препарата ОП-10 и ограниченно-летучих продуктов его фотоозонирования. Идентификацию исходного препарата и продуктов его фотоозонирования проводили методом ГХ/МС (газовый хроматограф HP5890 серии II с масс-селективным детектором HP5972A фирмы Hewlett-Packard с квадрупольным анализатором масс (GC HP5890 Series II / MSD HP5972A)). Масс-спектры разделенных с высокой эффективностью веществ на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS (30м·0,25мм·0,25мкм) фирмы Hewlett-Packard с метилсиликоновой (HP-5MS содержит 5% фенилметилсиликона) жидкой неподвижной фазой получали при электронно-ударной ионизации (ЭУИ) и сравнивали с масс-спектрами библиотеки Wiley. Управление прибором, сбор и обработку данных осуществляли компьютером фирмы Hewlett-Packard HP Vectra PC при использовании программ ChemStation.

Условия хроматографирования (GC HP5890 Series II). Растворы исходного вещества и реэкстракты соответствующих концентратов продуктов его фотоозонирования шприцем Hamilton (1 мкл) вводили в инжектор газового хроматографа в ручном режиме без расщепления потока (splitless 1 мин) при вместимости вставки, равной 200 мкл. Линейная скорость потока газа-носителя (гелия) через колонку составляла 30 см/с, которую контролировали электронным измерителем потока HP5182-3494. Программирование температуры термостата колонок – от 60 (2 мин) до 300 °С со скоростью 8 °С/мин, далее – изотерма при максимально заданной температуре в течение 15 мин. Температура инжектора – 280 °С. Начало сбора данных производили через 3 мин после ввода пробы в испаритель газового хроматографа (Solvent delay – 3 мин).

Параметры работы MSD HP5972A. Выходящие из колонки вещества подвергали ЭУИ (энергия 70 эВ). Ток эмиссии электронов катода – 0,2 мА. Масс-спектры регистрировали электронным умножителем при напряжении -1,7 – -1,8 кВ в диапазоне масс 33–700 а.е.м. при величине вакуума $2\cdot10^{-5}$ мм Hg (Torr) в области источника ионов. Частота сканирования масс-спектров – 0,7–1,0 Гц. Калибровку масс-спектрометра в режиме натекания гелия проводили по веществу сравнения FC-43 (перфтортрибутиламин). При этом чувствительность по интенсивности иона 69 а.е.м. составляла $(1{,}6–3{,}2)\cdot10^6$ усл. ед. Температура детектора – 250, анализатора масс и интерфейса – 180 и 280 °С.

Идентификацию соединений исходного вещества и продуктов его фотоозонирования проводили методом ГХ/МС также на хромато-масс-спектрометре QP-5050A фирмы Shimadzu с квадрупольным анализатором масс. Масс-спектры разделенных с высокой эффективностью веществ на кварцевой капиллярной колонке DB-5MS (30м·0,25мм· 0,25мкм) фирмы J∝W Scientific (USA) с метилсиликоновой (DB-5MS содержит 5% фенилметилсиликона) жидкой неподвижной фазой полу-

чали при ЭУИ и сравнивали с масс-спектрами библиотек NIST107.LIB и NIST21.LIB.

Управление прибором, сбор и обработку данных осуществляли компьютером фирмы Samsung при использовании программ CLASS-5000.

Условия хроматографирования (GC-17A). Растворы исходного вещества и реэкстракты соответствующих концентратов продуктов его фотоозонирования шприцем Hamilton (1 мкл) вводили в инжектор газового хроматографа без расщепления потока (splitless 1 мин). Начальное давление газа-носителя (гелия) на входе в колонку – 90, конечное давление – 160 кПа. При этом линейная и объемная скорости потока газа-носителя через колонку постоянны и соответственно составляли 44,1 см/с и 1,5 мл/мин; программирование температуры термостата колонок – от 60 (2 мин) до 300 °С со скоростью 8°С/мин, далее – изотерма при максимально заданной температуре в течение 9 мин. В соответствии с режимом программирования температуры анализа одновременно происходит программирование давления газа-носителя. Общее время хроматографического режима программирования – 41 мин. Начало сбора данных производили через 4 мин после ввода пробы в испаритель газового хроматографа (Solvent cut – 3 мин, Solvent delay – 4 мин). Температура инжектора – 280 °С.

Параметры работы масс-спектрометра QP-5050A, Выходящие из колонки соединения подвергали ЭУИ (энергия 70 эВ). Напряжение детектора – -1,5 кВ. Масс-спектры при этом напряжении регистрировали электронным умножителем в диапазоне масс 90–700 а.е.м. (исходное вещество) и 50–700 а.е.м. (продукты фотоозонирования) при вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм Hg (Torr) в области источника ионов. Скорость сканирования – 1000 а.е.м./с, интервал сканирования – 1 с. Порог шума – 1000. Калибровку масс-спектрометра в режиме натекания гелия проводили по веществу сравнения FC-43. При этом чувствительность по интенсивности линии 69 а.е.м. составляла $(1{,}8–3{,}0) \cdot 10^6$ усл. ед. Температура детектора и анализатора масс и интерфейса соответственно – 300 и 310 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено высокоэффективное хроматографическое разделение и масс-селективное детектирование индивидуальных соединений препарата ОП-10 согласно приведенной методике методом ГХ/МС по TIC в режиме SCAN. Компьютерный поиск масс-спектров разделенных соединений данного класса в библиотеках Wiley, а также NIST107.LIB и NIST21.LIB, за исключением исходных нонилфенолов, не привел к желаемому результату.

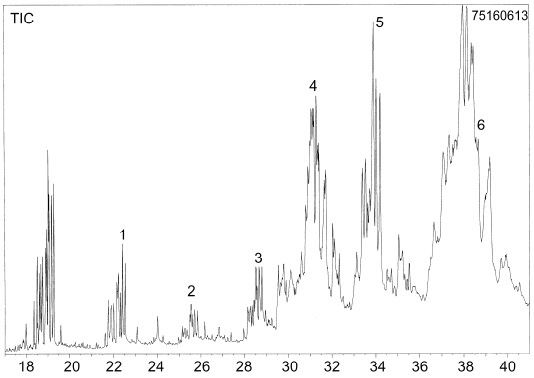

Рис. 1. Масс-хроматограмма по TIC препарата ОП-10.

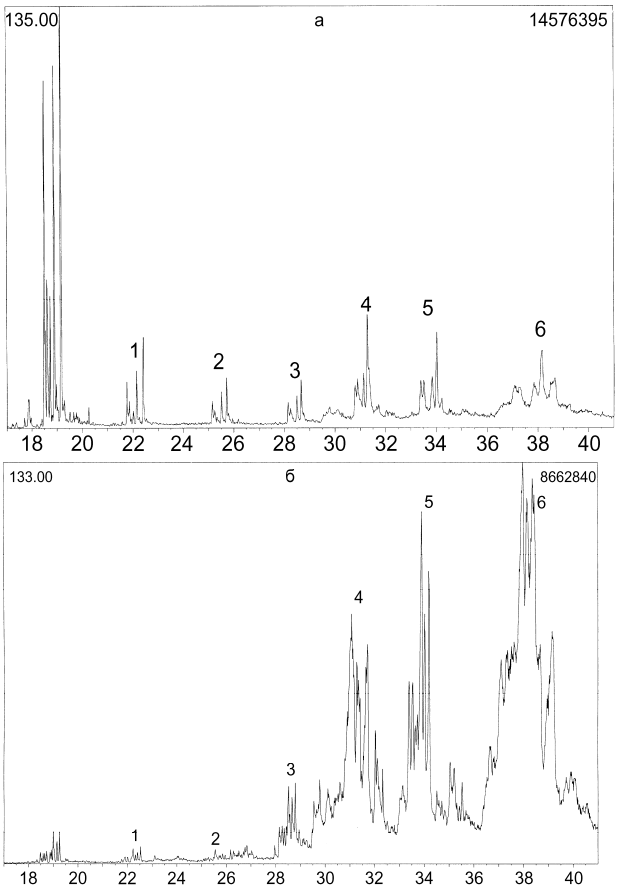

Рис. 2. Реконструированная масс-хроматограмма (экстракт из хроматограммы по TIC исходного ОП-10 (рис. 1)) характеристического для алкилфенолов иона с m/z 135 и характеристического для олигоэтиленгликолей иона с m/z 133; 1–6 – группы оксиэтилированных нонилфенолов соответственно с n=2–7 (аналогично см. рис. 1).

© М.В. Милюкин

Поэтому идентификация последних в таком варианте хромато-масс-спектрометрии оказалась невозможной.

Индивидуальные соединения препарата ОП-10 идентифицированы при использовании закономерностей фрагментации молекул данного класса в варианте хромато-масс-спектрометрии без компьютерного поиска масс-спектров. Идентифицированные соединения исходного препарата приведены в табл. 1. На рис. 1 представлена масс-хроматограмма по TIC исходного препарата ОП-10 в интервале t_R=17−41 мин.

Экстракт из хроматограммы по TIC исходного вещества ионов с m/z 93, 107, 121, 135, 149, 163 приводит к реконструированным масс-хроматограммам, которые показывают интенсивную по TIC группу низкомолекулярных алкилфенольных соединений и 9 менее интенсивных групп конденсированных алкилфенолов.

На рис. 2а приведена масс-хроматограмма ароматической составляющей ОП-10 по иону с m/z 135 в этом же интервале t_R (показано только 6 групп). Вклад в TIC оксиэтилированных алкилфенолов зависит от мольных долей ароматической и олигоэтиленгликольной составляющих, входящих в соответствующие конденсированные алкилфенолы, а также от фрагментации молекул при ЭУИ и молекулярно-массового распределения отдельных групп олигооксиэтилированных алкилфенолов, входящих в состав препарата ОП-10. Экстракт из хроматограммы по TIC исходного вещества характеристических для олигоэтиленгликолей ионов с m/z 59, 75, 89, 101, 119, 133 приводит к реконструированным масс-хроматограммам, которые показывают олигоэтиленгликольную составляющую ОП-10. На рис. 2б показана реконструированная масс-хроматограмма по характеристическому для олигоэтиленгликолей иону с m/z 133. Анализ масс-спектров индивидуальных соединений после хроматографического разделения сложной смеси метанольного раствора исходного вещества показывает, что этот синтетический продукт представляет собой сложную смесь органических соединений, молекулярная масса которых описывается формулой 220+44·m (где m – число оксиэтильных звеньев, равное 1–10–12, максимум которых приходится на m=4–8), т.е. в состав исходного продукта входят низкомолекулярные алкилфенолы с радикалом C_7–C_9 (в основном C_9) и оксиэтилированные нонилфенолы с различным числом оксиэтильных групп (табл. 1).

Таблица 1. Характеристические ионы в масс-спектрах (70 эВ, диапазон масс 90–700 а.е.м., QP-5050A, Shimadzu) соединений препарата ОП-10

Скан	t_R, мин	Характеристические ионы масс-спектра, m/z	Формула	m
1	2	3	4	5
912	18,183	91, 107, 121 (100%), 134, 149, 163, 177, 207, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	0
915*	18,233	91, 107, 121 (100%), 135, 149, 163, 175, 207, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
922	18,350	91, 95, 107, 121, 135 (100%), 149, 175, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
928	18,450	91, 95, 107, 121, 135 (100%), 149, 161, 191, 207, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
950	18,817	91, 95, 107, 121, 135 (100%), 149, 163, 177, 191, 207, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
960	18,983	91, 95, 107, 121, 135 (100%), 149, 163, 191, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
966	19,083	91, 107, 121, 135, 149 (100%), 163, 177, 191, 207, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
966*	19,083	91, 107 (100%), 121, 135, 149, 163, 177, 207, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
971*	19,167	91, 95, 107, 121, 135 (100%), 149, 163, 191, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
982*	19,350	91, 107 (100%), 121, 135, 149, 163, 177, 191, 207, 220	$C_9H_{19}C_6H_4OH$	
1123	21,700	91, 107, 121, 135, 149, 165, 179 (100%), 193, 221, 264	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)H$	1
1145	22,067	91, 107, 121, 135, 151, 165, 179 (100%), 193, 207, 221, 264	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)H$	
1148	22,117	91, 107, 121, 135, 151, 165, 179, 193, 207 (100%), 221, 235, 249, 264	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)H$	
1160	22,317	91, 103, 107, 121, 135, 149, 165, 179 (100%), 193, 207, 235, 264	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)H$	
1164*	22,383	91, 107, 121, 135, 149, 165, 179 (100%), 193, 207, 221, 235, 249, 264	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)H$	
1325	25,067	91, 107, 121, 135, 149, 161, 177, 193, 209, 223 (100%), 237, 251,	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2H$	2

		265, 281, 308		
1347	25,433	91, 107, 121, 135, 149, 163, 177, 195, 209, 223 (100%), 237, 251, 265, 281, 289, 308	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2H$	
1356	25,583	91, 107, 121, 135, 149, 163, 179, 195, 209, 223 (31%), 237, 251 (100%), 265, 289, 308	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2H$	
1357	25,600	91, 103, 107, 121, 135, 149, 163, 179, 193, 209, 223 (31%), 237, 251 (100%), 265, 279, 308	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2H$	
1358	25,617	91, 107, 121, 135 (100%), 149, 163, 179, 193, 207, 223 (87%), 237, 251 (79%), 265, 281, 308	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2H$	
1359	25,633	91, 107, 121, 135, 149, 161, 179, 207, 223 (100%), 237, 251, 265, 308	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2H$	
1363*	25,700	91, 107, 121, 135, 149, 163, 179, 207, 223 (100%), 237, 251, 265, 281, 308	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_2H$	
1504	28,050	91, 107, 121, 135, 147, 161, 179, 207, 223, 237, 267 (100%), 281, 309, 341, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	3
1506	28,083	91, 107, 121, 135, 149, 161, 179, 205, 223, 253, 267 (100%), 281, 295, 309, 323, 337, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	
1510*	28,150	91, 107, 121, 135, 149, 161, 177, 207, 237, 267 (100%), 281, 295, 323, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	
1525	28,400	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 207, 223, 237, 253, 267 (100%), 281, 295, 310, 323, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	
1531*	28,500	91, 107, 121, 133, 147, 161, 175, 193, 223, 253, 267 (100%), 281, 295, 309, 323, 341, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	
1536	28,583	91, 107, 121, 135, 149, 161, 179, 205, 223, 237, 253, 267 (100%), 281, 295, 309, 323, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	
1537	28,600	91, 107, 121, 135, 147, 161, 177, 205, 223, 237, 253, 267 (100%), 281, 295, 309, 323, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	
1540*	28,650	91, 107, 121, 135, 147, 161, 175, 207, 237, 267 (100%), 281, 295, 309, 323, 352	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_3H$	
1662	30,683	91, 107, 121, 135, 147, 161, 177, 193, 207, 223, 251, 267, 281, 295, 311 (100%), 325, 339, 353, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	4
1668*	30,783	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 189, 205, 223, 249, 267, 281, 297, 311 (100%), 325, 339, 367, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1669	30,800	91, 107, 121, 135, 147, 161, 177, 191, 205, 223, 237, 251, 267, 281, 297, 311 (100%), 325, 339, 353, 367, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1681	31,000	91, 107, 121, 135, 147, 163, 177, 189, 207, 223, 251, 281, 311, 325, 339 (100%), 353, 367, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1683	31,033	91, 107, 121, 135, 147, 161, 177, 189, 207, 221, 233, 247, 267, 281, 297, 311 (100%), 325, 339, 353, 367, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1691	31,167	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 189, 207, 219, 251, 281, 295, 311, 325, 339, 353, 367, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1692	31,183	91, 107, 121, 135, 147, 161, 177, 189, 205, 223, 251, 281, 311 (100%), 325, 339, 353, 367, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1697*	31,267	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 189, 205, 219, 249, 267, 281, 295, 311 (100%), 325, 339, 355, 367, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1698*	31,283	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 189, 205, 223, 249, 267, 293, 311 (100%), 325, 339, 355, 381, 396	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_4H$	
1816	33,250	91, 107, 121, 133, 147, 161, 175, 207, 219, 237, 267, 281, 295, 311, 325, 355 (100%), 369, 383, 411, 425, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	5
1818	33,283	91, 107, 121, 133, 147, 161, 175, 191, 205, 219, 237, 267, 281, 295, 311, 325, 355 (100%), 369, 383, 411, 425, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1823	33,307	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 205, 219, 249, 267, 281, 295,	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	

© М.В. Милюкин

		311, 325, 355 (100%), 369, 383, 411, 440		
1824*	33,383	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 191, 205, 219, 233, 267, 295, 325, 355 (87%), 369, 383, 411, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1831*	33,500	91, 107, 121, 133, 147, 161, 175, 191, 205, 219, 237, 267, 295, 325, 355 (100%), 369, 383, 411, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1832*	33,517	91, 107, 121, 133, 147, 161, 175, 191, 205, 219, 237, 267, 295, 325, 355 (100%), 369, 383, 411, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1844	33,717	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 205, 219, 247, 267, 281, 295, 325, 355 (100%), 369, 383, 397, 411, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1851*	33,833	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 189, 205, 219, 233, 247, 267, 295, 325, 355 (83%), 369, 383, 397, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1855	33,900	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 205, 219, 249, 267, 281, 295, 325, 355 (100%), 369, 383, 397, 411, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1856	33,917	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 205, 217, 249, 267, 281, 295, 325, 355 (100%), 369, 383, 397, 411, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1858	33,950	91, 107, 121, 133, 147, 161, 177, 205, 223, 249, 267, 325, 355 (100%), 369, 383, 411, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1862*	34,017	91, 107, 119, 133, 147, 161, 177, 189, 205, 219, 249, 267, 295, 325, 355 (100%), 369, 383, 397, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
1864*	34,050	91, 107, 119, 133, 147, 161, 177, 189, 205, 219, 249, 267, 293, 311, 341, 355 (100%), 369, 397, 440	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_5H$	
2046*	37,083	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 177, 191, 205, 219, 233, 249, 281, 311, 341, 369, 399 (41%), 413, 427, 443, 457, 484	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_6H$	6
2057*	37,267	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 191, 205, 219, 237, 249, 267, 281, 311, 339, 369, 399 (44%), 413, 427, 443, 484	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_6H$	
2092*	37,850	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 189, 205, 219, 233, 247, 281, 311, 339, 369, 399 (28%), 413, 427, 443, 471, 484	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_6H$	
2112*	38,183	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 177, 189, 205, 219, 249, 267, 293, 311, 339, 369, 399 (55%), 413, 443, 457, 471, 484	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_6H$	
2521*	45,000	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 177, 189, 205, 219, 249, 267, 293, 311, 337, 355, 383, 413, 443 (58%), 457, 471, 485, 528	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_7H$	7
2525*	45,067	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 177, 189, 205, 219, 249, 267, 293, 311, 337, 355, 383, 399, 413, 443 (41%), 457, 471, 485, 528	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_7H$	
2858*	50,617	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 177, 193, 205, 219, 233, 249, 267, 293, 311, 339, 369, 427, 457, 487 (26%), 501, 515, 529, 572 (0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$	8
2859*	50,633	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 177, 189, 205, 219, 249, 267, 293, 311, 339, 369, 413, 443, 487 (28%), 501, 515, 529, 572 (около 0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$	
2866*	50,750	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 193, 207, 219, 237, 267, 281, 295, 325, 355, 369, 397, 429, 443, 457, 487 (15%), 501, 515, 529, 572	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$	
3206*	56,417	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 189, 205, 219, 233, 249, 267, 281, 295, 325, 355, 369, 397, 429, 457, 487 (21%), 501, 515, 531 (0%), 616 (0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	9
3212*	56,517	91, 103, 121, 133 (100%), 147, 161, 177, 189, 207, 219, 233, 267, 281, 295, 325, 355, 381, 399, 429, 457, 487 (25%), 501, 515, 529, 531 (около 0%), 616 (около 0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	
3223*	56,700	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 161, 175, 193, 207, 219, 237, 267, 281, 295, 325, 355, 369, 396, 413, 443, 471, 487 (15%), 501, 515, 529, 531 (около 0%), 616 (около 0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	

3233*	56,867	91, 103, 107, 133 (100%), 147, 175, 193, 207, 219, 237, 267, 281, 295, 325, 355, 369, 395, 413, 443, 487 (13%), 501, 525, 531 (около 1%), 616 (0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	
3251*	57,167	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 151, 175, 189, 207, 219, 237, 263, 281, 295, 325, 383, 413, 443, 472, 487 (8%), 501, 515, 531 (около 1%), 616 (0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	
3256*	57,250	91, 107, 121, 133 (100%), 147, 151, 175, 191, 207, 219, 233, 263, 281, 293, 311, 339, 369, 395, 413, 444, 487 (6%), 501, 515, 531 (около 1%), 616 (0%)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	

***** повторный эксперимент

Из-за низкого содержания высших групп оксиэтилированных нонилфенолов (m=10–12) и ограниченных условий хроматографирования в рамках данного метода исследования пики этих соединений имеют низкую интенсивность и по этой причине на рис. 1 не показаны (показано только 6 групп). В водной среде может наблюдаться другой максимум оксиэтильных звеньев в оксиэтилированных нонилфенолах и даже его сезонное изменение [18]. Несмотря на сложную смесь органических соединений, входящих в состав этого препарата, расшифровка индивидуальных соединений проведена сравнительно легко при использовании масс-спектров электронного удара. Масс-спектры разделенных соединений содержат молекулярные ионы $M^{+\cdot}$ низкой интенсивности: m/z 220 (1–2%), m/z 264 (1–3%), m/z 308 (1–5%), m/z 352 (1–5%), m/z 396 (1–5%), m/z 440 (8–10%), m/z 484 (1–5%), m/z 528 (1%), m/z 572 (около 1%), m/z 616 (менее 1%). Тем не менее, это позволяет предположить принадлежность их к ряду соответствующих оксиэтилированных нонилфенолов. В большинстве масс-спектров соединений соответствующих групп присутствуют линии с m/z 135 (100%), 179 (100%), 223 (100%), 267 (100%), 311 (100%), 355 (100%), 399 (28–55%), 443 (41–58%), 487 (15–28%), 531 (~ 1%), которые представляют собой осколочные ионы общей формулы $[M–85]^+$. Иными словами, молекулярные ионы оксиэтилированных нонилфенолов претерпевают изменения под действием ЭУИ с разрывом у третичного атома углерода углеводородного радикала ароматического кольца, т.е. происходит выброс протона $H^{\cdot}$ и нейтральной молекулы 2-метилпентена-1.

В масс-спектрах олигооксиэтилированных нонилфенолов всегда присутствуют интенсивные ионы $[CH_2CH_2OH]^+$ с m/z 45 и $[(CH_2CH_2O)_2H]^+$ с m/z 89. Другие закономерности фрагментации просты и по этой причине легко предсказуемы. Например, последовательные выбросы из $M^{+\cdot}$ группы $^{\cdot}CH_3$ и нейтральной молекулы этена C_2H_4, а также одной или двух нейтральных частиц CH_2, что в сумме с этеном будет составлять выброс пропена C_3H_6 или бутена C_4H_8. Это можно проследить на примере тетраоксиэтилированного нонилфенола: $M^{+\cdot}$ с m/z 396 при последовательном выбросе частицы $^{\cdot}CH_3$ и нейтральных молекул C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 приводит к соответствующим ионам с m/z 381, 353, 339 и 325. Причины образования гомологического ряда характеристических ионов для алкилфенолов с m/z 93, 107, 121, 135, 149, 163 понятны. В этом случае неизбежно также и образование тропилий катиона $[C_7H_7]^+$ с m/z 77. Методом ГХ/МС по TIC в режиме SCAN получены масс-хроматограммы микропримесей ограниченно-летучих продуктов окислительной деструкции, образующихся при фотоозонировании. Идентификация образующихся соединений по масс-спектрам электронного удара, как и в случае соединений исходного препарата, оказалась также относительно сложной задачей при прямом компьютерном поиске масс-спектров соединений реальной смеси в соответствующих библиотеках. На рис. 3 представлена масс-хроматограмма по TIC продуктов фотоокислительной деструкции исходного препарата ОП-10 (доза O_3/УФ 7,7 мг/л, продолжительность обработки 4 мин) в интервале t_R=3−36 мин.

Экстракты из хроматограммы по TIC сложной смеси образующихся продуктов деструкции характеристических ионов с m/z 59, 75, 89, 101, 119, 133 показывают на реконструированных масс-хроматограммах наличие двух рядов в виде гауссиан (9 пиков олигоэтиленгликолей и 6 пиков олигопропиленгликолей), которые сильно различаются по своей интенсивности. На рис. 4 приведена масс-хроматограмма по иону с m/z 89 (экстракт из хроматограммы по TIC продуктов фотоозонирования ОП-10 (рис. 3)), из которого следует, что основной (интенсивный) ряд состоит из 8 пиков (пики 2−9), неосновной (неинтенсивный) ряд состоит из 6 пиков (пики 1′–6′) в этом же интервале t_R.

Проведена идентификация пиков основного ряда (табл. 2). Масс-спектр пика 1 (время удерживания t_R=5,683 мин, скан 162) имеет следующие

© М.В. Милюкин

характеристические ионы: m/z 55, 59, 75 (100%), 76 (40%), 88, 89, 105. Сравнение данного масс-спектра с масс-спектром из библиотек NIST107.LIB и NIST21.LIB не приводит к желаемому результату.

Данное соединение не идентифицировано в результате библиотечного поиска. Этот пик на рис. 4 не показан. Соединение может быть прослежено по иону с m/z 75. Масс-спектр пика 2 (t_R=10,617 мин, скан 458) имеет следующие характеристические ионы: m/z 58 (100%), 75, 89 (55%), 101, 119 (5%). Сравнение данного масс-спектра с масс-спектром из библиотек NIST107.LIB и NIST21.LIB приводит к соединению с самой высокой вероятностью в данном случае, которым является 2,3-диметокси-1,4-бутандиол с молекулярной массой, равной 150 и вероятностью соответствия масс-спектров 85%. Идентификация данного соединения недостоверна.

Рассмотрим масс-спектр пика 3 (t_R=15,300 мин, скан 739). Характеристические ионы этого пика: m/z 58, 59, 73, 75, 89 (100%), 101, 102, 119, 133 (3%), 151, 163 (1%).

В результате библиотечного поиска выбрали масс-спектры четырех ближайших соединений, соответствующие масс-спектру идентифицируемого соединения с вероятностью соответствия от 89 до 77%.

Наибольшую из них вероятность соответствия (89%) имеет соединение 1,3,4-триметоксибутан-2-ол. Молекулярная масса этого соединения равна 164, брутто-формула – $C_7H_{16}O_4$. Это соединение не является истинным продуктом. Масс-спектр пика 4 (t_R=19,267–19,367 мин, скан 977–983) имеет следующие характеристические ионы: m/z 59, 73, 75, 89 (100%), 101, 103, 119, 133 (10%), 151, 163. В этом масс-спектре заметно увеличивается интенсивность иона с m/z 133 до 10%. Библиотечный поиск также приводит к соединению – триметоксибутан-2-олу с вероятностью 85%. Идентификация данного соединения недостоверна.

Масс-спектр пика 5 (t_R=22,867–22,983 мин, скан 1193–1200) имеет следующие характеристические ионы: m/z 59, 73, 75, 89 (100%), 103, 119, 133 (20%), 147, 151, 163, 177, 195. В этом масс-спектре также увеличивается интенсивность иона с m/z 133 до 20% и библиотечный поиск также приводит к соединению – триметоксибутан-2-олу с вероятностью соответствия масс-спектров 81%, т.е. наблюдается тенденция к снижению вероятности.

Идентификация данного соединения недостоверна.

Таблица 2. Характеристические ионы в масс-спектрах (70 эВ, диапазон масс 50–700 а.е.м., QP-5050A, Shimadzu) ограниченно-летучих продуктов фотоозонирования (олигоэтиленгликоли) ОП-10

Скан	t_R, мин	Характеристические ионы масс-спектра, m/z	Формула	m
1	2	3	4	5
162	5,617	55, 59, 73, 75 (100%), 76 (40%), 88, 89, 105	$HO(CH_2CH_2O)_2H$	2
458	10,617	58 (100%), 59, 73, 75, 87, 88, 89 (55%), 101, 119 (5%)	$HO(CH_2CH_2O)_3H$	3
737	15,267	58, 59, 73, 75, 87, 88, 89 (100%), 101, 119, 133 (3%), 151, 163 (1%)	$HO(CH_2CH_2O)_4H$	4
983	19,367	58, 59, 73, 75, 87, 88, 89 (100%), 101, 103, 119, 133 (10%), 151, 163	$HO(CH_2CH_2O)_5H$	5
1200	22,983	58, 59, 73, 75, 87, 88, 89 (100%), 103, 119, 133 (20%), 147, 163, 177, 195	$HO(CH_2CH_2O)_6H$	6
1390	26,150	58, 59, 73, 75, 87, 88, 89 (100%), 103, 113, 133`(25%), 147, 151, 163, 175, 195	$HO(CH_2CH_2O)_7H$	7
1561	29,000	58, 59, 73, 75, 87, 88, 89 (100%), 101, 103, 133 (40%), 147, 175, 195, 219, 251, 283	$HO(CH_2CH_2O)_8H$	8
1722	31,517	58, 59, 72, 87, 88, 89 (100%), 101, 103, 133, 135, 147, 163, 177, 197, 207, 221, 251	$HO(CH_2CH_2O)_9H$	9

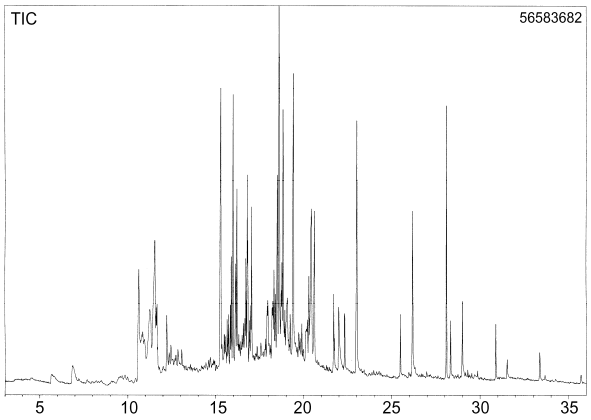

Рис. 3. Масс-хроматограмма по TIC продуктов деструкции ОП-10.

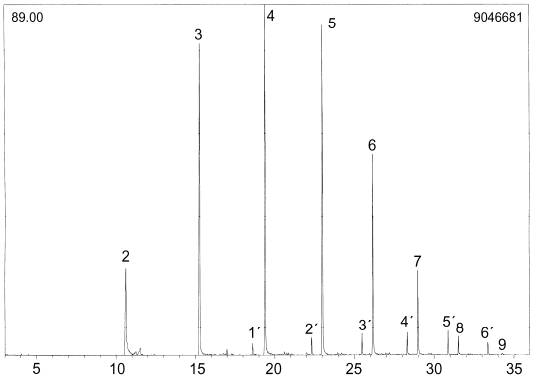

Рис. 4. Реконструированная масс-хроматограмма (экстракт из хроматограммы по TIC продуктов деструкции ОП-10 (рис. 3)) характеристических для олигоэтиленгликолей (пики 1–9) и пропиленгликолей (пики 1′–6′) ионов с m/z 89 (б).

Таблица 3. Характеристические ионы в масс-спектрах (70 эВ, диапазон масс 50–700 а.е.м., QP-5050A, Shimadzu) ограниченно-летучих продуктов фотоозонирования (олигопропилен-гликоли) ОП-10.

Скан	t_R, мин	Характеристические ионы масс-спектра, m/z	Формула	p
1	2	3	4	5
938	18,617	55 (100%), 57, 59, 67, 81, 95, 109, 110 (95%), 111, 123, 137, 138 (70%), 139, 151, 152 (60%), 170, 179, 183, 197, 211	$HO(CH_2CH_2CH_2O)_4H$	4
1160	22,317	55, 57, 58 (100%), 73 (70%), 86 (73%), 87, 89, 101, 103 (74%), 117, 147 (27%), 179, 191, 207, 235, 251, 255, 281	$HO(CH_2CH_2CH_2O)_5H$	5
1351	25,500	55, 57, 58 (100%), 59, 73 (70%), 87 (72%), 89, 101, 103 (70%), 117, 133, 147 (40%), 175, 191, 207, 237, 265, 281, 327, 353	$HO(CH_2CH_2CH_2O)_6H$	6
1521	28,333	55, 57, 58, 59 (100%), 73 (90%), 87 (85%), 89, 103 (70%), 117, 133, 147 (22%), 147, 175, 169, 189, 191, 207, 223, 265, 281, 291, 301, 329, 366, 385, 406	$HO(CH_2CH_2CH_2O)_7H$	7
1673	30,867	55, 57, 58 (100%), 59 (95%), 73, 87, 89, 101, 103 (60%), 117, 133, 147 (30%), 191, 207, 227, 251, 295, 281, 295, 329, 355, 393, 415	$HO(CH_2CH_2CH_2O)_8H$	8
1823	33,367	55, 57, 58 (100%), 59 (93%), 73, 87 (90%), 89 (85%), 101, 103 (55%), 117, 133, 147 (30%), 191, 207 (40%), 221, 251, 281, 295, 281, 295, 327, 355, 373, 394, 415, 522	$HO(CH_2CH_2CH_2O)_9H$	9

Масс-спектр пика 5 в другом сканновом интервале (t_R=22,833–23,050 мин, скан 1191–1204) аналогичен предыдущему и имеет следующие характеристические ионы: m/z 59, 73, 89 (100%), 103, 119, 133 (25%), 147, 151, 163, 177, 195. В этом масс-спектре также увеличивается интенсивность иона с m/z 133 до 25% и библиотечный поиск также приводит к соединению – 1,2,4-триметоксибутан-2-олу с вероятностью соответствия масс-спектров 85%. В этом случае, идентификация данного соединения недостоверна.

Масс-спектр пика 6 (t_R=26,050–26,150 мин, скан 1384–1390) имеет следующие характеристические ионы: m/z 59, 73, 75, 89 (100%), 103, 113, 119, 133 (23–25%), 147, 151, 163, 175, 195. В этом масс-спектре интенсивность линии, соответствующей иону с m/z 133, увеличилась до 23–25% и библиотечный поиск также приводит к соединению – 1,3,4-триметоксибутан-2-олу с вероятностью соответствия масс-спектров 79%. Идентификация данного соединения недостоверна.

Масс-спектр пика 7 (t_R=28,900–29,000 мин, скан 1555–1561) имеет следующие характеристические ионы: m/z 59, 73, 89 (100%), 103, 133 (40%), 175, 195, 219, 251, 283. В этом масс-спектре интенсивность линии, соответствующей иону с m/z 133,

© М.В. Милюкин

увеличилась до 40%. Библиотечный поиск приводит также к соединению – 1,3,4-триметоксибутан-2-олу с вероятностью соответствия масс-спектров 80%. Идентификация данного соединения также недостоверна. Аналогичная картина наблюдается при анализе масс-спектров пиков 8 и 9.

В масс-спектрах олигоэтиленгликолей или их монометиловых эфиров всегда присутствуют интенсивные ионы $[CH_2CH_2OH]^+$ с m/z 45, $[CH_2CH_2CH_2OH]^+$ с m/z 59, $[CH_2CH_2OCH_2OH]^+$ с m/z 75 и $[(CH_2CH_2O)_2H]^+$ с m/z 89. Другие закономерности фрагментации также могут быть прослежены и объяснены. Тщательно проведен анализ масс-спектров ограниченно-летучих продуктов фотодеструкции и при других условиях обработки препарата ОП-10. Идентификационная задача решена при использовании закономерностей фрагментации ЭУИ образующихся соединений.

В табл. 2 и табл. 3 представлены идентифицированные ограниченно-летучие промежуточные соединения фотоозонирования ОП-10, образующиеся при дозе O_3/УФ 7,7 мг/л и продолжительности обработки 4 мин.

В данном эксперименте следует ожидать два типа продуктов фотоозонирования исходного вещества. Первый тип продуктов – низкомолекулярные продукты окисления – альдегиды, кетоны, ацетали, кетали, ортоэфиры, альдегидокарбоновые кислоты, кетокарбоновые кислоты, оксикарбоновые кислоты, феноксикарбоновые кислоты, простые карбоновые кислоты, диальдегиды, дикетоны, дикарбоновые кислоты и др. [20–25]. Второй тип продуктов – свободные олигоэтиленгликоли.

Продукты глубокого окисления образуются за счет деструкции свободных низкомолекулярных алкилфенолов (различных изомерных гептил-, октил-, нонилфенолов), а также акилфенольной составляющей исходного вещества и образующихся в результате деструкции свободных олигоэтиленгликолей.

Довольно стабильными промежуточными продуктами деструкции при указанных условиях обработки ОП-10 являются олигоэтиленгликоли, молекулярная масса которых может быть выражена общей формулой $18+44 \cdot m$ (m=2–10). В данном случае второй тип продуктов в таком виде прослежен в процессе фотоозонирования (табл. 2).

Аналогично проведена идентификация продуктов деструкции неосновного ряда – олигопропиленгликолей (рис. 4, пики 1′–6′), образующихся также из препарата ОП-10 при фотоозонировании (табл. 3), молекулярная масса которых может быть выражена общей формулой $18+58 \cdot p$ (p=4–9). Это указывает на то, что в препарат ОП-10, помимо оксиэтилированных алкилфенолов, могут входить оксипропилированные алкилфенолы в небольшом количестве (1–5%).

Оксипропилированные алкилфенолы в исходном препарате не идентифицированы из-за его сложного качественного состава и их низкого содержания.

ВЫВОДЫ

Методом хромато-масс-спектрометрии при использовании закономерностей фрагментации ЭУИ проведена идентификация индивидуальных соединений, входящих в состав ОП-10. В нем идентифицированы свободные алкилфенолы с радикалом C_7–C_9 (в основном C_9) и оксиэтилированные алкилфенолы с различным числом оксиэтильных групп, т.е. этот синтетический препарат представляет собой сложную смесь органических соединений, молекулярная масса которых описывается формулой $220+44 \cdot m$ (где m – число оксиэтильных звеньев, равное 1–12, максимум которых приходится на m=4–6).

Методом хромато-масс-спектрометрии при использовании закономерностей фрагментации ЭУИ проведена идентификация соединений, образующихся при фотоозонировании модельного водного раствора ОП-10 массовой концентрации 48,0 мг/л при различных дозах озона 4,0, 7,7 и 18,6 мг/л и различной продолжительности воздействия соответственно 2, 4 и 10 мин, которыми являются низкомолекулярные продукты окисления, а также олигоэтиленгликоли (молекулярная масса может быть выражена формулой $18+44 \cdot m$, где m=2–10) и олигопропиленгликоли (молекулярная масса может быть выражена формулой $18+58 \cdot p$, где p=4–9).

При фотоозонировании препарата ОП-10 в указанных условиях сначала происходит быстрое разрушение свободных (алкил)нонилфенолов и (алкил)нонилфенольной составляющей исходного препарата (ароматического кольца и алкильного радикала) с образованием (накоплением) олигомерных этиленгликолей и пропиленгликолей как промежуточных продуктов окислительной деструкции. Разрушение олигоэтиленгликольной и олигопропиленгликольной составляющих ПАВ происходит сначала до более низкомолекулярных олигоэтиленгликолей и пропиленгликолей, а затем происходит их дальнейшее окисление до побочных продуктов (by-products) – карбонильных соединений, карбоновых кислот и других низкомолекулярных кислород-содержащих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.B. Lee. Review of analytical methods for the determination of nonylphenols and related compounds in envi-

ronmental samples // Water Qual. Res. J. of Canada. – 1999. – Vol. 34, N 1. – P. 3–35.

2. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция и идентификация неионогенных поверхностно-активных веществ класса оксиэтилированных фенолов и алкилфенолов в шахтных водах методом хромато-масс-спектрометрии // Химия и технология воды. – 1997. – Т. 19, № 6. – С. 588–604.

3. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция и хромато-масс-спектрометрическое определение ограниченно-летучих органических соединений водных систем // Каталог докладов III Международной конференции "Экстракция органических соединений" (ЭОС–2005) (Воронеж, Россия, 17–21 октября 2005 г.). – Воронеж, 2005. – С. 224.

4. Determination of dissolved nonylphenol ethoxylate surfactants in waste waters by gas stripping and isocratic high performance liquid chromatography / M.J. Scarlett, J.A. Fisher, H. Zhang, M. Ronan // Wat. Res. – 1994. – Vol. 28, N 10. – P. 2109–2116.

5. Derivatization LC/MS for the simultaneous determination of fatty alcohol and alcohol ethoxylate surfactants in water and wastewater samples // J.C. Dunphy, D.G. Pessler, S.W. Morrall, K.A. Evans, D.A. Robaugh, G. Fujimoto, A. Negahban // Environ. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 35, N 6. – P. 1223–1230.

6. D.T. Bennie. Review of the environmental occurence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates // Water Qual. Res. J. of Canada. – 1999. – Vol. 34, N 1. – P. 79–122.

7. M.R. Servos. Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates // Water Qual. Res. J. of Canada. – 1999. – Vol. 34, N 1. – P. 123–177.

8. R.J. Maguire. Review of the persistence of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in aquatic environments // Water Qual. Res. J. of Canada. – 1999. – Vol. 34, N 1. – P. 37–78.

9. Jonkers N., Knepper T.P., P.D. Voogt. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry // Environ. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 35, N 2. – P. 335–340.

10. Роль режимов УФ-облучения в процессе O_3/УФ-обработки растворов СПАВ / В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, А.Н. Сова, Ю.О. Швадчина // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 4. – С. 299–315.

11. Влияние УФ-излучения на кинетику окисления алкилбензолсульфоната натрия озоном в воде / В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, А.Н. Сова, Ю.О. Швадчина // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 2. – С. 99–108.

12. Влияние УФ-излучения на кинетику деструкции нонилфенолэтоксилата озоном в воде / В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Ю.О. Швадчина, А.Н. Сова, Л.В. Невинная, Ю.В. Сидоренко // Химия и технология воды. – 2004. – Т.26, №4. –С. 329–343.

13. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др.; под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.

14. ГОСТ 8433–81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1981.

15. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / Под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.

16. Милюкин М.В., Пилипенко А.Т. Выделение и концентрирование микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред методом твердофазной экстракции // Химия и технология воды. 1993. Т. 15, № 6. С. 419–424.

17. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред // Химия и технология воды. 1996. Т. 18, № 6. С. 606–614.

18. Милюкин М.В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных вод // Гидробиологический журнал. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 102–112.

19. Maruyama K., Yuan M., Otsuki A. Seasonal changes in ethylene oxide chain length of poly(oxyethylene)alkylphenyl ether nonionic surfactants in three main rivers in Tokyo / Environ. Sci. Technol. – 2000. – 34, No. 2. – P. 343–348.

20. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water / S.D. Richardson, A.D. Thruston, Jr., T.V. Caughran, P.H. Chen, T.W. Collette, T.L. Floyd, K.M. Schenck, B.W. Lykins, Jr., G.-R. Sun, G. Majetich // Environ. Sci. Technol. – 1999. – 33, No. 19. – P. 3368–3377.

21. Identification of new drinking water disinfection byproducts formed in the presence of bromide / S.D. Richardson, A.D. Thruston, Jr., T.V. Caughran, P.H. Chen, T.W. Collette, T.L. Floyd, K.M. Schenck, B.W. Lykins, Jr., G.-R. Sun, G. Majetich // Environ. Sci. Technol. – 1999. – 33, No. 19. – P. 3378–3383.

22. Вакуленко В.Ф., Милюкин М.В., Гончарук В.В. Образование карбонильных соединений при УФ-облучении природных вод // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006, № 2. – С. 53–58.

23. Вакуленко В.Ф., Милюкин М.В., Гончарук В.В. Влияние режимов фотоокисления на выход карбонильных соединений // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 3. – С. 397–403.

24. Милюкин М.В., Вакуленко В.Ф., Гончарук В.В. Исследование карбонильных продуктов окисления гуминовой кислоты озоном и совместно озоном и УФ-излучением // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 12. – С. 102–107.

25. Милюкин М.В., Вакуленко В.Ф., Гончарук В.В. Состав карбонильных соединений при озонировании и при O_3/УФ-обработке воды // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 3. – С. 48–55.

© М.В. Милюкин