

УДК 543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА МАГНИТНОМ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

© 2022 г. Ю. В. Карсакова^а, А. И. Фролова^а, Т. И. Тихомирова^{а, *}, Г. И. Цизин^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Предложен способ высокочувствительного определения хлор- и нитрофенолов в водных растворах, включающий концентрирование аналитов на магнитном гидрофобизированном кремнеземе и их определение в концентрате методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Оптимизированы условия хромато-масс-спектрометрического определения хлор- и нитрофенолов, выбраны условия сорбционного концентрирования фенолов в статическом режиме. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций аналитов 2–50 мкг/л. Пределы обнаружения аналитов предложенным способом ниже, чем ПДК фенолов в природных водах. Правильность определения фенолов подтверждена при анализе природной воды методом введено-найденно.

Ключевые слова: сорбция, химически модифицированный кремнезем, наночастицы магнетита, магнитные сорбенты.

DOI: 10.31857/S0044450222100073

Токсичные органические вещества поступают в окружающую среду в первую очередь благодаря промышленной деятельности человека и представляют угрозу жизни людей и животных. Разработка новых, простых и высокочувствительных методов определения таких веществ в водах, почвах, пищевых продуктах и других важнейших объектах остается актуальной задачей. К числу опасных органических загрязнителей относят фенол и более десяти его хлор-, нитро- и метилпроизводных.

Нитрофенолы представляют собой вторичные загрязнители воздуха и присутствуют в окружающем воздухе в малых количествах на уровне нг/м³ [1]. Вследствие высокой растворимости в воде они эффективно удаляются из атмосферы в виде осадков, достигая концентрации на уровне мкг/л в дождевой воде, снеге и тумане [2–6]. Нитрофенолы поступают в окружающую среду с выхлопными газами автомобилей [7] и за счет применения некоторых гербицидов.

Хлорфенолы – стойкие токсичные вещества, которые чаще всего используют при производстве красителей и фармацевтических препаратов

[8]. Содержание, например, 2-хлорфенола не должно превышать 2 мкг/л в питьевой воде [9]. Одним из источников хлорфенолов является производство текстильных изделий [10]. Особую опасность представляет возможность конденсации молекул хлорфенолов в водопроводной сети с образованием диоксинов – более опасных токсикантов, чем сами фенолы.

Содержание фенолов в объектах окружающей среды, как правило, находится на низком уровне, поэтому для их определения требуется концентрирование и использование селективного и чувствительного метода, такого как ВЭЖХ с масс-спектрометрическим (МС) детектированием. Публикации в этой области в основном посвящены определению либо нитрофенолов [11–13], либо хлорфенолов [14–16], в связи с этим в настоящей работе предпринята попытка выбора условий одновременного определения указанных соединений методом ВЭЖХ-МС.

Для определения фенолов часто применяют метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), однако он не лишен недостатков, таких как необходимость

проведения дериватизации для стабилизации аналитов и повышения их летучести [17]. Определение динитрофенолов невозможно методом ГХ-МС, так как они сильно адсорбируются на активных центрах колонки газового хроматографа, что приводит к невоспроизводимости площади хроматографического пика и/или необратимой потере аналитов [18]. При определении хлор- и нитрофенолов методом ВЭЖХ-МС, как правило, дериватизация не требуется.

Несмотря на то, что метод ВЭЖХ-МС характеризуется весьма высокой чувствительностью, на величину аналитического сигнала могут оказывать влияние сопутствующие микро- и макрокомпоненты раствора. Примеры подобного влияния можно найти во многих работах, например, в монографии [19]. Особенно ярко этот эффект проявляется при ионизации электрораспылением. Очевидным способом подавления матричного влияния сопутствующих компонентов представляется проведение концентрирования. В настоящей работе матричные компоненты пробы, особенно неорганические, отделяли концентрированием аналитов на неполярном сорбенте.

Для концентрирования фенолов часто используют сорбционные методы [14, 20]. Среди многих сорбционных материалов особый интерес представляют магнитные нанокompозитные сорбенты, использование которых значительно упрощает стадию пробоподготовки. Такие сорбенты получают относительно просто: или путем сорбции магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита на поверхности исходного сорбента или обработкой сорбентов растворами солей железа(II, III) с последующим формированием МНЧ на поверхности. Магнитные сорбенты сочетают сорбционные свойства исходных материалов с возможностью отделять сорбент от матричного раствора при помощи магнита. В зависимости от типа основной матрицы, занимающей большую часть объема нанокompозитного материала, применяют углеродсодержащие или органополимерные магнитные сорбенты, например, на основе сверхсшитого полистирола. Разработан способ получения магнитных сорбентов на основе кремнезёмов, химически модифицированных гексадецильными группами (ХМК-С₁₆), – коммерчески доступных сорбентов, которые эффективно извлекают многие органические соединения [21].

Цель настоящей работы – разработка способа высокочувствительного определения хлор- и нитрофенолов в водных растворах, включающего концентрирование аналитов магнитными сорбентами на основе ХМК-С₁₆ и их определение методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты, растворы и сорбенты. В качестве сорбента использовали кремнезём, химически модифицированный гексадецильными группами ХМК-С₁₆-100 ($S_{уд}$ 300 м²/г, диаметр пор 10 нм, размер частиц 60–200 мкм, содержание углерода 16.5 мас. %) (ЗАО “БиоХимМак СТ”, Россия), а также магнитный сорбент на его основе, полученный по методике, приведенной в работе [21]: средний диаметр МНЧ магнетита 16 нм, удельная намагничённость насыщения 1.0 э.м.е./г (emu/g), содержание железа 0.4%. Присутствие железа на поверхности кремнезёмного сорбента подтверждено данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и составило 0.36 мас. % (0.15 ат. %).

Для приготовления растворов фенолов использовали навески 2,4-дихлорфенола (**2,4-ДХФ**), 2,4,6-трихлорфенола (**2,4,6-ТХФ**), 2-хлорфенола (**2-ХФ**), 4-хлор-3-метилфенола (**3-М-4-ХФ**), 2-нитрофенола (**2-НФ**), 4-нитрофенола (**4-НФ**), 2,4-диметилфенола (**2,4-ДМФ**) фирмы “Sigma-Aldrich” (США) с чистотой >98%. Исходные растворы концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески в метаноле и хранили в темной стеклянной посуде при 4°C. Рабочие растворы готовили разбавлением деионизованной водой в день эксперимента.

Аппаратура. Магнитный сорбент отделяли от раствора, используя Nd-Fe-B-магнит (20 × 20 × 20 мм). Оптическую плотность растворов и молекулярные спектры поглощения фенолов регистрировали на спектрофотометре в стеклянных кюветках длиной 1 см. Для измерения рН растворов использовали рН-метр “Эксперт рН” (Россия) со стеклянным электродом. Пробирки встряхивали на механическом виброресмесителе “ЭКРОС-6500” (Санкт-Петербург, Россия). Навески взвешивали на аналитических весах “Voyager” (ОНАУС, Швейцария) с точностью ± 0.0001 г.

Использовали жидкостной хромато-масс-спектрометр фирмы “Shimadzu” (Япония), состоящий из следующих модулей: квадрупольного масс-спектрометра LCMS-2020 с ионизацией аналитов электрораспылением (ESI), химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI) и приставкой DUIS для одновременной ионизации в режимах ESI и APCI; двух ВЭЖХ-насосов LC-20; автосамплера SIL-20AC.

ВЭЖХ-разделение осуществляли на колонке Luna C₁₈ 150 × 4.6 мм, диаметр частиц 5 мкм (Phenomenex, США). Для приготовления подвижной фазы применяли деионизованную воду, полученную на установке Milli-Q (Millipore, США); ацетонитрил степени чистоты HPLC Super gradient (Panreac, Испания), метанол степени чистоты Gradient HPLC Grade (Avantor Performance Materials, Польша). Использовали градиентное разде-

ление аналитов. В качестве компонента А подвижной фазы применяли деионизованную воду, в качестве компонента В — ацетонитрил (MeCN) или метанол (MeOH). Скорость потока подвижной фазы составляла 0.8 мл/мин.

Методика сорбции и десорбции фенолов в статическом режиме. В градуированные пробирки емк. 30 мл вносили растворы фенолов ($c = 10^{-7} - 10^{-4}$ М), доводили объем раствора до 10 мл дистиллированной водой, подкисленной раствором муравьиной кислоты до pH 3. Затем в полученный раствор помещали навеску сорбента (0.10–0.20 г), обработанную небольшим количеством этанола (3–4 порции по 50 мкл). Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия.

После проведения сорбции раствор декантировали с помощью магнитной сепарации в течение 1–2 мин. Затем добавляли в пробирку 1–2 мл ацетонитрила и встряхивали на вибросмесителе. Элюент фильтровали через мембранный фильтр CHROMAFIL® Xtra PTFE-45/25 для удаления взвешенных частиц. Концентрацию фенолов в элюате определяли методом ВЭЖХ-МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация условий определения фенолов методом ВЭЖХ-МС. Одним из основных параметров, определяющих успех хроматографического разделения аналитов, является состав подвижной фазы. В качестве подвижных фаз использовали смеси MeOH–H₂O и MeCN–H₂O. Фенолы разделяли в режиме градиентного элюирования. Установили составы подвижных фаз, при которых достигается полное разделение фенолов: вода–ацетонитрил (0–8 мин 40% MeCN, 8–17 мин 50% MeCN, 17–25 мин 100% MeCN, 26–33 мин 40% MeCN) или вода–метанол (0–17 мин 60% MeOH, 17–17.1 мин 98% MeOH, 17.1–20 мин 60% MeOH) (рис. 1).

Так как фенолы являются слабыми кислотами, применяли режим регистрации отрицательных ионов. В качестве метода ионизации при определении фенолов ранее применяли электрораспыление, фотоионизацию и химическую ионизацию при атмосферном давлении. Отмечено, что при электрораспылительном способе ионизации чувствительность определения хлорфенолов значительно ниже, чем нитрофенолов, что связано с различной способностью этих веществ образовывать отрицательно заряженные ионы [14]. Метод химической ионизации при атмосферном давлении нивелирует это различие, хотя и в этом случае величина аналитического сигнала нитрофенолов выше, чем при определении хлорфенолов, уменьшаясь в ряду: 4-НФ >

> 2-НФ > 2,4-ДХФ > 2,4,6-ТХФ > 3-М-4-ХФ > 2-ХФ > 2,4-ДМФ.

В режиме SCAN выбрали наиболее интенсивные пики масс-спектра для каждого фенола: 2,4-ДХФ — 161, 3-М-4-ХФ — 141, 2-ХФ — 127, 4-НФ — 138, 2-НФ — 138, 2,4,6-ТХФ — 197, 2,4-ДМФ — 121 а.е.м.

В этих условиях построили градуировочные графики зависимости площади хроматографического пика от концентрации фенолов с использованием подвижных фаз, содержащих ацетонитрил или метанол. Градуировочные графики линейны в диапазоне 15–500 мкг/л для всех фенолов за исключением 3-М-4-ХФ и 2,4-ДМФ, для которых диапазон линейности составлял 50–500 мкг/л.

Установили, что при использовании подвижной фазы ацетонитрил–вода соотношение сигнал/шум ниже, чем в случае метанолсодержащей подвижной фазы. Тангенс угла наклона градуировочных зависимостей также несколько выше при использовании метанола.

Оптимизация условий сорбционного концентрирования фенолов на магнитном гидрофобизированном кремнеземе. Предварительные эксперименты показали, что время установления равновесия при извлечении фенолов на магнитном сорбенте ХМК-С₁₆ составляет 20 мин, а при десорбции ацетонитрилом — 10 мин (рис. 2). Исходная концентрация фенолов составляла 1×10^{-4} М, распределение контролировали спектрофотометрическим методом, определяя равновесную концентрацию фенола в водной фазе; концентрацию фенола в фазе сорбента рассчитывали по разности между начальной концентрацией и равновесной концентрацией в водной фазе.

Чувствительность определения фенолов методом ВЭЖХ-МС в выбранных условиях существенно выше, чем спектрофотометрическим методом, поэтому можно было наблюдать за сорбцией всей группы выбранных фенолов на уровне концентраций $10^{-7} - 10^{-6}$ М. Установили, что с уменьшением концентрации эффективность извлечения аналитов на магнитном сорбенте снижается, что, вероятно, связано с S-образной формой изотермы сорбции.

В статическом режиме на степень извлечения аналитов обычно влияют такие параметры, как масса сорбента и объем анализируемой пробы. Так, для увеличения коэффициента концентрирования стараются извлекать аналиты из максимального объема раствора. Увеличение массы сорбента обычно приводит к увеличению степени извлечения, но при этом может увеличиться объем элюента, необходимый для количественной десорбции.

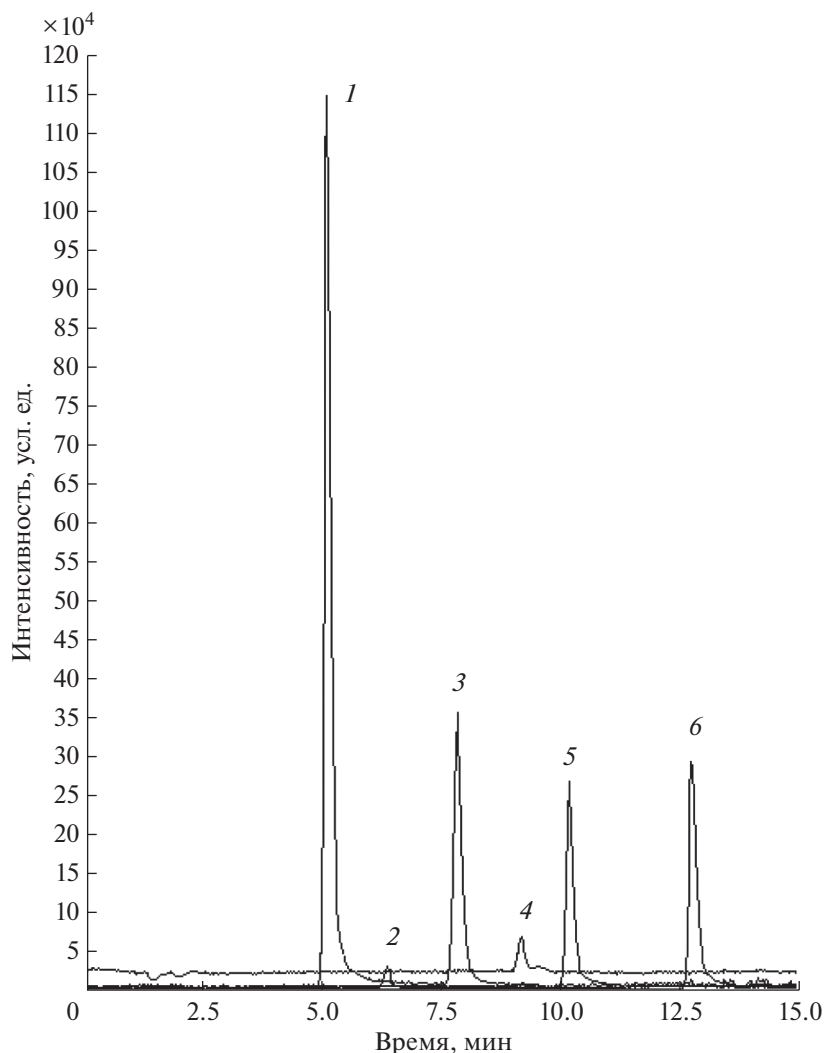


Рис. 1. Хроматограмма, полученная методом ВЭЖХ-МС. $c_{\text{фен}} = 1$ мкг/мл, подвижная фаза MeCN–H₂O. 1 – 4-нитрофенол; 2 – 2-хлорфенол; 3 – 2-нитрофенол; 4 – 3-метил-4-хлорфенол; 5 – 2,4-дихлорфенол; 6 – 2,4,6-трихлорфенол.

Как видно из рис. 3, увеличение навески сорбентов приводит к увеличению степени извлечения, но разница между навесками 0.15 и 0.20 г не столь существенна, поэтому в дальнейшем использовали навеску 0.15 г.

Увеличение объема десорбирующего раствора (ацетонитрила) от 1.0 до 1.5 мл увеличивает степень десорбции аналитов, дальнейшее увеличение до 2.0 мл не отражается на степени десорбции.

Степень извлечения аналитов из 10 и 20 мл раствора одинакова, увеличение объема до 30 мл приводит к небольшому снижению степени извлечения (на 5–7%) ди-, три-хлорфенолов и нитрофенолов. В дальнейших экспериментах фенолы извлекали из 20 мл раствора на сорбенте массой 0.15 г и десорбировали 1.5 мл ацетонитрила. В этих условиях степень извлечения аналитов

остается постоянной в интервале их концентраций 2–50 мкг/л (табл. 1).

Установили, что модифицирование гидрофобизированного кремнезема наночастицами магнетита не влияет на сорбционную способность исходного ХМК-С₁₆. Как видно из рис. 4, степень извлечения фенолов на исходном и магнитном сорбентах практически одинакова.

Определение фенолов методом ВЭЖХ-МС с предварительным сорбционным концентрированием. В выбранных условиях сорбционного извлечения фенолов на магнитном гидрофобизированном кремнеземе построили градуировочные зависимости площадей хроматографических пиков от концентраций фенолов в исходном растворе. Диапазон линейности составил 2–50 мкг/л. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3 σ -критерию, приведены в табл. 2. Как видно, их значе-

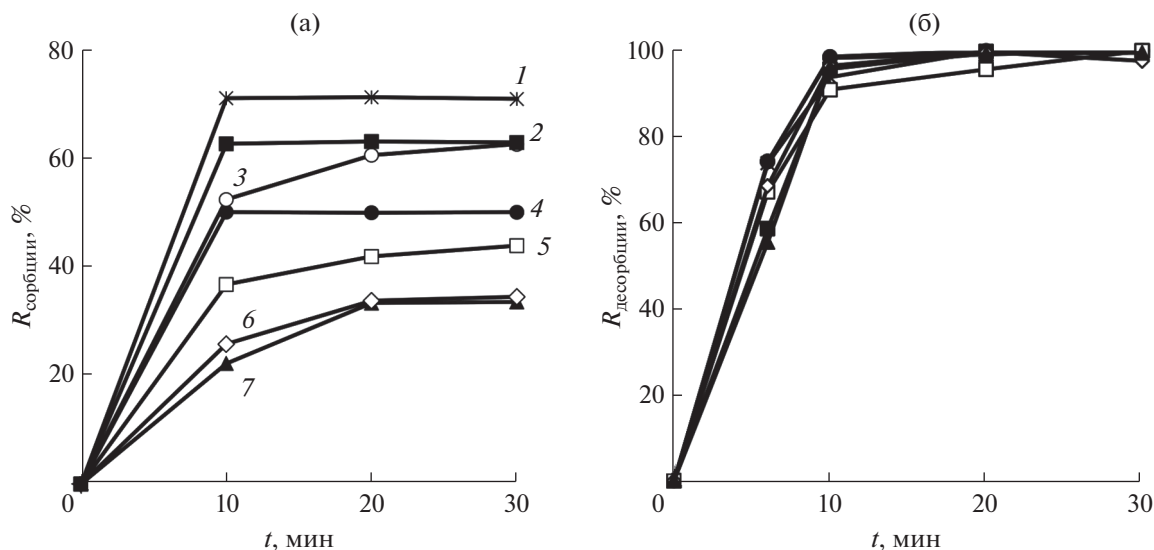


Рис. 2. Зависимости степени извлечения (а) и десорбции (б) фенолов от времени контакта фаз ($m_c = 0.05 \text{ г}$, $c_{\text{фен}} = 10^{-4} \text{ М}$, $V_B = 5 \text{ мл}$, $\text{pH } 3$, $V_{\text{MeCN}} = 3 \text{ мл}$). 1 – 3-метил-4-хлорфенол; 2 – 2,4-дихлорфенол; 3 – 2,4-диметилфенол; 4 – 2,4,6-трихлорфенол; 5 – 2-нитрофенол; 6 – 4-нитрофенол; 7 – 2-хлорфенол.

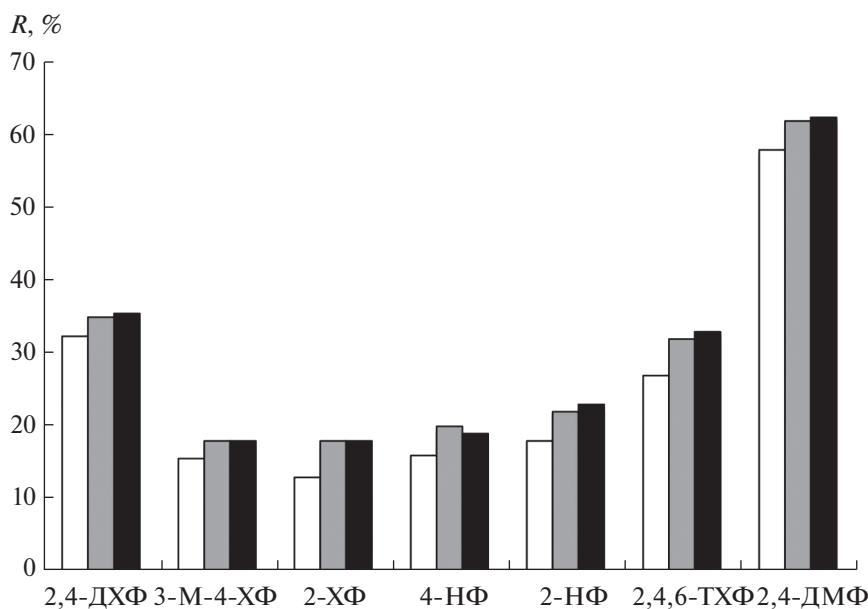


Рис. 3. Степень извлечения фенолов на разных навесках сорбента ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄. m_c : 0.10 г (белый цвет), 0.15 г (серый цвет), 0.20 г (черный цвет); $c_{\text{фен}} = 0.01 \text{ мкг/мл}$, $V_B = 10 \text{ мл}$; $V_{\text{элюента}} = 1.5 \text{ мл}$.

ния намного ниже, чем ПДК фенолов. Предложенный способ апробирован при анализе природной воды (пруд в Царицыно, Москва).

Методика определения фенолов в природной воде. К предварительно отфильтрованной пробе объемом 15 мл добавляют 1.0 мл 1 М раствора дигидрофосфата калия, полученный раствор доводят до pH 3 0.1 М HCl (конечный объем – 20 мл), вносят 0.15 г сорбента ХМК-С₁₆/Fe₃O₄. Перед внесением в раствор навеску сорбента обрабаты-

вают небольшим количеством этанола (3–4 порции по 50 мкл). Пробирки встряхивают на вибросмесителе, отделяют раствор от сорбента методом магнитной сепарации и десорбируют ацетонитилом (1.5 мл). Концентрат фильтруют через мембранный фильтр CHROMAFIL® Xtra PTFE-45/25 для удаления взвешенных частиц. Аликвоту (10 мкл) инжестируют в ВЭЖХ-МС-систему. Содержание фенолов рассчитывают по градуиро-

Таблица 1. Степень извлечения фенолов на магнитном сорбенте ($m_{\text{сорб}} = 0.15$ г, $c_{\text{фен}} = 2-50$ мкг/л, $V_{\text{в}} = 20$ мл, $V_{\text{элюента}} = 1.5$ мл, $n = 4$, $P = 0.95$)

Фенол	R, %
2,4-ДХФ	35 ± 5
3-М-4-ХФ	18 ± 2
2-ХФ	18 ± 3
4-НФ	20 ± 2
2-НФ	22 ± 2
2,4,6-ТХФ	32 ± 4
2,4-ДМФ	62 ± 10

Таблица 2. Пределы обнаружения фенолов с предварительным концентрированием и предельно допустимые концентрации фенолов в природных водах

Фенол	c_{min} , мкг/л	ПДК фенолов в природных водах, мкг/л
2,4-ДХФ	0.3	2
3-М-4-ХФ	0.4	20
2-ХФ	1.0	4
4-НФ	0.2	20
2-НФ	0.5	30
2,4,6-ТХФ	0.2	4
2,4-ДМФ	1.0	10

Таблица 3. Результаты определения фенолов в воде Царицынского пруда ($m_{\text{с}} = 0.15$ г, $V_{\text{в}} = 20$ мл, $V_{\text{элюента}} = 1.5$ мл, $n = 3$, $P = 0.95$)

Фенол	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
2,4-ДХФ	0	2 ± 1
	10	11 ± 2
4-НФ	0	0
	10	11 ± 2
2-НФ	0	0
	10	10 ± 2
2,4,6-ТХФ	0	0
	10	9 ± 2
3-М-4-ХФ	0	3 ± 2
	10	12 ± 2
2,4-ДМФ	0	2 ± 1
	10	13 ± 2

вочному графику, полученному с предварительным сорбционным концентрированием.

Правильность определения фенолов подтверждали методом введено–найдено (табл. 3).

Таким образом, оптимизированы условия сорбционного извлечения 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, 2-хлорфенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-диметилфенола на магнитном гидрофобизи-

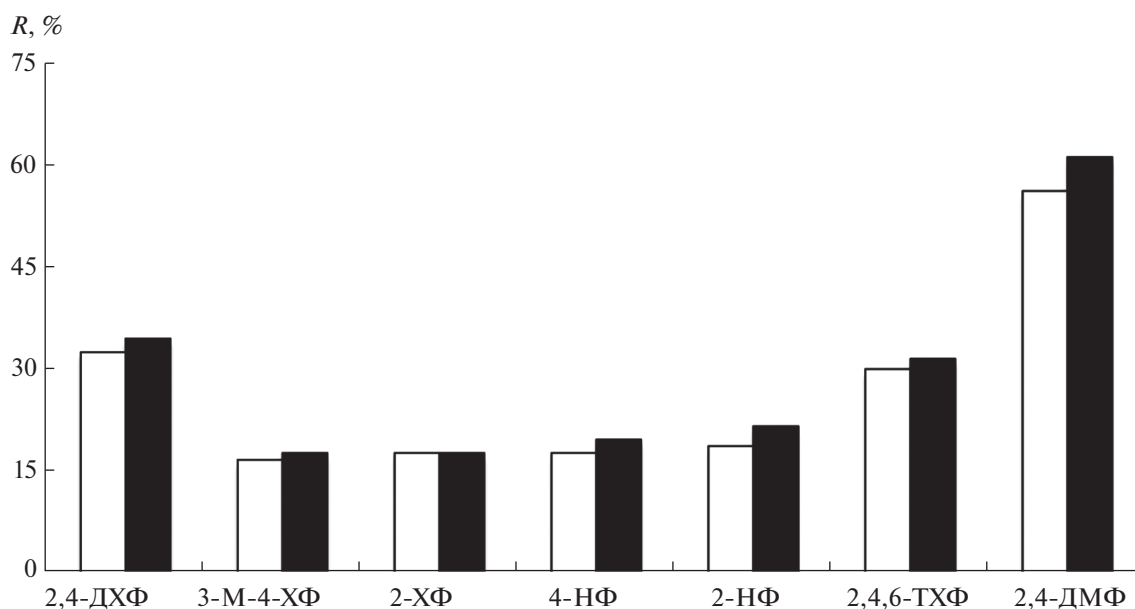


Рис. 4. Степень извлечения фенолов на ХМК-С₁₆-100 (белый цвет) и ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (черный цвет). $m_{\text{с}} = 0.15$ г, $c_{\text{фен}} = 0.01$ мкг/мл, $V_{\text{в}} = 20$ мл, $V_{\text{элюента}} = 1.5$ мл.

рованном кремнеземе. Предложен способ определения изученных фенолов в водах с предварительным извлечением методом магнитной твердофазной экстракции и детектированием методом ВЭЖХ-МС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belloli R., Barletta B., Bolzacchini E., Meinardi S., Orlandi M., Rindone B. Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 1999, V. 846. P. 277.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00030-8)
2. Lüttke J., Scheer V., Levsen K., Wünsch G., Cape J.N., Hargreaves K.J., Storeton-West R.L., Acker K., Wieprecht W., Jones B. Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud // *Atmos. Environ.* 1997. V. 31. P. 2637.
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00229-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00229-4)
3. Schüssler W., Nitschke L. Nitrophenols in precipitation // *Chemosphere*. 2001. V. 42. P. 277.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00086-2)
4. Lüttke J., Levsen K., Acker K., Wieprecht W., Möller D. Phenols and nitrated phenols in clouds at mount brocken // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2006. V. 74. P. 69.
<https://doi.org/10.1080/03067319908031417>
5. Collett Jr J.L., Hoag K.J., Rao X., Pandis S.N. Internal acid buffering in San Joaquin Valley fog drops and its influence on aerosol processing // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. P. 4833.
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00221-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00221-6)
6. Richartz H., Reischla A., Trautnera F., Hutzing O. Nitrated phenols in fog // *Atmos. Environ. A: General Topics*. 1990. V. 24. P. 3067.
[https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90485-6](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90485-6)
7. Tremp J., Mattrel P., Fingler S., Giger W. Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: Emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere // *Water, Air, Soil Pollut.* 1993. V. 68. P. 113.
<https://doi.org/10.1007/BF00479396>
8. Igbiosa E.O., Odjadjare E.E., Chigor V.N., Igbiosa I.H., Emoghene A.O., Ekhaife F.O., Igiehon N.O., Idemudia O.G. Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: The public health perspective // *Sci. World J.* 2013. V. 2013. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2013/460215>
9. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Раздел III. Нормативы качества и безопасности воды. Введен 2021-03-01 / Справочная правовая система Гарант [Официальный сайт]. [http://ivo.garant.ru/#/document/400274954/paragraph/37882/document/3642/showentries/0/highlight/нормы%20по%20воде%20в%20соответствии%20санпином%201.-2.-3685-21:2\(01.03.2022\)](http://ivo.garant.ru/#/document/400274954/paragraph/37882/document/3642/showentries/0/highlight/нормы%20по%20воде%20в%20соответствии%20санпином%201.-2.-3685-21:2(01.03.2022)).
10. Chen X., Ning X., Lai X., Wang Y., Zhang Y., He Y. Chlorophenols in textile dyeing sludge: Pollution characteristics and environmental risk control // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 416. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125721>
11. 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. P. 161.
<https://doi.org/10.1007/s00216-008-1939-6>
12. Alonso M.C., Puig D., Silgoner I., Grasserbauer M., Barceló D. Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by 69 liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 823. P. 231.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00110-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00110-1)
13. Puig D., Barceló D. Off-line and on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography for the determination of priority phenols in natural waters // *J. Chromatogr.* 1995. V. 40. P. 435.
<https://doi.org/10.1007/BF02269909>
14. Ye X., Kuklennyik Z., Needham L.L., Calafat A.M. Automated on-line column switching HPLC-MS/MS method with peak focusing for the determination of nine environmental phenols in urine // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. P. 5407.
<https://doi.org/10.1021/ac050390d>
15. Ye X., Tao L.J., Needham L.L., Calafat A.M. Automated on-line column-switching HPLC-MS/MS method for measuring environmental phenols and parabens in serum // *Talanta*. 2008. V. 76. P. 865.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.034>
16. Ye X., Kuklennyik Z., Needham L.L., Calafat A.M. Measuring environmental phenols and chlorinated organic chemicals in breast milk using automated on-line column switching-high performance liquid chromatography-isotope dilution tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. B*. 2006. V. 831. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.11.050>
17. Mußmann P., Eisert R., Levsen K., Wünsch G. Determination of nitrophenols, diaminitoluenes, and chloroaromatics in ammunition wastewater // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1995. V. 23. P. 13.
<https://doi.org/10.1002/ahch.19950230104>
18. Wennrich L., Efer J., Engewald W. Gas chromatographic trace analysis of underivatized nitrophenols // *Chromatographia*. 1995. V. 41. P. 361.
<https://doi.org/10.1007/BF02688052>
19. Ardrey R.E. *Liquid Chromatography—Mass Spectrometry: An Introduction*. Huddersfield, UK: Wiley, 2003. 276 p.
<https://doi.org/10.1002/0470867299>
20. 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. P. 159.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00730-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00730-5)
21. Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Синтез и исследование свойств магнитных сорбентов на основе гидрофобизированных кремнезёмов // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2020. Т. 61. С. 369. (Karsakova I.V., Tikhomirova T.I., Tsysin G.I. Synthesis and study of the properties of magnetic adsorbents based on hydrophobized silica // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2020. V. 75. P. 293.)
<https://doi.org/10.3103/S0027131420050041>