

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Tartu Ülikooli Keemia Instituut

Gerle Valgenberg

**Pindaktiivsete ainete ja plastikutest leostuvate kui saasteainete  
tuvastamine ning identifitseerimine FT-ICR massispektromeetria  
meetodil**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: prof. Ivo Leito

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2015

## Sisukord

1	Kasutatud lühendid.....	4
2	Sissejuhatus .....	5
3	Kirjanduse ülevaade .....	6
3.1	Pindaktiivsed ained.....	6
3.1.1	Anioonsed pindaktiivsed ained .....	7
3.1.2	Mitteioonsed ehk mitteionogeensed pindaktiivsed ained.....	7
3.1.3	Katioonsed pindaktiivsed ained .....	8
3.1.4	Tsvitterioonsed pindaktiivsed ained.....	8
3.2	Pesemisvahendid ehk detergendid.....	9
3.3	Plastikud .....	9
3.4	Plastikute lisaained .....	10
3.5	Massispektromeetria.....	11
3.5.1	Elektropihustusionisatsioon .....	12
3.5.2	Atmosfäärirõhuline keemiline ionisatsioon .....	13
3.5.3	FT-ICR .....	13
4	Eksperimentaalne osa.....	15
4.1	Massispektromeetri seaded.....	15
4.1.1	Kolmekordne kvadrupool 3Q.....	15
4.1.2	APCI-FT-ICR-MS.....	16
4.1.3	ESI-FT-ICR-MS.....	16
4.2	Proovi ettevalmistus .....	17
4.3	Mõõtmiste läbiviimine ja spektrite interpreteerimine .....	17
4.4	Kasutatud reaktiivid ja laboritarvikud .....	18
4.5	Uuritavad objektid .....	18
5	Tulemused ja arutelu .....	20
5.1	Ainete identifitseerimine kõrglahutus-massispektritest.....	20

5.2	Pesuvahendites tuvastatud komponendid .....	28
5.3	Plastikutest välja leostuvad ained .....	29
5.4	Pesuvahendist tulenevate pindaktiivsete ainete jäägid klaasnõude pinnal .....	30
6	Kokkuvõte .....	32
7	Summary .....	33
8	Viited.....	34
9	Lisad .....	37

## 1 Kasutatud lühendid

APCI (atmospheric pressure chemical ionization) – atmosfäärirõhuline keemiline ionisatsioon

ESI (electrospray ionization) – elektropihustusionisatsioon

FT-ICR(Fourier transform ion cyclotron resonance) – Fourier' teisendusega ioonsüklotron-resonants

MS (mass spectrometry) – massispektromeetria

m/z (mass to charge ratio) – massi-laengu suhe

ppm (parts per million) – miljondikosa

EI (electron ionization) – elektronionisatsioon

CI (chemical ionization) – keemiline ionisatsioon

3Q (triple quadrupole) – kolmekordne kvadrupool

PVC (polyvinyl chloride) – polüvinüülkloriid

PS (polystyrene) – polüstüreen

PC (polycarbonate) – polükarbonaat

PAA pindaktiivne aine

HRMS (high-resolution mass spectrometry) – kõrglahutusega massispektromeetria

## 2 Sissejuhatus

Seoses polümeeride ja sünteetiliste pesuvahendite üha laiema levikuga igapäevaelus on plastifikaatorite (pärinevad polümeeridest) ja pindaktiivsete ainete (pärinevad nii sünteetilisest pesuvahenditest kui ka polümeeridest) jälgede esinemine vees, toidus ja jookides pigem reegel kui erand. Pindaktiivseid aineid ja plastifikaatoreid võib õigusega nimetada uue põlvkonna saasteaineteks. Enamik neist ainetest pole kõrge akuutse toksilisusega, seetõttu ei ole nende määramiseks kuni viimase ajani väga suuri jõupingutusi tehtud. Viimastel aastatel on aga hakatud üha rohkem muret tundma nende ainete võimaliku pikaajalise mõju ning sünergeetilise toime pärast ja nende määramine on muutunud üha aktuaalsemaks. Pindaktiivsete ainete omapärase ehituse ja omaduste tõttu ei ole neid väga lihtne määrata.

Tänapäeval on massispektromeetria (MS) üks laialdasemalt kasutatavaid tehnikaid nii kvalitatiivsel kui ka kvantitatiivsel keemilisel analüüsil, iseäranis, kui on vaja määrata uuritavate ainete madalaid sisaldusi keerukates objektides. Viimaste aastate jooksul on massispektromeetria väga palju edasi arenenud ja praegusel ajal on Fourier' teisendusega kõrglahutus-massispektromeetria enam vähem võimekaim meetod identifitseerimiseks tundmatuid aineid keerukates segudes. Selle meetodi omadus identifitseerida uuritavaid aineid vajadusel minutitega, on väga sobiv meetod nii keerukate pesuvahendite koostise määramiseks kui ka pindaktiivsete jälgede tuvastamiseks ja identifitseerimiseks pindadel. Käesoleva töö eesmärgiks oli:

- 1) Kaardistada mõnedes kommertsiaalsetes pesuvahendites esinevaid pindaktiivseid aineid.
- 2) Tuvastada ja identifitseerida võimalikud saasteained, mis plastikust võivad leostuda, ja võimaluse korral selgitada välja nende päritolu.
- 3) Anda hinnang klaasnõude puhtuse tagamiseks kui neid pesta pindaktiivseid aineid sisaldavate pesuvahenditega.

Saadud tulemused võivad tulevikus lihtsustada erinevate ühendite kvalitatiivset analüüsi ning aitavad tõsta teadlikkust esinevatest saasteainetest laborivahendites.

### 3 Kirjanduse ülevaade

#### 3.1 Pindaktiivsed ained

Pindaktiivsed ained (PAA) ehk pindised on keemilised ühendid, millel on omadus adsorbeeruda kahe erineva faasi piirpinnale, näiteks vedelik – tahkis, alandades selle käigus pindpinevust ning parandades ühtlasi ka pinna märgumist. Pindpinevus on defineeritud kui minimaalne töö, mis kulub faasidevahelise piirpinna suurendamiseks ja töö, mis on vajalik molekulide toomiseks faasi sisemusest piirpinnale. Viimasel juhul kulutatakse töö peamiselt molekulidevaheliste sidemete katkestamiseks. Mida rohkem erinevad omavahel faaside omadused, seda suurem on pindpinevus nende vahel. Molekulidevahelised jõud, mis määravad pindpinevuse on metalliline side, vesinikside (esinevad väga polaarsete kovalentsete sidemete korral) ning Van der Waalsi jõud, mis põhinevad elektrostaatiliselt vastastoimel molekulide vahel. Van der Waalsi jõudusid on eri liiki: induksioonijõud (polaarsete ja mittepolaarsete molekulide vastastoime), Londoni jõud (mittepolaarsete molekulide vastastoime) ja dipoolne vastasmõju (vastasmõju dipolaarsete molekulide vahel) [1-2].

Pindaktiivseid aineid kasutatakse detergentides, seepides, dispergentides, emulsioonides, vahutekitajatena, niisutusagentidena jne [1,3]. Sellised tooted leiavad laia kasutust põllumajanduses, farmaatsias, video- ja nanotehnoloogias, kosmeetikas, pesuvahendites, naftakeemias, kaevanduses, printimisel ja teistes tööstusvaldkondades.

Pindaktiivsel ainel on kaks iseloomulikku struktuurifragmenti: küllalt pikk süsivesinikahel (mittepolaarne osa) ning polaarne (hüdrofiilne) grupp. Sellise aine lahustumisel vees tõugatakse mittepolaarne süsivesinikahel veest välja faaside (vesi-tahkis, vesi-vedelik või vesi-gaas) piirpinnale. Üldistatult on tegemist orgaaniliste ühenditega, kus molekul omab vähemalt ühte lüüfiilset (lahustit armastavat) ning ühte lüüfoobset (lahustit mittearmastavat) rühma [1]. Vee korral kasutatakse termineid hüdrofiilne ja hüdrofoobne. Pindaktiivseid aineid, mis sisaldavad vähemalt ühte polaarset rühma, mis eelistab olla vees, ning ühte vett mitte eelistavat hüdrofoobset saba, nimetatakse amfipaatilisteks [1,2].

Hüdrofoobne rühm on tavaliselt pikk süsivesinikahel, kas lineaarne, hargnenud või tsükliline ning harvemal juhul võib see ahel olla täielikult või osaliselt halogeenitud (iseärnis kasutatakse fluoreerimist). Hüdrofoobne rühm võib olla ka polüdimetüülsiloksaani-põhine [1-2]. Süsinike aatomite arv ahelas on tavaliselt 8-18 [2]. Peamisteks süsivesinikahelate allikateks on nafta, looduslikud taimsed õlid ja loomsed rasvad [4,5]. Hüdrofoobse rühma pikenedes väheneb pindaktiivse aine lahustuvus vees ja kasvab lahustuvus orgaanilistes

vähepolaarsetes lahustites, samas hüdrofoobse saba hargnevus või küllastumatus tõstavad pindaktiivsete ainete lahustuvust vees ja/või orgaanilistes solventides, võrreldes küllastunud lineaarseid rühmi sisaldavate PAA-dega. [1]. Pindaktiivsed ained, millel on hüdrofoobne osa vähe hargnenud, omavad head puhastusvõimet, kuid samas niisutusvõime on neil väike. Rohkem hargnenud ahelaga pindaktiivid on head niisutusagendid, kuid halvemad puhastajad [6].

Hüdrofiilne osa võib omada nii negatiivset, positiivset kui ka mõlemaid laenguid, või olla hoopis ilma laenguta [1]. Vastavalt laengutüübile või selle puudumisele toimub pindaktiivsete ainete primaarne klassifitseerimine nelja suurde rühma: anioonsed, katioonsed, tsvitterioonsed ja mitteioonsed pindaktiivsed ained [2,5-6]. Enamasti on tegemist madalmolekulaarsete ainetega mille molekulmass on alla 500 Da, kuid mitteioonsete pindiste korral võib molekulmass olla ka suurem [2].

Kuna pindaktiivseid aineid kasutatakse paljudes toodetes, nagu näiteks puhastusvahendid, värvid jne, siis nende mõju meie tervisele on oluline. Pindiste toksilisus sõltub sellest kui hästi nad adsorbeeruvad ja nende võimest läbida rakumembraane. Üldiselt toksilisus kasvab hüdrofoobse rühma pikenedes ja oksüetüleeni (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) rühmade arvu vähenedes molekulis [1].

### **3.1.1 Anioonsed pindaktiivsed ained**

Anioonseid pindaktiivseid aineid kasutatakse kõige rohkem koostisosadena pesuvahendite tootmiseks ja need moodustavad suurema osa kõigist kasutatavatest pindaktiivsetest ainetest [2,5-6]. Need pesuvahendid, mis sisaldavad anioonseid pindiseid, on toodetud peamiselt pesu, nõude ja üldiseks puhastamiseks [6]. Umbes 75% anioonsetest pindistest on toodetud sünteetilistest toorainetest, mis moodustavad hüdrofoobse osa pindaktiivses aines (näiteks alküülbenseenid, lineaarsed parafiinid, pika ahelaga alkoholid) [5]. Anioonaktiivsed ained moodustavad vees dissotsieerudes pindaktiivsete omadustega anioone ja hüdraatunud katioone [1,5]. Need on ajalooliselt kõige varasemad ja sagedamini kasutusel olevad pindaktiivsed ained ning neid leidub enamikus puhastusvahendites [7]. Kuigi anioonsed pindaktiivsed ained ärritavad nahka rohkem kui mitteioonsed, kasutatakse neid siiski paljudes hügieenitarvetes [1].

### **3.1.2 Mitteioonsed ehk mitteionogeensed pindaktiivsed ained**

Kuna mitteioonsed pindaktiivsed ained omavad vees lahustuvat hüdrofiilset osa, mis ei ioniseeru, siis nad ei dissotsieeru vees ning puudub laengut kandev rühm. Enamjaolt on hüdrofiilseks osakas hüdroksüül (R-OH) ja/või eetri rühm (R-O-R'). Esineb ka amiinide

oksiide ja atsetüleenseid alkohole, kuid harvem [3]. Põhiosa järgi jaotatakse mitteioonsed pindaktiivsed ained alkoholideks, polüetriteks (PEG), -estriteks, -amiidideks või nende segudeks [5]. Kõiki neid erinevate klassidega mitteioonsed pindaktiivsed ained kasutatakse peamiselt igapäevastes puhastusvahendites. Šampoonides, vannivahtudes ja kosmeetikatarvetes kasutatakse rohkem amiinoksiide ja amiide [4].

### **3.1.3 Katioonsed pindaktiivsed ained**

Katioonsetes pindaktiivsetes ainetes on hüdrofiilne osa positiivselt laetud [1,5]. Keemilise koostise järgi jagatakse katioonsed pindaktiivsed ained järgnevasse klassidesse: alküülamiinid, etoksüleeritud amiinid, alküülimidiasoliinid ja kvaternaarsed ammooniumsoolad [5]. Kuna katioonsete pindaktiivsete ainete puhastamisvõime on anioonsete omast madalam, siis seetõttu lisatakse neid pesuvahenditesse mitte pesemisvõime tõstmiseks, vaid mingi kindla efekti saavutamiseks pesemise käigus, näiteks pesupehmedajana või staatilist elektrilaengut vähendava ainenä [2,5-6]. On leitud, et katioonsed pindaktiivid on üldiselt toksilisemad kui anioonsed ja viimased on omakorda toksilisemad mitteioonsetest pindaktiivsetest ainetest [1].

### **3.1.4 Tsvitterioonsed pindaktiivsed ained**

Tsvitterioonsed pindaktiivsed ained on kõige vähem kasutusel olev pindiste klass, peamiselt oma kalli hinna tõttu, kuigi neil on väga head puhastavad omadused [2,6]. Tsvitterioonsed pindised on rühmitatud selle alusel, et nende hüdrofiilne rühm sisaldab nii negatiivselt kui ka positiivselt laetud rühma ning osakese summaarne molekuli laeng võib sõltuda pH'st [1,7].

Tsvitterioonsetele pindistele on omased järgmised funktsionaalsed rühmad:  $\beta$ -N-alküülaminopropaan -happed, N-alküül- $\beta$ -iminodipropaan-happed, imidasoliini karboksülaadid, N-alküülbetaainid, amidoamiinid ja -betaainid, sulfobetainid [1].

Tsvitterioonseid pindaktiivseid aineid kasutatakse selliste pesuainete koostises, mis on mõeldud automaatsete pesumasinatega puhastamiseks [6]. Happelises keskkonnas (madala pH juures) on neil katioonsed omadused ja aluselises keskkonnas (kõrge pH juures) anioonsed omadused. Isoelektrilise punkti ümbruses domineerib tsvitterioonne vorm, mis sarnaneb käitumiselt mitteioonsetele pindaktiivsetele ainetele [1-2,5,7]. Sellises punktis on neil vees minimaalne lahustuvus, samuti madal vahutamise- ja märgumisvõime [1]. Tüüpilisteks tsvitterioonseteks pindaktiivseteks aineteks on lihtsate aminohapete, nagu glütsiin ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), betaiin ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ), 3-aminopropaanhape ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), N-alküül derivaadid [2]. Võrreldes teiste pindaktiivsete ainete klassidega, ärritavad tsvitterioonsed pindised väga vähe nahka ja silmi, ning seetõttu nad sobivad kasutada



šampoonides ja teistes isiklikes hooldusvahendites, kuid samas on nad enamasti mittesegunevad orgaaniliste solventidega, kaasa arvatud etanooliga [1-2].

### **3.2 Pesemisvahendid ehk detergendid**

Detergent on pindaktiivne aine või ainete segu, mis koosneb ühest või mitmest pindaktiivsest ainest, millel on väga head puhastamisomadused [8]. Neid pindaktiivseid aineid, mis teatud määral vees lahustuvad, kasutatakse pesemisvahendites. Esimeseks ja üheks tuntumaks pesuvahendiks on seep, mis koosneb alifaatsete karboksüülhapete (rasvhapete) naatriumi ja kaaliumi sooladest, näiteks naatriumstearaat [9]. Kuna seep moodustab karedas (kõrge  $\text{Ca}^{2+}$  ionide sisaldusega) vees mittelahustuvaid kaltsiumsooli, mis võivad sadeneda pesemispinnale ja takistada seejärel pesemist, siis tänapäeval eelistakse kasutada detergente, mille soolad vees seebiga võrreldes on paremini lahustuvad. Pesuvahendid koosnevad sageli rohkem kui 25-st erinevast komponendist, kuid üheks põhilisteks komponentide grupiks on pindaktiivsed ained, mille toimele vesi märgab ja seetõttu ka puhastab pindu paremini [6,9]. Pindaktiivsed ained kogunevad vedelik-vedelik, vedelik-gaas või vedelik-tahke aine piirpinnale nii, et hüdrofiilne ots on suunatud polaarse keskkonna (vesilahuse puhul vee) poole. Selle tulemusena eemaldavad pindaktiivsed ained mustuse pestavalt pinnalt ning mustuseosakesed lähevad lahusesse, kus nad reeglina on pindaktiivsete ainete poolt moodustatud mitsellide koosseisus.

### **3.3 Plastikud**

Plastikud on kõrgmolekulaarsed orgaanilised ühendid, mida tavaliselt sünteesitakse madalmolekulaarsetest monomeeridest, mis moodustavad pika ahela (näiteks polüetüleen, polüpropüleen jne) [10,11]. Kuigi suurel osal plastikutest on peaaegu süsivesiniku tüüpi, võib peaaegu sisaldada ka lämmastikku (polüamiidid) või hapnikku (polüestrid, polüetrid) ja vahel ka muid elemente [11]. Tänapäevased plastikud sisaldavad enamasti mitmesuguseid lisandeid, näiteks plastifikaatoreid, stabilisaatoreid, täite- ja värvaineid, antioksüdante jne [10]. Plastikud jaotatakse kahte suurde rühma – termoplastid (polümeeri ahelad pole omavahel keemilise sidemega seotud) ja termoreaktoplastid (polümeeri ahelad on omavahel keemilise sidemega seotud). Nende põhiline erinevus on selles, et termoplaste saab kuumutades sulatada ning uuesti vormida, kuid termoreaktoplastide puhul see ei ole võimalik [11-12].

Kõige tuntumate plastikute hulka kuuluvad näiteks polüetüleen (PE), polüvinüülkloriid (PVC), polüstüreen (PS) ja polükarbonaat (PC) [12]. Neist PE'd kasutatakse peamiselt pudelite valmistamisel, PS'i toidu pakendamisel (näiteks jogurtipakend), plastnõude ja

mänguasjade valmistamisel, PVC'd vee ja kanalisatsioonitorude valmistamisel, PC'd elektroonikas ja elektritehnikas, CD-plaatide, purunemiskindlate klaaside ja kööginõude valmistamisel [12-13].

### **3.4 Plastikute lisaained**

Erinevad lisaained on vajalikud selleks, et tugevdada plastikute soovitud omadusi ning eemaldada või vähendada soovimatuid omadusi, samuti selleks, et kaitsta materjale, näiteks kuuma ja külma eest. Paljudel lisaainetel võib olla rohkem kui üks omadus [14]. Näiteks oleamiid võib olla nii libeaine kui ka abiaine plastikdetaili eemaldamiseks valuvormist [15]. Plastifikaatoreid, kui lisandid, on defineeritud väga erinevalt, kuid enamasti tuntakse neid kui madalmolekulaarseid aineid, mida lisatakse sünteesi või töötlemise käigus polümeeridele, et muuta neid elastsemaks, töödeldavamaks, kuuma- või külmakindlamaks, pehmemaks ja vähem rabedaks [14,16-17]. Plastifikaatorid võivad plastikust esineda nii lahustunud kujul, kui ka osaliselt lahustunud seguna ning nad võivad difundeeruda plastikust välja nõus hoitavasse vedelikku. Selleks, et lisandid tagaksid materjalide kasutuskõlblikkuse, ei tohiks nad olla kasutustingimustes lenduvad, pinnale difundeeruvad, iseseisva faasina eralduvad, mürgised või kergesti lagunevad [12]. Vastavalt koostisele jaotatakse plastifikaatorid kolme suuremasse rühma: ftalaadid (ftaalhappe estrid), muude hapete estrid ja [12]. Kõige laiemalt kasutusel olevad plastifikaatorid plastikutes on ftalaadid, mida võib leida mänguasjades, toidupakendites, värvides, kosmeetikas jne ning nendega kokkupuutumine on üldlevinud [17]. Uuemal ajal on leitud, et sünnieelne kokkupuude ftalaatidega, võib mõjutada lapse IQ taset ning viia kõrgema riskini astma tekkimisel [18-20].

Selleks, et polümeerid kiiresti ei vananeks, lisatakse neile juurde ühendeid, mida nimetatakse inhibiitoriteks. Enamasti on tegemist erinevate antioksidantidega, plastifikaatoritega, UV-adsorberite ja valgusfiltritega. Sagedaseks polümeeride vananemise põhjuseks on lisandite väljumine materjalist, selle vältimiseks tuleks inhibiitoreid hoolikalt valida. Peamisteks valiku tingimusteks on, et inhibiitorid peavad sobima polümeeride ja nendes leiduvate muude lisanditega, toimima väikestes kogustes ja olema efektiivsed, ei tohi halvendada materjali kasutusomadusi. Selleks, et ära hoida soovimatuid keemilise reaktsioone, lisatakse ühendeid, mida nimetatakse stabilisaatoriteks [12]. Libeaineid kasutatakse selleks, et tõsta pinna libedust. Neid lisatakse polümeeri tootmisel massile või kaetakse nendega plastiku massiga kokku puutuvad pinnad [14]. Põhilisteks libeaine klassideks on: rasvhapped (näiteks steariinhape, palmitiinhape), nende estrid (näiteks sorbitaanmonooleaat, ketüülpalmitamiin), nende amiidid (näiteks eruukamiid, oleamiid, stearmiid), samuti naturaalsed vahad ja nende

asendajad (carnauba vaha, montan vaha), soolad (kaltsiumstearaat, naatriumbensoaat) ning teised polümeerid (polüetersiloksaankopolümeerid, polüeeter modifitseeritud polüdimetüülsiloksaaniga).

Polüsiloksaanid on polümeerid, mille ahela moodustavad Si- ja O-aatomid ning külgrühmadeks on on alküül- või arüülrühmad, sagedamini esineb ka metüül-, ja fenüülrühmi. Nad on hea termilise stabiilsusega, oksüdatsiooni-, vananemiskindlad ja mittepõlevad [12]. Neid kasutatakse kuuma- ja külmakindlate spetsiaalmäärdeainetena, silikoonkummina, voolikute kattematerjalide valmistamiseks [21-22].

### 3.5 Massispektromeetria

Massispektromeetria (MS) on analüüsimeetod, mis baseerub ainetest ionide tekitamisel ja tekkinud ionide eristamisel nende massi ja laengu ( $m/z$ ) suhte järgi ning nende ionide hulga mõõtmisel. Massispektromeeter koosneb proovisisestussüsteemist, ionisatsiooniallikast, massianalüsaatorist ja detektorist, kus massianalüsaator ja detektor asuvad vakumeeritud süsteemis. Meetodit saab kasutada keemilise koostise, erinevate elementide koostise ja molekulmassi määramiseks.

Massispektromeetris genereeritakse ionisatsiooniallika (kasutusel on erinevad ionisatsioonimeetodid) poolt gaasifaasilised ionid, mis elektriväljade abil juhitakse massianalüsaatorisse. Massianalüsaatoris eraldatakse tekkinud ionid nende massi ja laengu ( $m/z$ ) suhete alusel elektri- ja/või magnetväljas ning seejärel erinevate  $m/z$  suhetega ionid detekteeritakse eraldi. Detekteerimine toimub detektoriga, mis on võimeline registreerima selleni jõudnud laetud osakeste arvu. Tulemuseks saadakse massispekter, milles igale detekteeritud ionile vastab spektrijoon. Spekter on esitatud graafikuna, kus abstsissel on  $m/z$  suhe ja ordinaatteljel reeglina ionide suhteline intensiivsus protsentides kõige intensiivsemaiooni signaalist (%).

Kasutusel olevad ionisatsiooniallikad võib jagada proovi agregaatoleku põhjal kolme rühma. Allikad, mis nõuavad, et proov oleks ionisatsioonile eelnevalt gaasifaasis on elektronionisatsioon (EI) ja keemiline ionisatsioon (CI). Need allikad, mis nõuavad, et proov oleks lahuse kujul on elektropihustusionisatsioon (ESI), keemiline ionisatsioon atmosfäärirõhul (APCI) ja fotoionisatsioon atmosfäärirõhul (APPI). Proovide sisestamist otse tahkest faasist võimaldav abimaatriksiga laserdesorptsioon- ionisatsioon (MALDI). Eelnevalt loetelus nimetatud ionisatsiooniallikad on tänapäeval levinumad, kuid kasutatakse teisigi nagu FAB (Fast Atom Bombardment), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), FD (Field Desorption), PD (Plasma Desorption) jne [23-24].

### 3.5.1 Elektropihustusionisatsioon

Elektropihustusionisatsioon (ESI) on praegusel ajal levinuim ionisatsioonimeetod lahuste massispektromeetrilisel analüüsil. ESI korral voolab analüüsiv lahus (kiirusega 1-10 µl/min) läbi peenikese metallkapillaari, mille otsale on rakendatud kõrge pinge (2-5 kV) [23,25]. Enamasti lisatakse analüüsivale lahusele lenduvaid happeid, aluseid või puhvreid, mis aitavad analüüdi molekuli ioniseerida (protoneerida või deprotoneerida). Analüüt peab ESI meetodi korral lahuses vähemalt osaliselt esinema ioonidena, kas positiivsete või negatiivsetena. Vastavalt metallkapillaarile rakendatud elektrivälja suunale, koonduvad kapillaari otsas olemasse vedelikutilka kas positiivsed või negatiivsed ioonid. Laengute elektrostaatiline tõukumine tilga pinnal tingib vedelikutilga kuju muutuse – moodustub nn. Taylori koonus. Kui laengute elektrostaatiline tõukumine on nii suur, et see ületab vedelikukoonust kooshoidva pindpinevuse siis eralduvad vedelikukoonuse tipust omakorda väiksemad elektriliselt laetud tilgad, mis sisaldavad solventi ja laengukandjaid, kusjuures erinevalt tavalistest lahusetilkadest on positiivseid ja negatiivseid ioone neis tilkades erinev arv. Seda protsessi nimetatakse kuloniliseks plahvatuseks, mida põhjustab molekulide omavahelised kulonilised tõukejõud. Selleks, et saada lahti üleliigsest solvendist, juhitakse massispektromeetri poolt vastu kuumutatud inertgaasi, milleks kasutatakse enamasti lämmastiku (N<sub>2</sub>). Selle tulemusena solvent aurustub tilga pinnalt ning tilga ruumala väheneb, samal ajal suureneb aga laengutihedus tilgas, mis viib teatud kriitilise tiheduse juures uue kulonilise plahvatuseni. Sellise plahvatusekaskaadi tulemuseks on lõpuks solvendivabad ioonid, mis suunatakse elektrivälja abil massianalüsaatori poole, mis sorteerib ja eraldab ioone nende massi ja laengu suhte ( $m/z$ ) järgi [15,23-24].

Elektropihustusionisatsiooni klassifitseeritakse „pehmeks“ ionisatsioonimeetodiks, kuna sel moel tekitatud ioonid fragmenteeruvad vähe. ESI erineb teistest atmosfäärirõhul põhinevatest ionisatsioonimeetoditest (näiteks APCI) ka selle poolest, et sageli tekivad mitmelaengulised ioonid. Tänu sellele on võimalik uurida väga suuri molekule instrumendiga, millele on suhteliselt kitsas massivahemik [26].

ESI korral kasutatakse küllaltki polaarseid solvente - valik sõltub uuritava ühendi lahustuvusest, solvendi lenduvusest ja omadusest loovutada prootonit. Peamisteks kasutatavateks solventideks on metanool, 50/50 metanool-vee või 50/50 atsetonitriil-vee segu [26].

### 3.5.2 Atmosfäärirõhuline keemiline ionisatsioon

Atmosfäärirõhuline keemiline ionisatsioon (APCI) on ionisatsiooni meetod, mis kasutab gaasifaasilisiioon-molekulreaktsioone atmosfäärirõhul. Meetod sarnaneb keemilisele ionisatsioonile (CI). APCI meetodit kasutatakse peamiselt madala kuni keskmise polaarsusega ühendite korral (molekulmassiga kuni 1500 Da) ja iseloomulik on ühelaenguliste ionide teke [27].

APCI ionisatsiooniallika ehitus on sarnane ESI omale, kuid erinevalt ESI-st produtseeritakse ioonid gaasifaasis. APCI korral sisestatakse proovilahust läbi kuumutatud kapillaari (350 – 400°C) ning pihustatakse kõrge voolukiirusega lämmastiku juuresolekul pneumaatiliselt hõredaks uduks. Väljuvad solvendimolekulid desolvateeritakse kõrgtemperatuurilises kvartskambris enne ionisatsiooni piirkonda jõudmist. Ionisatsiooni piirkonnas asuv koroonalahenduse nõel tekitab lämmastikuione ( $N_2^{\bullet+}$ ,  $N_4^{\bullet+}$ ), mis omakorda ioniseerivad solvendi molekule. Sellest ka nimetus „keemiline ionisatsioon“. Analüüdumolekulide ioniseerumine toimub kas prootoni ülekandumisega või reagentgaaside lisandite ionide toimel. Kuna analüüsitavat lahust kuumutatakse ionisatsiooni käigus kõrge temperatuurini siis on selle ionisatsioonimeetodi korral märkimisväärne oht, et analüüt võib laguneda. Seega on üheks oluliseks APCI kasutamise tingimuseks see, et analüüt ei tohiks olla termiliselt ebapüsiv [23,25].

### 3.5.3 FT-ICR

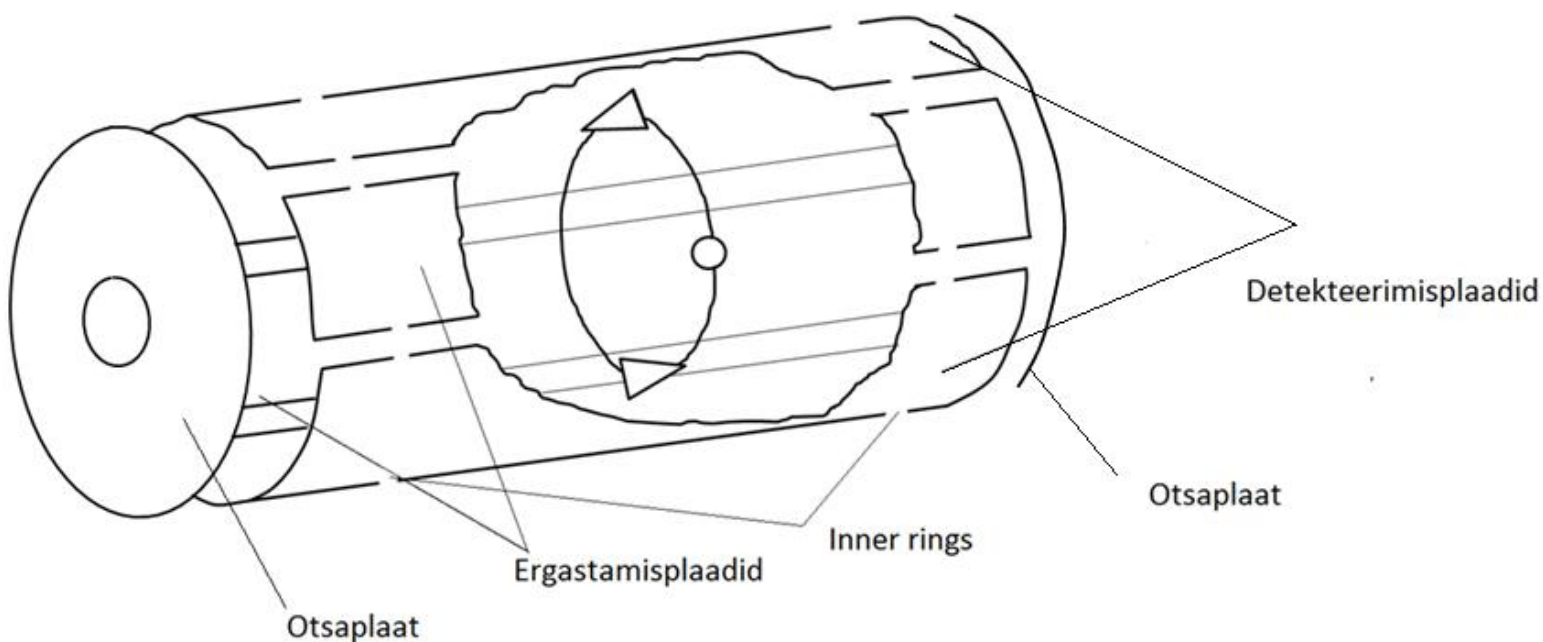
Fourier' teisendusega ioonsüklotronresonants-massispektromeetri (FT-ICR) „südameks“ on mõõterakk, mis koosneb kolmest paralleelsest kondensaatori plaatide paarist: löksustamis-, ergastus- ja detekteerimisplaatidest (Joonis 1). Rakk asub ülitugevas magnetväljas ja kõrges vaakumis.

FT-ICR massispektromeetri tööpõhimõte seisneb selles, et esmalt juhitakse mõõterakku (Joonis 1) ioonid. Ioonid hoitakse rakus kinni külgede poolt magnetvälja ja otste poolt löksustusplaatide tekitatud elektrivälja toimel (löksustusplaatide potentsiaal on samanimeline kui uuritavatel ioonidel). Eelnimetatud potentsiaali ja magnetvälja koostoimel hakkavad ioonid mõõterakus tsüklotroonima. Tsüklotroonimise sagedus sõltub magnetvälja tugevusest ja iooni  $m/z$  suhtest ning avaldub järgnevalt:  $\omega = qB/m$  ( $\omega = B/ m/z$ ) (1) [23]. Algselt tsüklotroonivad ioonid väga väikeste raadiustega orbiitidel ja on faasist väljas, kuna nende tekitamise ajal olid nad juhusliku suunaga soojusliikumises. Järgmiseks rakendatakse ergastusplaatidele ergastamiseks pingimpulss, mis sisaldab kõikide ioonide tsüklotroonimise sagedusi. Seeläbi viiakse sama  $m/z$  suhtega ioonid samasse faasi ning nende orbiitide

raadiused suurenevad. Kui ioonid samas faasis ja suuremate raadiustega orbiitidel tsüklotroonivad, tekib detekteerimisplaatide vahel keeruka kujuga pingepulss, mis sisaldab kõikide rakus leiduvate ionide tsüklotroonimissagedusi. Pingepulss kogutakse teatud aja jooksul. Kogutud impulsile rakendatakse Fourier' teisendust, tänu millele saab rakus leiduvate ionide tsüklotroonimissageduste sagedusspektri, millest omakorda saab nende ionide massispektri [28].

Käesoleva töö seisukohast on FT-ICR oluliseks omaduseks ülikõrge massilahutus ja  $m/z$  mõõtmiste täpsus. Kui massispektri massismõõtmise täpsus ja lahutusvõime ei ole piisav, siis ühele nominaalsele  $m/z$  väärtusele vastab palju erinevaid võimalikke ioone. Kõrge lahutusvõimega massispektromeetriaga on võimalik sama nominaalse massiga kuid erinevate täpsete massidega ionide vahel vahet teha ja määrata väga kõrge täpsusega  $m/z$  väärtusi. Ülikõrge täpsusega  $m/z$  väärtused võimaldavad sageli omistada tundmatule ionile brutovalemil paljalt  $m/z$  väärtuse põhjal, seega identifitseerida, tundmatuid aineid ilma omamata tunnusaineid ja ilma segude eelneva lahutamisetä. FT-ICR on praegusel ajal kõige kõrgemat massilahutust ja  $m/z$  suhte mõõtmiste täpsust võimaldav massispektromeetri tüüp. See koos FT-ICR massispektromeetri võimega määrata väga madalaid ainekoguseid teeb sellest meetodist ideaalse tööriista madalas sisalduses esinevate tundmatute ainete identifitseerimiseks keerukatest segudest ja seega ka käesoleva töö jaoks.

**Joonis 1. Ioontsüklotronresonants-massispektromeeteri (FT-ICR) mõõterakk.**



## 4 Eksperimentaalne osa

### 4.1 Massispektromeetri seaded

Käesolevas töös kasutati hübriidinstrumenti Varian 910 Fourier' teisendusega ioon-tsüklotronresonants-massispektromeetrit, kombineerituna Varian J-320 3Q massispektromeetriga (Joonis 2), mille ionisatsiooniallikateks olid APCI ja ESI. ICR-massianalüsaatoriga massispektromeeter töötab  $m/z$  vahemikus 50-4000 massitäpsus on 1-2 ppm sõltuvalt signaal-müra suhtest ja kasutatud kalibreerimismeetodist. Kasutatud massispektromeetri mõõteraku põhimõtteskeem on toodud Joonisel 1. Instrumendi juhtimiseks ja spektrite skaneerimiseks ning interpreteerimiseks kasutati tarkvara Varian Omega Ver. 9.0 (Beta). Peamisteks optimeerivateks parameetriteks olid: 1) heksapool rakku kogunevate ionide hulk (*Hexapole Exit*); 2) aeg mille jooksul ioonid pääsevad heksapoolist ICR mõõterakku (*Trapping Quad*); 3)  $m/z$  ergastamisvahemikku (*Arb waveform*). Harvemal juhul tuli optimeerida ka elektrivälja löksustusrõngaste pinget (*Inner Rings*). Kõigi nende parameetrite muutumised sõltusid salvestatava spektri massiulatusest.

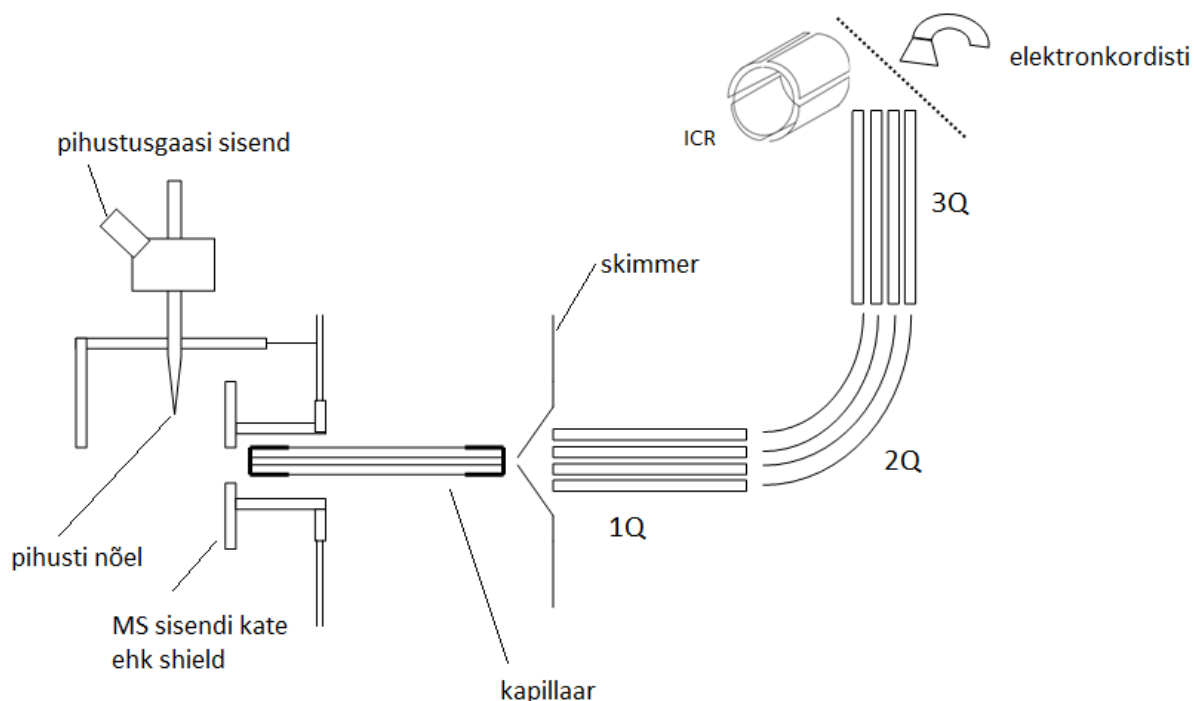
Ideaalne lahutusvõime jääb vahemikku mitusada tuhat kuni 1.N miljonit ning seda kirjeldab valem  $R = m / \Delta m$  (2) , kus  $m$  vastab nominaalsele massile ning  $\Delta m$  vähimale eristatavale masside erinevusele.

#### 4.1.1 Kolmekordne kvadrupool 3Q

Käesolevas töös kasutati Varian J-320 3Q instrumenti (Joonis 2) abiseadmena, häälestamiseks süsteemi parameetreid. See massispektromeeter töötab massivahemikus 14–2500.

Kvadrupooli kui massianalüsaatori tööpõhimõte on eraldada ioonid nende massi ja laengu ( $m/z$ ) järgi. Kvadrupool koosneb neljast vardast, kus varrastele on rakendatud samaaegselt alalis- ja vahelduvpotentsiaal. Kindla potentsiaali kombinatsiooni korral pääsevad vastava  $m/z$ 'ga ioonid varraste vahelt läbi, kuna nende trajektoor on stabiilne ning teised neutraliseeruvad varraste peal. Kolmekordne kvadrupool (3Q) koosneb kolmest järjestikku asetatud kvadrupoolist, kus esimene ja kolmas kvadrupool töötavad massianalüsaatoritena ja teine fragmenteerib (*collision cell*). Sellist süsteemi nimetatakse tandem massispektromeetriks ning selle abil on võimalik saada abistavat lisainfot uuritavate ühendite kohta. Varian J-320 3Q instrumenti on võimalik kasutada kahel moel – kas eraldada ioone kvadrupoolide abil ja registreerida signaali elektronkordisti abil või suunata ioonid läbi kvadrupoolide edasi ICR mõõterakku. Käesolevas töös kasutati süsteemi häälestamiseks ning probleemide põhjuste otsimiseks esimest ning kõrglahutusega massispektrite registreerimiseks teist varianti.

**Joonis 2. Seadme Varian J-320 3Q skeem. ICR-rakk ja elektronkordisti on kujutatud skemaatiliselt.**



#### 4.1.2 APCI-FT-ICR-MS

APCI-FT-ICR massispektrid saadi kasutades Varian 910-FT-ICR massispektromeetrit. Käesolevas töös optimeeriti parameetreid  $m/z$  vahemikus 100-800. APCI-MS käigus varieeriti kapillaari pinget vahemikus 30-50 V vahel ning koroonanõela voolutugevus oli  $3\mu\text{A}$ . Lämmastikku kasutati nii pihustus- kui ka kuivatusgaasina. Ionisatsioonikambri temperatuur oli  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , kuivatusgaasi rõhk 18 psi ja temperatuur  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , pihustusgaasi rõhk oli 40 psi, desolvatatsiooni rõhk oli 30 psi ja temperatuur  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Ioonid koguti heksapooli raku 600-2400 millisekundi jooksul, mis edasi transporditi analüüsirakku (ICR) 3-4.2 millisekundi jooksul. Iga spektri jaoks teostati 1-20 skänni, vastavalt vajadusele. Kõik massispektrid olid kalibreeritud sisekalibrantidega (Lisa 1)  $m/z$  vahemikus 100 – 1000. Kõikide proovilahuste korral kasutati lahustina metanooli.

#### 4.1.3 ESI-FT-ICR-MS

ESI-FT-ICR massispektrid saadi kasutades Varian 910-FT-ICR massispektromeetrit, optimeerides parameetreid  $m/z$  vahemikus 100-800. Käesolevas töös metallkapillaari otsale rakendatud pinge oli sõltuvalt uuritavast proovist 3500-5000 V pihustusgaasi rõhk 40 psi, kuivatusgaasi rõhk 18 ning shieldi (MS sisendi kate) pinge 600 V. Ioonid koguti heksapooli



rakku 600-2400 millisekundi jooksul ning seejärel suunati edasi analüüsirakku (ICR). Iga spektri jaoks koguti 1-20 skänni, sõltuvalt spektrite müratasemest. Kõik massispektrid olid kalibreeritud vastavate sisekalibrantidega (Lisa 1 ja 2) m/z vahemikus 100-1000. Parema tulemuse saamiseks lisati positiivse režiimi korral uuritavatele proovidele sipelghapet. Kõikide proovilahuste infuseerimiseks lisati 800 µl proovilahusele 200 µl metanooli. Analüüsitava lahuse voolas läbi metallkapillaari kiirusega 10-20 µl/min.

## **4.2 Proovi ettevalmistus**

Pesuvahendite lahused peamiste ühendite identifitseerimiseks valmistati ~1mg/ml kontsentratsiooniga lahused. Cif ja Fairy korral valmistati need järgmiselt: kaaluti ligikaudu 10-12 mg pesuvahendit viaali, millele lisati 2 ml Milli-Q vett ja 8 ml metanooli. Dismoclean 21 ja 25 korral tehti sajakordne lahjendus, selleks võeti 10µl pesuvahendit millele lisati 990 µl metanooli.

Pesuvahendi Fairy uuritavad loputuslahused valmistati järk-järgulise loputamiste teel. Kaaluti 40 ml korgiga klaasviaali 1.5166g pesuvahendit (Fairy Lemon), millele lisati 10 ml Milli-Q vett. Klaasviaal loputati tehtud vesilahusega korralikult läbi, valati ümber 15 ml klaasviaali ning säilitati edasiseks analüüsiks külmkapis. Loputatud 40 ml viaali lisati uuesti 10 ml Milli-Q deioniseeritud vett ning peale järjekordset korraliku raputamist 20 sekundi jooksul, valati loputuslahus taas puhtasse klaasviaali. Sellist tegevust korrati 24 korral ning iga pesu säilitati ESI ja APCI analüüsiks. Analüüsi seisukohalt olid olulised tähtsust 18 esimest lahust.

## **4.3 Mõõtmiste läbiviimine ja spektrite interpreteerimine**

Esimese etapina salvestati massispektrid ~1mg/ml kontsentratsiooniga pesuvahendite lahuste peamiste ühendite identifitseerimiseks. Nende lahuste valmistamist on kirjeldatud eelmises punktis. ESI positiivse režiimi korral 1 ml valmistatud mõõtelahusele lisati 1 µl sisekalibrandi lahust ning 0.5 µl 0.1% sipelghapet parema ionisatsiooni efektiivsuse tagamiseks. APCI+ režiimi korral lisati 5 µl sisekalibrandi lahust, ning sel korral sipelghappe lisamise vajadus puudus. Positiivse APCI ja ESI-FT-ICR massispektromeetrias kasutati Lisas 1 toodud sisekalibrante. Sisekalibrante kasutati tulemuste usaldusväärsuse suurendamiseks: võimalikult kõrge m/z mõõtmiste täpsuse tagamiseks.

Mõõtmiste teiseks etapiks oli järjestikuliste loputuslahuste uurimine. Sel juhul võeti 1 ml n-loputuslahust ning korrati eelnevas etapis toimunud tegevust. Lahused infuseeriti ionisatsiooniallikasse (ESI või APCI) 1 ml süstla abil. Analüüsi jaoks sobiv proov viidi otsese pihustamise ehk süstimise teel ionisatsiooniallikasse. Esimeste eksperimentide käigus

filtreeriti uuritavat lahust enne sipelghappe ja sisekalibrantide lisamist mikrotsentrifuugituubi ruumalaga 1 ml vältimaks võimalikku ummistust pihustusnõelas. Kuna töö käigus selgus, et kasutusel olevad 2 ml plastiksüstlad (Braun) sisaldavad olulisel määral erinevaid proovi saastavaid ühendeid, mis surusid uuritavate ühendite signaali maha, siis selle vältimiseks vahetati plastiksüstlad klaassüstla vastu ning edaspidine tegevus toimus eelnevalt kirjeldatud meetodil edasi.

Kindlaks teha, et spektris mõni domineeriv intensiivne piik ei kuuluks hoopis mõnele ainele, mis võiks kuuluda Fairy plastikpudeli koostisesse, siis teostati selle kindlaks tegemiseks järgnev katse: kooriti skalpelliga ~24 mg Fairy plastikpudelit 4ml klaasviaali, millele lisati 1.5 ml metanooli ning jäeti 24 tunniks leostuma ning seejärel registreeriti massispekter.

Kuna spektreid oli küllaltki palju, siis oleks olnud äärmiselt töömahukas neid kõiki käsitsi töödelda ja aineid otsida. Seetõttu rakendati koostatud surfaktantide andmebaasi alusel MS Excel keskkonnas algoritm (algoritmi koostas dotsent Koit Herodes), mis võimaldab võrrelda mõõdetud spektri m/z väärtusi selle töö käigus koostatud pindaktiivsete ainete andmebaasis (Lisas 2-4) olevatega ning kirjandusest saadud saasteainete andmebaasi andmetega [29].

Algoritm leiab mõõdetud spektris kõik m/z väärtused, mis erinevad mõnest andmebaasis toodud m/z väärtusest vähem kui 0.001 aatommassiühiku võrra. Seejärel rakendati kõigile sellistele m/z väärtustele spektrite interpreteerimise tarkvaras automaatotsingut, mis andis igale mõõdetud piigi m/z väärtusele kõik võimalikud vasted (brutovalemid).

Interpreteerimisel kasutatav tarkvara Varian Omega Ver 9.0.

#### **4.4 Kasutatud reaktiivid ja laboritarvikud**

Käesoleva töö eksperimentide jaoks kasutati lahustitena metanooli puhtusastmega >99.9%. Solvent soetati Sigma-Aldrich'ist. Analüüsi käigus kasutatud laboritarvikud: 2 ml plastiksüstlad (Braun), 1.5 ml mikrotsentrifuugituubi (Eppendorf), pipetiotsikud (Eppendorf) ja süstlafiltrid 0.45 µm RC (Agilent). Reagentide ja proovide kaalumiseks kasutati neljakohalist analüütilist kaalu Kern ABT220-50DM. Loputuslahuste ettevalmistamiseks kasutati Milli-Q vett, mis saadi destilleeritud vee deioniseerimisel Milli-Q Advantage A10 seadmega.

#### **4.5 Uuritavad objektid**

Käesolevas töös uuriti lähemalt 4 erinevat pesuvahendit: Fairy, Cif, Dismoclean 21 ja 25. Tootesildi kohaselt sisaldab nii Fairy kui ka Cif 5-15 % anioonseid pindaktiivseid aineid, ning <5% mitteioonseid pindaktiivseid aineid. Dismoclean pesuvahendid erinevad kahest eelmisest

pesuvahendist, kuna need peaksid olema pindistevabad. Tootekaardi kohaselt peaks Dismoclean 21 sisaldama ränihappe-, kaaliumi sooli ja tetrakaaliumdifosfaati ning Dismoclean 25 sidrunhapet [30-31]. Mõlemaid pesuvahendeid kasutatakse automaatpesumasinaates. Valituteks ostusid need sellepärast, et need on põhilised pesuvahendid, mida kasutatakse igapäevaselt laboritarvikute puhastamiseks. Kuna käesoleva töö algusfaasis kasutati plastiksüstlad ja algsetel massispektritel oli näha, et plastiksüstlates olevad lisaained annavad massispektrisse intensiivseid piike, siis võetigi plastikutest välja leostunud saasteainete päritolu uurimise alla.

## 5 Tulemused ja arutelu

### 5.1 Ainete identifitseerimine kõrglahutus-massispektritest

Käesolevas töös esitatud andmed on saadud ajavahemikus 2013-2015 teostatud katsete tulemusena. Töö käigus uuriti nelja pesuvahendi lahuseid: Fairy, Cif, Dismoclean 21 ja 25. Kõigi nelja pesuvahendi täielikud kõrglahutusega massispektrid mõõdeti Varian 910 FT-ICR massispektromeetriga metanooli ja vee segus, kontsentratsiooniga ~ 1mg pesuvahendit 1ml lahuses nii APCI kui ka ESI ionallikaga, kasutades positiivsete ionide režiimi. ESI ionallikaga kasutati ka negatiivset režiimi (APCI ionallikaga negatiivseid ioone märkimisväärselt ei teki). Saadud tulemused Fairy pesuvahendi kohta on toodud Tabelites 1-3 ja Cif pesuvahendi kohta Tabelites 4-6. ESI+ ionisatsioonimeetod võimaldab detekteerida nii katioonseid kui ka mitmeid mitteioonseid ehk neutraalseid (sh tsvitterioonseid) pindaktiivseid aineid ning APCI+ võimaldab detekteerida mitteioonseid pindaktiivseid aineid. ESI- korral uuritavateks ühenditeks on anioonsed pindaktiivsed ained.

Positiivse režiimi korral saadud massispektrites oli märkismisväärne arv piike. Fairy lahuse korral suudeti identifitseerida kokku 71 (ESI+ ja APCI+) olulisemat piiki, millest 18 vastasid erinevatele mitteioonsetele pindaktiivsetele ainetele, 7 PEG'le, 2 PPG'le, 3 katioonsele pindaktiivsele ainele ja üks tsvitterioonsele. Cif pesuvahendi korral suudeti identifitseerida 34 (ESI+ ja APCI+) erinevat piiki, millest 15 piiki kuulusid erinevatele mitteioonsetele pindaktiivsetele ainetele, 9 PEG'le, 1 PPG'le ja Tritonile. Saadud tulemused Fairy pesuvahendi kohta on toodud Tabelites 1-2 (massispektrid on toodud Lisades 7 ja 8) ja Cif pesuvahendi kohta Tabelites 4-5 (massispektrid on toodud Lisades 10 ja 11).

Spektrite interpreteerimisel kasutatud tarkvara seadistati selliselt, et otsitavad ühendid võisid sisaldada lisaks süsinikule, vesinikule ja hapnikule veel metallikatioone (Na, K, positiivses režiimis) ning erinevaid mittemetalle. Enamasti olid mittemetallideks Si, S, N ja P, kuid mõnel juhul seda elementide ringi laiendati. Mõõdetud  $m/z$  väärtusele arvatava algse komponendi identifitseerimise usaldusväärsuse kriteeriumiks oli  $\Delta m/z \leq 1$  ppm, madala intensiivsusega piikide korral aktsepteeriti ka  $\Delta m/z \leq 2$  ppm. Mõõdetud  $m/z$  väärtusele omistati konkreetne komponent lähtudes molekulvalemi kokkulangevusest ning arvestades võimalikke liituvaid ioone ( $H^+$ ,  $Na^+$ ) ning võimalikku fragmenteerumist (näiteks alkoholi elimineerumine protoneeritud ftalaat-estritest). Vajadusel kontrolliti ka isotoopmusteri kokkulangevust teoreetilisega. Madalamate  $m/z$  väärtuste juures identifitseerimisel oli  $\Delta m/z \leq 1$  ppm kriteeriumile vastavaid kandidaate vähe, kuid kõrgemate  $m/z$  väärtuste suuna liikudes kandidaatide arv kasvas ja võis ulatuda isegi sajani või üle selle.

Tabel 1. Fairy pesuvahendi lahuse positiivsete ionide APCI-FT-MS-ICR spektrite interpreteerimisel tuvastatud komponendid.

Mõõdetud m/z	Iooni brutovalem	Täpne m/z	$\Delta m/z$ (ppm)	Arvatav algne komponent		Toimunud protsess <sup>a</sup>
151.09647	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	151.09600	-0.13	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>3</sub> B+H] <sup>+</sup>
195.12273	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	195.12270	0.17	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>4</sub> B+H] <sup>+</sup>
202.21649	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NO <sup>+</sup>	202.21654	-0.23	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> ON	Detsüüldimetüülamiinoksiid	[M+H] <sup>+</sup>
228.26857	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> N <sup>+</sup>	228.26858	0.00	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> NCl/Br	Dodetsüültrimetüülammooniumkloriid/bromiid	[M+H] <sup>+</sup>
230.24772	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> NO <sup>+</sup>	230.24784	-0.53	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NO	Laurüüldimetüülamiinoksiid	[M+H] <sup>+</sup>
239.14888	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	239.14892	-0.16	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>5</sub> B+H] <sup>+</sup>
256.29990	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> N <sup>+</sup>	256.29988	0.09	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> NBr	Trimetüültetradetsüülammooniumbromiid	[M+H] <sup>+</sup>
258.27913	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NO <sup>+</sup>	258.27914	-0.05	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> NO	Müristüül-dimetüülamiinoksiid	[M+H] <sup>+</sup>
283.17515	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	283.17513	0.08	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>6</sub> B+H] <sup>+</sup>
284.33104	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N <sup>+</sup>	284.33118	-0.46	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> ClN/ C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN/ C <sub>26</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>3</sub> S	Ketüültrimetüülammooniumkloriid/bromiid/ Heksadetsüültrimetüülammoonium-p-tolueensulfonaat	[M-Cl] <sup>+</sup> [M-Br] <sup>+</sup> [M-TosO] <sup>+</sup>
319.28430	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	319.28429	0.06	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Trietüüleglükool monodetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
335.27923	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	335.27947	0.07	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	Tetraetüüleglükoolmonodetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
363.31048	C <sub>20</sub> H <sub>43</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	363.31050	-0.05	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub>	Tetraetüüleglükoolmonododetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
371.22738	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	371.22756	-0.49	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>8</sub> B+H] <sup>+</sup>
379.30544	C <sub>20</sub> H <sub>43</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	379.30542	0.05	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>	Pentaetüüleglükoolmonododetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
391.34180	C <sub>22</sub> H <sub>47</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	391.34180	0.00	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	Tetraetüüleglükoolmonotetradetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
407.33670	C <sub>22</sub> H <sub>47</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	407.33672	-0.05	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	Pentaetüüleglükoolmonododetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
423.33163	C <sub>22</sub> H <sub>47</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	423.33163	0.00	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>7</sub>	Heksaetüüleglükoolmonodetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
451.36302	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	451.36293	0.20	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	Heksaetüüleglükoolmonodetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
479.39430	C <sub>26</sub> H <sub>55</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	479.39423	0.14	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub>	Heksaetüüleglükoolmonotetradetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
495.38903	C <sub>26</sub> H <sub>55</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup>	495.38915	-0.23	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>8</sub>	heptaetüüleglükoolmonododetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
511.38431	C <sub>26</sub> H <sub>55</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	511.38406	0.49	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub>	Oktaetüüleglükoolmonodetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>

<sup>a</sup> Siin ja allolevates tabelites: Tähega M on tähistatud arvatava algse komponendi molekulaarioon. Tähega A on oligomeersete ainete korral tähistatud korduv fragment. Tähega B on tähistatud vee molekul. TosO tähistab 4-tolueensulfonaati.

Tabel 2. Fairy pesuvahendi lahuse positiivsete ionide ESI-FT-MS-ICR spektrite interpreteerimisel tuvastatud komponendid.

Mõõdetud m/z	Iooni brutovalem	Täpne m/z	$\Delta m/z$ (ppm)	Arvatav algne komponent		Toimunud protsess
230.24786	$C_{14}H_{32}NO^+$	230.24784	0.10	$C_{14}H_{31}NO$	Laurüüldimetüülamiinoksiid	$[M+H]^+$
258.27917	$C_{16}H_{36}NO^+$	258.27914	0.11	$C_{16}H_{35}NO$	Müristüül-dimetüülamiinoksiid	$[M+H]^+$
283.17504	$C_{12}H_{27}O_7^+$	283.17513	-0.33	$[C_2H_4O]_6H_2O$	PEG oligomeer	$[A_6B+H]^+$
313.23463	$C_{16}H_{34}O_4Na^+$	313.23493	-0.96	$C_{16}H_{34}O_4$	Trietüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+Na]^+$
341.26622	$C_{18}H_{38}O_4Na^+$	341.26623	-0.03	$C_{18}H_{38}O_4$	Trietüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
357.26121	$C_{18}H_{38}O_5Na^+$	357.26114	0.10	$C_{18}H_{38}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+Na]^+$
363.31054	$C_{20}H_{43}O_5^+$	363.31050	0.11	$C_{20}H_{42}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$
385.29241	$C_{20}H_{42}O_5Na^+$	385.29244	-0.09	$C_{20}H_{42}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
391.34189	$C_{22}H_{47}O_5^+$	391.34180	0.23	$C_{22}H_{46}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+H]^+$
401.26632	$C_{20}H_{42}O_5K^+$	401.26638	-0.16	$C_{20}H_{42}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
401.28737	$C_{20}H_{42}O_6Na^+$	401.28736	0.03	$C_{20}H_{42}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+Na]^+$
407.33679	$C_{22}H_{47}O_6^+$	407.33672	0.17	$C_{22}H_{46}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$
413.32373	$C_{22}H_{46}O_5Na^+$	413.32374	-0.04	$C_{22}H_{46}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+Na]^+$
423.33142	$C_{22}H_{47}O_7^+$	423.33163	-0.51	$C_{22}H_{46}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+H]^+$
429.31862	$C_{22}H_{46}O_6Na^+$	429.31866	-0.10	$C_{22}H_{46}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonododetsüüleetr	$[M+Na]^+$
445.29277	$C_{22}H_{46}O_6K^+$	445.29260	0.39	$C_{22}H_{46}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
445.31357	$C_{22}H_{46}O_7Na^+$	445.31357	-0.02	$C_{22}H_{46}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+Na]^+$
451.36288	$C_{24}H_{51}O_7^+$	451.36293	-0.12	$C_{24}H_{50}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$
461.28763	$C_{22}H_{46}O_7K^+$	461.28751	0.25	$C_{22}H_{46}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+K]^+$
473.34482	$C_{24}H_{50}O_7Na^+$	473.34487	-0.12	$C_{24}H_{50}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
479.39421	$C_{26}H_{55}O_7^+$	479.39423	-0.04	$C_{26}H_{54}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+H]^+$
485.38152	$C_{26}H_{54}O_6Na^+$	485.38126	0.53	$C_{26}H_{54}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	$[M+Na]^+$
489.31870	$C_{24}H_{50}O_7K^+$	489.31881	-0.23	$C_{24}H_{50}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
495.38918	$C_{26}H_{55}O_8^+$	495.38915	0.06	$C_{26}H_{54}O_8$	Heptaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$
501.37612	$C_{26}H_{54}O_7Na^+$	501.37617	-0.11	$C_{26}H_{54}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+Na]^+$
511.38448	$C_{26}H_{55}O_9^+$	511.38406	0.83	$C_{26}H_{54}O_9$	Oktaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+H]^+$
517.34987	$C_{26}H_{54}O_7K^+$	517.35011	-0.47	$C_{26}H_{54}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+K]^+$
517.37099	$C_{26}H_{54}O_8Na^+$	517.37109	-0.20	$C_{26}H_{54}O_8$	Heptaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
525.28778	$C_{22}H_{46}O_{12}Na^+$	525.28815	-0.70	$[C_2H_4O]_{11}H_2O$	PEG oligomeer	$[A_{11}B+Na]^+$
529.40743	$C_{28}H_{58}O_7Na^+$	529.40747	-0.08	$C_{28}H_{58}O_7$	Heksaetüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	$[M+Na]^+$
533.34486	$C_{26}H_{54}O_8K^+$	533.34503	-0.31	$C_{26}H_{54}O_8$	Heptaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
533.36596	$C_{26}H_{54}O_9Na^+$	533.36600	-0.09	$C_{26}H_{54}O_9$	Oktaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+Na]^+$
539.41548	$C_{28}H_{59}O_9^+$	539.41536	0.21	$C_{28}H_{58}O_9$	Oktaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$

549.33990	$C_{26}H_{54}O_9K^+$	549.33994	-0.08	$C_{26}H_{54}O_9$	Oktaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$[M+K]^+$
561.39724	$C_{28}H_{58}O_9Na^+$	561.39730	-0.11	$C_{28}H_{58}O_9$	Oktaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
569.31422	$C_{24}H_{50}O_{13}Na^+$	569.31437	-0.25	$[C_2H_4O]_{12}H_2O$	PEG oligomeer	$[A_{12}B+Na]^+$
577.37129	$C_{28}H_{58}O_9K^+$	577.37124	0.08	$C_{28}H_{58}O_9$	Oktaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
583.44174	$C_{30}H_{63}O_{10}^+$	583.44158	0.28	$C_{30}H_{62}O_{10}$	Nonaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$
589.42847	$C_{30}H_{62}O_9Na^+$	589.42860	-0.24	$C_{30}H_{62}O_9$	Oktaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+Na]^+$
599.43701	$C_{30}H_{63}O_{11}^+$	599.43649	0.87	$[C_3H_6O]_{10}H_2O$	PPG oligomeer	$[A_{10}B+H]^+$
605.42346	$C_{30}H_{62}O_{10}Na^+$	605.42352	-0.11	$C_{30}H_{62}O_{10}$	Nonaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
621.39742	$C_{30}H_{62}O_{10}K^+$	621.39746	-0.06	$C_{30}H_{62}O_{10}$	nonaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
621.41832	$C_{30}H_{62}O_{10}Na^+$	621.41844	-0.19	$[C_3H_6O]_{10}H_2O$	PPG oligomeer	$[A_{10}B+Na]^+$
627.46823	$C_{32}H_{67}O_{11}^+$	627.46779	0.71	$C_{32}H_{66}O_{11}$	Dekaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$
637.39225	$C_{30}H_{52}O_{11}K^+$	637.39237	-0.19	$[C_3H_6O]_{10}H_2O$	PPG oligomeer	$[A_{10}B+K]^+$
649.44972	$C_{32}H_{66}O_{11}Na^+$	649.44973	-0.02	$C_{32}H_{66}O_{11}$	Dekaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
657.36704	$C_{28}H_{58}O_{15}Na^+$	657.36680	0.37	$[C_2H_4O]_{14}H_2O$	PEG oligomeer	$[A_{14}B+Na]^+$
665.42365	$C_{32}H_{66}O_{11}K^+$	665.42367	-0.04	$C_{32}H_{66}O_{11}$	Dekaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
737.50198	$C_{36}H_{74}O_{13}Na^+$	737.50217	-0.26	$[C_3H_6O]_{12}H_2O$	PPG oligomeer	$[A_{12}B+Na]^+$

Tabel 3. Fairy pesuvahendi lahuse negatiivsete ionide ESI-FT-MS-ICR spektrite interpreteerimisel tuvastatud komponendid.

Mõõdetud m/z	Iooni brutoalem	Täpne m/z	$\Delta m/z$ (ppm)	Arvatav algne komponent <sup>a</sup>		Toimunud protsess
265.14807	$C_{12}H_{25}O_4S^-$	265.14790	0.64	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	Naatriumlaurüülsulfaat	$[M-Na]^-$
293.17922	$C_{14}H_{29}O_4S^-$	293.17920	0.05	$C_{14}H_{29}NaO_4S$	Naatrium-7-etüül-2-metüül-4-undetsüülsulfaat	$[M-Na]^-$
309.17413	$C_{14}H_{29}O_5S^-$	309.17412	0.05	$C_{14}H_{29}O_5SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=1)	$[M-Na]^-$
337.20542	$C_{16}H_{33}O_5S^-$	337.20542	-0.01	$C_{16}H_{33}O_5SNa$		$[M-Na]^-$
353.20030	$C_{16}H_{33}O_6S^-$	353.20033	-0.09	$C_{16}H_{33}O_6SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=2)	$[M-Na]^-$
381.23171	$C_{18}H_{37}O_6S^-$	381.23163	0.20	$C_{18}H_{37}O_6SNa$		$[M-Na]^-$
397.22650	$C_{18}H_{37}O_7S^-$	397.22655	-0.13	$C_{18}H_{37}O_7SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=3)	$[M-Na]^-$
425.25772	$C_{20}H_{41}O_7S^-$	425.25785	-0.31	$C_{20}H_{41}O_7SNa$		$[M-Na]^-$
441.25276	$C_{20}H_{41}O_8S^-$	441.25276	-0.02	$C_{20}H_{41}O_8SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=4)	$[M-Na]^-$
469.28399	$C_{22}H_{45}O_8S^-$	469.28406	-0.16	$C_{22}H_{45}O_8SNa$		$[M-Na]^-$
485.27897	$C_{22}H_{45}O_9S^-$	485.27898	-0.03	$C_{22}H_{45}O_9SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=5)	$[M-Na]^-$
513.31024	$C_{24}H_{49}O_9S^-$	513.31028	-0.08	$C_{24}H_{49}O_9SNa$		$[M-Na]^-$

529.30507	$C_{24}H_{49}O_{10}S^-$	529.30519	-0.24	$C_{24}H_{49}O_{10}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=6)	$[M-Na]^-$
557.33646	$C_{26}H_{53}O_{10}S^-$	557.33649	-0.07	$C_{26}H_{53}O_{10}SNa$		$[M-Na]^-$
573.33150	$C_{26}H_{53}O_{11}S^-$	573.33141	0.16	$C_{26}H_{53}O_{11}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=7)	$[M-Na]^-$
601.36267	$C_{28}H_{57}O_{11}S^-$	601.36271	-0.07	$C_{28}H_{57}O_{11}SNa$		$[M-Na]^-$
617.35778	$C_{28}H_{57}O_{12}S^-$	617.35762	0.25	$C_{28}H_{57}O_{12}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=8)	$[M-Na]^-$
645.38871	$C_{30}H_{61}O_{12}S^-$	645.38892	-0.34	$C_{30}H_{61}O_{12}SNa$		$[M-Na]^-$
661.38376	$C_{30}H_{61}O_{13}S^-$	661.38384	-0.11	$C_{30}H_{61}O_{13}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=9)	$[M-Na]^-$
689.41404	$C_{32}H_{65}O_{13}S^-$	689.41514	-1.59	$C_{32}H_{65}O_{13}SNa$		$[M-Na]^-$
705.41023	$C_{32}H_{65}O_{14}S^-$	705.41005	0.25	$C_{32}H_{65}O_{14}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=10)	$[M-Na]^-$
733.44256	$C_{34}H_{69}O_{14}S^-$	733.44135	1.65	$C_{34}H_{69}O_{14}SNa$		$[M-Na]^-$
749.43531	$C_{34}H_{69}O_{15}S^-$	749.43627	-1.27	$C_{34}H_{69}O_{15}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=11)	$[M-Na]^-$
777.46750	$C_{36}H_{73}O_{15}S^-$	777.46757	-0.09	$C_{36}H_{73}O_{15}SNa$		$[M-Na]^-$
793.46234	$C_{36}H_{73}O_{16}S^-$	793.46248	-0.18	$C_{36}H_{73}O_{16}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=12)	$[M-Na]^-$

<sup>a</sup> Siin ja allolevates tabelites: Tähega n on tähistatud oksüetüleeni (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) rühmade arvu.

Tabel 4. Cif pesuvahendi lahuse positiivsete ioonide ESI-FT-MS-ICR spektrite interpreteerimisel tuvastatud komponendid.

Mõõdetud m/z	Iooni brutovalem	Täpne m/z	$\Delta m/z$ (ppm)	Arvatav algne komponent		Toimunud protsess
157.08348	$C_6H_{14}O_3Na^+$	157.08352	-0.24	$[C_3H_6O]_2H_2O$	PPG oligomeer	$[A_2B+Na]^+$
195.12268	$C_8H_{19}O_5^+$	195.12270	-0.10	$[C_2H_4O]_4H_2O$	PEG oligomeer	$[A_4B+H]^+$
230.24785	$C_{14}H_{32}NO^+$	230.24784	0.04	$C_{14}H_{31}NO$	Laurüüldimetüülamiinoksiid	$[M+H]^+$
239.14886	$C_{10}H_{23}O_6^+$	239.14892	-0.24	$[C_2H_4O]_5H_2O$	PEG oligomeer	$[A_5B+H]^+$
253.21387	$C_{14}H_{30}O_2Na^+$	253.21380	0.27	$C_{14}H_{30}O_2$	Etüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
283.17524	$C_{12}H_{27}O_7^+$	283.17513	0.39	$[C_2H_4O]_6H_2O$	PEG oligomeer	$[A_6B+H]^+$
341.26621	$C_{18}H_{38}O_4Na^+$	341.26623	-0.05	$C_{18}H_{38}O_4$	Trietüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
385.29230	$C_{20}H_{42}O_5Na^+$	385.29244	-0.40	$C_{20}H_{42}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$
391.34182	$C_{22}H_{47}O_5^+$	391.34180	0.05	$C_{22}H_{46}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+H]^+$
401.26641	$C_{20}H_{42}O_5K^+$	401.26638	0.08	$C_{20}H_{42}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+K]^+$
401.28696	$C_{20}H_{42}O_6Na^+$	401.28736	-0.98	$C_{20}H_{42}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonodetsüüleete	$[M+Na]^+$
407.33697	$C_{22}H_{47}O_6^+$	407.33672	0.64	$C_{22}H_{46}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+H]^+$
413.32366	$C_{22}H_{46}O_5Na^+$	413.32374	-0.26	$C_{22}H_{46}O_5$	Tetraetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$[M+Na]^+$
415.25408	$C_{18}H_{39}O_{10}^+$	415.25378	0.74	$[C_2H_4O]_9H_2O$	PEG oligomeer	$[A_9B+H]^+$
427.30500	$C_{24}H_{43}O_6^+$	427.30542	-0.98	$[C_{14}H_{22}O][C_2H_4O]_5$	Triton X-45	$[AB_5+H]^+$
429.31857	$C_{22}H_{46}O_6Na^+$	429.31866	-0.26	$C_{22}H_{46}O_6$	Pentaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$[M+Na]^+$



473.34466	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub> Na <sup>+</sup>	473.34487	-0.51	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>7</sub>	Heksaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	[M+Na] <sup>+</sup>
481.26185	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	481.26194	-0.18	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>10</sub> B+Na] <sup>+</sup>
485.38139	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	485.38126	0.26	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub>	Pentaetüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	[M+Na] <sup>+</sup>
495.38944	C <sub>26</sub> H <sub>55</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup>	495.38915	0.59	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>8</sub>	Heptaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
501.37602	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub> Na <sup>+</sup>	501.37617	-0.37	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub>	Heksaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	[M+Na] <sup>+</sup>
525.28835	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>12</sub> Na <sup>+</sup>	525.28815	0.39	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>11</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>11</sub> B+Na] <sup>+</sup>
529.40768	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>7</sub> Na <sup>+</sup>	529.40747	0.40	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>7</sub>	Heksaetüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	[M+Na] <sup>+</sup>
539.41532	C <sub>28</sub> H <sub>59</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	539.41536	-0.06	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>9</sub>	Oktaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
569.3145	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O <sub>13</sub> Na <sup>+</sup>	569.31437	0.25	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>12</sub> B+Na] <sup>+</sup>
589.42822	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub> Na <sup>+</sup>	589.42860	-0.70	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	Oktaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	[M+Na] <sup>+</sup>
613.34014	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>14</sub> Na <sup>+</sup>	613.34058	-0.70	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>13</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>13</sub> B+Na] <sup>+</sup>
649.44956	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	649.44973	-0.29	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>11</sub>	Dekaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	[M+Na] <sup>+</sup>

Tabel 5. Cif pesuvahendi lahuse positiivsete ionide APCI-FT-MS-ICR spektrite interpreteerimisel tuvastatud komponendid.

Mõõdetud m/z	Iooni brutovalem	Täpne m/z	Δm/z (ppm)	Arvatav algne komponent		Ionisatsioonil toimunud protsess
151.09644	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	151.09649	-0.32	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>3</sub> B+H] <sup>+</sup>
195.12270	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	195.12270	0.02	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>4</sub> B+H] <sup>+</sup>
239.14905	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	239.14892	0.57	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O	PEG oligomeer	[A <sub>5</sub> B+H] <sup>+</sup>
261.07683	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> SNa <sup>+</sup>	261.07671	0.44	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	Isopropüül-β-D-1-tiogalaktppüranosiid	[M+Na] <sup>+</sup>
319.28459	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	319.28429	0.97	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Trietüleenglükoolmonododetsüüleeter	[M+H] <sup>+</sup>
513.37632	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub> Na <sup>+</sup>	513.37618	0.28	[C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O][C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>6</sub>	Triton-tüüpi pesuvahendi fragment	[AB <sub>6</sub> +Na] <sup>+</sup>

Tabel 6. Cif pesuvahendi lahuse negatiivsete ionide ESI-FT-MS-ICR spektrite interpreteerimisel tuvastatud komponendid.

Mõõdetud m/z	Iooni brutovalem	Täpne m/z	$\Delta m/z$ (ppm)	Arvatav algne komponent		Ionisatsioonil toimunud protsess
265.14798	$C_{12}H_{25}O_4S^-$	265.14790	0.27	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	Naatriumlaurüülsulfaat	$[M-Na]^-$
283.26429	$C_{18}H_{35}O_2^-$	283.26425	0.11	$C_{18}H_{35}NaO_2$	Naatriumstearaat	$[M-Na]^-$
293.17926	$C_{14}H_{29}O_4S^-$	293.17920	0.19	$C_{14}H_{29}NaO_4S$	Naatrium-7-etüül-2-metüül-4-undetsüülsulfaat	$[M-Na]^-$
309.17426	$C_{14}H_{29}O_5S^-$	309.17412	0.46	$C_{14}H_{29}O_5SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=1)	$[M-Na]^-$
325.18446	$C_{18}H_{29}O_3S^-$	325.18429	0.52	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	Naatriumdodetsüülbenseensulfonaat	$[M-Na]^-$
337.20542	$C_{16}H_{33}O_5S^-$	337.20542	-1.25	$C_{16}H_{33}O_5SNa$		$[M-Na]^-$
353.21368	$C_{16}H_{33}O_6S^-$	353.20033	1.90	$C_{16}H_{33}O_6SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=2)	$[M-Na]^-$
381.23171	$C_{18}H_{37}O_6S^-$	381.23163	-1.22	$C_{18}H_{37}O_6SNa$		$[M-Na]^-$
397.22660	$C_{18}H_{37}O_7S^-$	397.22655	0.14	$C_{18}H_{37}O_7SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=3)	$[M-Na]^-$
425.25772	$C_{20}H_{41}O_7S^-$	425.25785	0.51	$C_{20}H_{41}O_7SNa$		$[M-Na]^-$
441.25274	$C_{20}H_{41}O_8S^-$	441.25276	-0.06	$C_{20}H_{41}O_8SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=4)	$[M-Na]^-$
485.27934	$C_{22}H_{45}O_9S^-$	485.27898	0.75	$C_{22}H_{45}O_9SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=5)	$[M-Na]^-$
529.30460	$C_{24}H_{49}O_{10}S^-$	529.30519	-1.13	$C_{24}H_{49}O_{10}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=6)	$[M-Na]^-$
573.33245	$C_{26}H_{53}O_{11}S^-$	573.33141	1.82	$C_{26}H_{53}O_{11}SNa$	Naatriumlaureetsulfaat(n=7)	$[M-Na]^-$

Tabel 7. Positiivsete ionide ESI-FT-MS-ICR spektrite interpreteerimisel tuvastatud saasteained.

Mõõdetud m/z	Iooni brutovalem	Täpne m/z	$\Delta m/z$ (ppm)	Arvatav algne komponent		Ionisatsioonil toimunud protsess
149.02332	$C_8H_5O_3^+$	149.02332	-0.02	$C_8H_4O_3$	Erinevad ftalaadid	$[M+H-R-OR]^+$
279.15926	$C_{16}H_{23}O_4^+$	279.15909	0.63	$C_{16}H_{22}O_4$	Dibutüülfalaat	$[M+H]^+$
282.27932	$C_{18}H_{36}NO^+$	282.27914	0.65	$C_{18}H_{35}NO$	Oleamiid	$[M+H]^+$
304.26125	$C_{18}H_{35}NONa^+$	304.26109	0.54	$C_{18}H_{35}NO$	Oleamiid	$[M+Na]^+$
320.23518	$C_{18}H_{35}NOK^+$	320.23502	0.48	$C_{18}H_{35}NO$	Oleamiid	$[M+K]^+$
355.07003	$C_9H_{27}O_5Si_5^+$	355.06994	0.26	$[C_2H_6SiO]_5$	Polüsiloksaani oligomeer	$[M+H-CH_4]^+$
371.10140	$C_{10}H_{31}Si_5O_5^+$	371.10124	0.44	$[C_2H_6SiO]_5$	Polüsiloksaani oligomeer	$[M+H]^+$
391.28451	$C_{24}H_{39}O_4^+$	391.28429	0.57	$C_{24}H_{38}O_4$	Diisooktüülfalaat	$[M+H]^+$
413.26613	$C_{24}H_{38}O_4Na^+$	413.26623	-0.23	$C_{24}H_{38}O_4$	Diisooktüülfalaat	$[M+Na]^+$
429.08852	$C_{11}H_{33}O_6Si_6^+$	429.08873	-0.49	$[C_2H_6SiO]_6$	Polüsiloksaani oligomeer	$[M+H-CH_4]^+$
445.12022	$C_{12}H_{37}O_6Si_6^+$	445.12003	0.43	$[C_2H_6SiO]_6$	Polüsiloksaani oligomeer	$[M+H]^+$

Kohati esines spektrites ka piike  $m/z$  väärtustega millele ei leidunud ühtegi adekvaatse tõenäosusega vastet, kuigi piigi intensiivsus võis olla kõrge. Pea igas ESI positiivses režiimis mõõdetud Fairy lahuse spektrites esines intensiivne piik nominaalse  $m/z$  väärtusega 459. Katsetamise tulemustel selgus, et see piik nominaalse massiga 459 pärineb Fairy plastikpudelist ning kujutab kõrge tõenäosusega endast mõnda plastide tootmisel kasutatavat kemikaali. Vastava katse metoodikat on kirjeldatud peatükis 4.3. Cif pesuvahendi korral ESI+ režiimis esinesid ~15-20 intensiivset piiki, millel polnud vasteid oodatavate ühendite seast, APCI+ korral esines sellised piike tunduvalt vähem. Samuti esines negatiivse režiimi korral kõrge intensiivusega piike, millele ei olnud vastet oodatavate ühendite seast. Fairy korral esinesid piigid nominaalsete massidega 266 ja 279 ning Cif'i korral esinesid piigid nominaalsete massidega 311 ja 297.

## 5.2 Pesuvahendites tuvastatud komponendid

Pesuvahendites Fairy ja Cif osutusid peamisteks ühenditeks mitteioonsed pindaktiivsed ained, kuid esines ka mitmeid anioonseid pindiseid. Tsvitterioonseid ja katioonseid pindaktiivseid aineid esines vähe ja ainult Fairy lahuse korral.

Mõlemad pesuvahendid sisaldavad suurel hulgal erineva ahela ja erineva etüleenglükooli fragmentide arvuga polüetüleenglükool-eetreid, mis on ühed levinumatest mitteioonsetest pindaktiivsetest ainetest. Mõlemad pesuvahendid sisaldavad ka mitteioonset pindaktiivset ainet laurüüldimetüülamiinoksiidi, mis on üks kõige levinumaid amiinoksiid-surfaktante [32]. Mõlemas pesuvahendis ning mõlema ionisatsioonimeetodi, nii ESI+ kui ka APCI+ korral, osutus selle pindaktiivse aine piik ka kõige intensiivsemaks piigiks. Fairy sisaldab lisaks veel mitmeid komponente, mis Cif ei sisalda: N,N-dimetüüldetsüülamiin-N-oksiid, dodetsüültrimetüülammooniumkloriid/bromiid, trimetüültetradetsüülammooniumbromiid, ketüültrimetüülammooniumkloriid/bromiid, heksadetsüültrimetüülammoonium-p-tolueensulfonaat, trietüleenglükoolmonodetsüül-, heksaetüleenglükoolmonodetsüül-, oktaetüleenglükoolmonodetsüül-, nonaetüleenglükoolmonodetsüüleeter, ja rida erinevaid PEG oligomeere ( $[C_2H_4O]_nH_2O$   $n=8,12,14$ ) ja PPG'd ( $[C_3H_6O]_{10}H_2O$ ). Pesuvahendi Cif koostises on komponente vähem, kuid esineb paar, mis puuduvad Fairy koostises: Triton X-45, PPG ( $[C_3H_6O]_2H_2O$ ), mõned PEG oligomeerid ( $[C_2H_4O]_nH_2O$   $n=9-10,13$ ), etüleenglükoolmonododetsüül.

Negtiivses ESI režiimis suudeti Fairy pesulahuse (massispekter toodud Lisas 9) korral identifitseerida 25 erinevat piiki, millest 12 kuulusid laureetsulfaadi erinevatele

oligomeeridele. Pesuvahendi Cif pesulahuse (massispekter toodud Lisas 12) korral suudeti, aga identifitseerida 14 piik, millest pooled kuulusid samuti laureetsulfaadi erinevatele oligomeeridele. Mõlema pesulahuse spektris leidsid ka järgmised anioonsete pindaktiivsete ainete piigid: naatriumlaurüülsulfaat, naatrium-7-etiül-2-metiül-4-undetsüülsulfaat. Cif sisaldab lisaks neile veel mõnesid komponente, mis Fairys puuduvad: naatriumstearaat ja naatriumdodetsüülbenseensulfonaat.

Mõlema pesuvahendi lahuste massispektrite lähemal uurimisel selgus, et neis esineb rida piike oksüetüleeni (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, täpne m/z 44.02621) sammuga. Vastavate m/z väärtustega vasteid uurides oli näha, et kõigis nende ühendite brutovalemis esinesid anioonsetele pindaktiivsetele ainetele iseloomulikud tunnusjooned – sulforühm, pikk alküülahel. Need ühendid praegusest andmebaasist puuduvad, kuid Tabelites 3 ja 6 on nendel molekulidel kõik tunnusmärgid olemas, mida oodata ühelt anioonselt pindaktiivselt ainelt, seega on väga kõrge tõenäosus, et need on pindaktiivsed ained.

Pesuvahendites Dismoclean 21 ja 25 ei suudetud identifitseerida mitte ühtegi pindaktiivset komponenti.

### 5.3 Plastikust välja leostuvad ained

Kui uuritavate lahuste infuseerimisel kasutati proovide ettevalmistamise etapis plastiksüstlaid, siis võis massispektrites näha ühte kindlat domineerivat piiki mõõdetud m/z 282.27932 juures. Iooni brutovalemiks saadi C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>NO<sup>+</sup>, mille arvutatud m/z väärtus on 282.27914 (massitäpsus 0.65 ppm). Selgus, et tegemist on oleamiidiga, millel esinesid spektris ka vastavad naatriumi ja kaaliumi aduktid (täpsed m/z väärtused vastavalt 304.26109 ja 320.23502). Kui jätta ettevalmistavas faasis plastiksüstla kasutus vahele siis kaob ka see piik massispektritest. Sellest võib järeldada, et selle töö käigust kasutatavad süstlad (Braun) sisaldavad suurel hulgal oleamiidi. Teised plastikust välja leostunud ained on esitatud Tabelis 7. Oleamiidi ja ka muid plastikute koostises ja nende toomisest kasutatavaid aineid on ka varem leitud [33].

Tuvastamaks, kust pärinevad leitud saasteained teostati kahte erinevat katset. Esmalt pipeteeriti metanooli 15 korda 100 µl koguses 4 ml puhtasse klaasviaali. Seejärel infuseeriti 100 µl lahust ESI ionisatsiooniallikasse ning esinesid järgnevad saasteained mõõdetud m/z väärtustega: 355.06994, 371.10124, 429.08873. Teiseks valati metanooli mikrotsentrifuugituubi ning loksutati ning infuseeriti 100 µl. Sel korral samuti spektris esinesid piigid mõõdetud täpsed m/z väärtustega: 355.06994, 371.10124. Võib järeldada, et vastavate täpsete m/z väärtustega polüsiloksaanid 355.06994 ja 371.10124 pärinevad

käesolevas töös kasutatud mikrotsenrifuugituubidest ja pipeti otsikutest. Lisaks on pipeti otsikutest pärit ka polüsiloksaan järgmise täpse  $m/z$  väärtusega 429.08873. Saasteainete tabelis on välja toodud ftalaatplastifikaatoritest tekkinud ionide fragmenteerimisprodukt ftalaanhüdriid täpse  $m/z$  väärtusega 149.02332, mis esineb praktiliselt igas mõõdetud massispektris. Kõige tõenäolisemalt pärinevad leitud ftalaatplastifikaatorid Milli-Q seadmest.

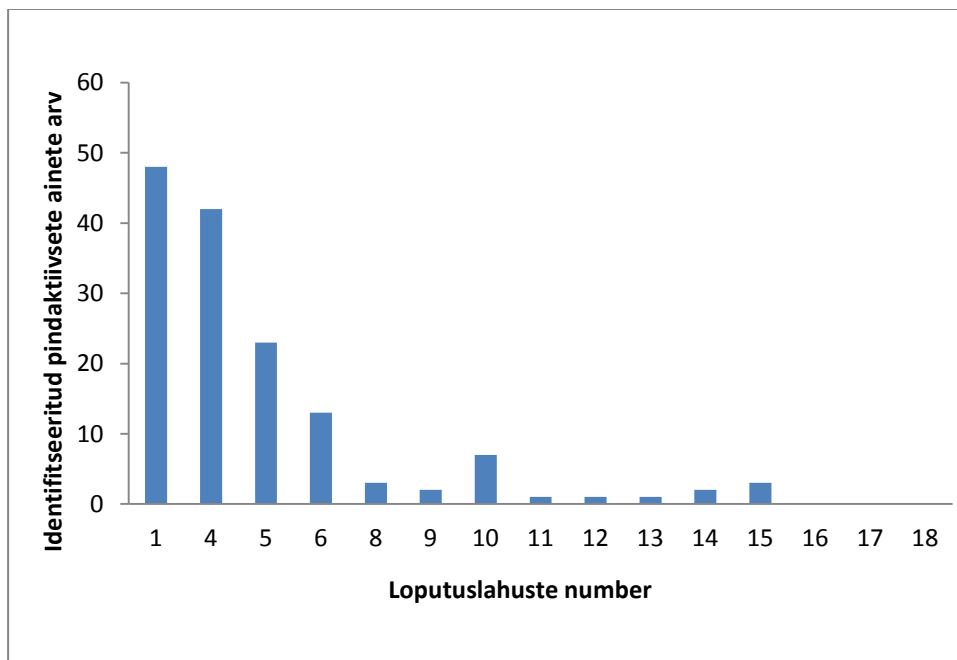
#### **5.4 Pesuvahendist tulenevate pindaktiivsete ainete jäägid klaasnõude pinnal**

Oluliseks eesmärgiks käesolevas töös oli teha kindlaks, kui palju kordi on vaja loputada nõusid peale pindaktiivseid aineid sisaldava pesuvahendiga pesemist, et vabaneda pesuvahendis olevate pindaktiivsete ainete jääkidest. Eksperimentideks valiti pesuvahend Fairy. Selle pesuvahendi üldise koostise uurimisel positiivsete ionide ESI-MS režiimil leiti 49 pindaktiivset ainet, siis neljandas loputuslahuses esines neist veel 42 ainet. Kõige intensiivsemaid piike andsid järgmised ained: laurüldimetüülamiinoksiid protoneeritud vorm (täpne  $m/z$  230.24784), oktaetüleenglükoolmonodetsüüleetri naatriumi adukt (täpne  $m/z$  561.39730), heptaetüleenglükoolmonodetsüüleetri naatriumi adukt (täpne  $m/z$  517.37109). Järk-järgult mööda loputuslahuste rida allapoole liikudes tuvastavate pindaktiivsete ainete arv vähenes. Viiendas loputuslahuses oli võimalik detekteerida juba poole vähem pindaktiivseid ained kui esialgses lahuses. Kuid endiselt oli üheks domineerivamaks piigiks laurüldimetüülamiinoksiidi  $m/z$  väärtusele vastav piik. Loputuslahuste uurimisel oli märgata, et suurema loputusarvuga ehk väiksema kontsentratsiooniga lahuste uurimisel, mõne arvatava komponendi signaali intensiivsus vähenes sedavõrd, et see tõi kaasa massitäpsuse halvenemise ( $\Delta m/z$  suurenes). Massitäpsuse halvenemine piikide intensiivsuste alanedes on kõrglahutus-massispektromeetrias tavapärane ja tuleneb sellest, et mida madalam on piik, seda suurema kaaluga osaleb baasijoon müras piigi maksimumi asukoha nihutamises. Lahustes 8 ja 9 suudeti identifitseerida vaid paar-kolm komponenti, vastavalt 3 ja 2. Kuid lahuses 10 oli võimalik identifitseerida seitset erinevat piiki. Kuni lahuseeni 13 esines spektris 1 pindaktiivne aine ning edaspidi jälle 2 ja 3 pindaktiivset ainet, vastavalt 14 ja 15 lahuses. Ning endiselt kõigis neis lahustes võis näha laurüldimetüülamiinoksiidi piiki. Järgnevates loputuslahustes ei suudetud identifitseerida ühtegi pindaktiivset ainet. Leitud pindaktiivsete ainete arvu kõikumist loputuslahustes võib seletada sellega, et mida rohkem kordi on loputatud, seda väiksema intensiivsusega pindaktiivsete ainete piigid esinevad ning kuna erinevaid lahuseid mõõdeti erinevatel päevadel siis ionisatsiooniefektiivsused võisid kõikuda. Eelnevalt kirjeldatud tulemust illustreerib Joonis 3. Lahust 7 kasutati seadme parameetrite optimeerimiseks.

APCI+ režiimi korral ~1 mg/ml kontsentratsiooniga Fairy lahusest identifitseeriti 22 piiki, millele vastasid pindaktiivsed ained. Viiendasse lahusesse oli neist jäänud alles 9 ning kuuendas oli vaid 2 alles. Edaspidi ei esinenud enam ühtegi pindaktiivset ainet. See pole ootamatu, sest võrreldes ESI ionisatsiooniga annab APCI ionisatsioon üldiselt kõrgemad avastamispiirid.

Rakendades Dismoclean 21 ja 25 mõõdetud massispektritele ESI+ ja APCI+ režiimis, ei leitud nendes lahustes olevat koostatud andmebaasi alusel ühtegi pindaktiivset ainet.

### Joonis 3. Pindaktiivsete ainete (PAA) esinemine loputuslahuses.<sup>a</sup>



<sup>a</sup> Lahuse number 1 tähistab algset ~1mg/ml Fairy lahust, mida kasutati pindaktiivsete ainete üldise koostise määramiseks.

## 6 Kokkuvõte

Käesolevas töös identifitseeriti neljas pesuvahendis sisalduvad pindaktiivsed ained ja hinnati, vajalikku loputamise ulatust, kui nende pesuvahenditega pesta laborinõusid. Tulemuste järgi on näha, et pesuvahend Fairy sisaldab kõige rohkem erinevaid pindaktiivseid aineid.

Pesuvahend Cif, mis sisaldab neid umbes poole vähem ning pesuvahendid Dismoclean 21 ja 25 ei sisalda pindaktiivseid aineid.

Peamisteks leitavateks ühenditeks osutusid mitteioonsed pindaktiivsed ained, kuid samas leidis ka anioonseid ning mõni üksik katioonne ja tsvitterioonne pindaktiivne aine.

Pesuvahendite tootesiltide info seisukohalt vastavad leitud ühendid ootustele, et pesuvahendid Cif ja Fairy koosnevad peamiselt anioonsetest ja mitteioonsetest pindaktiivsetest ainetest ning Dismoclean 21 ja 25 pindaktiivseid aineid ei sisalda. Kui pesta klaasist laboritarvikuid pesuvahendiga Fairy või Cif, siis selleks, et tagada nende puhtus, tuleks neid loputada minimaalselt 8-9 korda, kuid vähesed pindaktiivsete ainete jäljed jäävad pinnale isegi peale seda. Selleks, et täielikult vabaneda pindaktiivsete ainete jälgedest tuleb loputada üle 15 korra.

Käesoleva töö tulemustest võib järeldada, et on soovitatav kasutada selliseid pesuvahendeid, mis sisaldavad võimalikult vähe pindaktiivseid aineid või milles need üldse puuduvad, näiteks Dismoclean 21 ja 25, kuna pindaktiivsete ainete jääkidest vabaneda on väga raske ja nende esinemine laboritarvikutel võib segada tulevikus teostavaid eksperimente.

Käesoleva töö katsete tulemustel selgus ka, et töös kasutatud pipetiotsikud ja mikrotsentrifuugituubid sisaldavad teatud määral polüsiloksaane ning plastiksüstlad sisaldavad suurel hulgal oleamiidi. Töös leiti ka ftalaatplastifikaatoreid, kuid need ei tulenenud laboritarvikutest, vaid üsna tõenäoliselt, et need pärinesid Milli-Q puhta vee seadmest, kuna saasteained esinesid ainult neis massispektrites, kus uuritavate lahuste valmistamisel kasutati Milli-Q vett.

Kuna massispektrites esines ka intensiivseid piike, millele selle töö käigus konkreetseid vasteid ei leitud, siis võiks neid piike tulevikus põhjalikumalt uurida, kasutades erinevaid FT-ICR spektromeetri juures kasutatavaid fragmenteerimise võimalusi antud seadmega.



## 7 Summary

The aim of this work was to identify the surfactants present in four commercial detergents – Fairy, Cif, Dismoclean 21 and Dimsoclean 25 – and to evaluate the necessary extent of rinsing when washing laboratory glassware with these detergents. The results indicate that detergent Fairy contains the largest number of different surfactants. Detergent Cif contains around half of the number of surfactants found in Fairy. Detergents Dismoclean 21 and 25 do not contain surfactants at all. The main identified surfactants were nonionic surfactants but a number of anionic surfactants were also detected, as well as few zwitterionic and cationic surfactants. The results are in accordance with the information stated in the labels of the detergents.

To ensure cleanliness of laboratory glassware after washing with detergents containing surfactants, one should rinse minimally 8-9 times, but even after that the glass surface contains some residues of surfactants. In order to completely rinse off the traces of surfactants it is needed to rinse more than 15 times.

The results from this research suggest, that it is recommended to use for cleaning lab glassware a detergent, that contains as little as possible, or preferably not at all surfactants, because their residues can possibly affect the following experiments or even interfere with the results fundamentally.

The results also show that different chemicals can leach from lab plasticware. Pipette-tips and micro centrifuge tubes used in research can contaminate solutions with polysiloxanes. Plastic syringes can leach substantial amount of oleamide. Phtalate plasticizers were not found in laboratory plasticware, but they were still detected. With high probability they originate from the Milli-Q ultra pure water apparatus, because these contaminants were found only in mass spectra, where Milli-Q water was used for in the solvent composition.

There were some intense peaks in the mass spectra that could not be identified. Thus, more research in this direction would be welcome, in particular, using the fragmentation possibilities of the FT-ICR instrument.

## 8 Viited

1. Milton, R. J; Kunjappu, J. T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th ed.; John Wiley and Sons: New Jersey, 2012, pp. 1-10, 9-23, 30-34.
2. Kronberg, B; Holmberg, K; Lindman, B. *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*; John Wiley and Sons: United Kingdom, 2014, pp. 1-2,10, 21-23.
3. Hargreaves, T; Hargreaves A.E. *Chemical Formulation: An Overview of Surfactant-based Preparations Used in Everyday Life*; The Royal Society of Chemistry: United Kingdom, 2003, p. 13.
4. Porter, M. *Handbook of Surfactants*; Blackie & Son: New York, 1991, p. 11,116-127.
5. Fainerman, V. B; Möbius, D; Miller, R. *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*; Elsevier Science B.V: The Netherlands, 2001, pp. 3-51.
6. Smulders, E; Rähse, W; Rybinski, W; Steber, J; Sung, E; Wiebel, F. *Laundry Detergents*; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, pp. 38-61.
7. Broze, G. *Handbook of Detergents, Part A: Properties*; Marcel Dekker, Inc: New York, 1999, pp.7-42.
8. *The IUPAC Gold Book*. <http://goldbook.iupac.org/D01643.html> viimati uuendatud 24.02.2014. Viimati alla laetud 25.05.2015.
9. Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*, 9th ed.; Taylor & Francis Group: New York, 2010, pp. 171-173.
10. Braun, D. *Simple Methods for Identification of Plastics*, 5th ed; Hanser Publishers: Munich, 2013, pp. 1-16.
11. *Lifecycle of a Plastic Product*. American Chemistry council. <http://plastics.americanchemistry.com/Life-Cycle> viimati alla laetu 25.05.2015.
12. Loog, O; Timotheus, H; Järv, J. *Orgaanilised polümeerid*; Tartu Ülikooli Kirjastus: Eesti, 2012, pp. 136, 14 – 22, 191 -171, 201-202.
13. Andrady, A.L. *Plastics and Environmental Sustainability*. John Wiley & Sons: New Jersey, 2015, pp 76-80.
14. Murphy, J. *Additives for Plastics Handbook*, 2nd ed. Elsevier Advanced Technology: Oxford, UK, 2001, pp. 205-207.

15. Wypych, A. *Databook of Antiblocking, Release, and Slip Additives*. ChemTee Publishing; Toronto, 2014, pp. 311,313.
16. Wypych, G. *Handbook of Plasticizers*; ChemTee Publishing: Toronto: 2012, pp. 4-6.
17. Jih-Heng Li, Ying-Chin Ko. Plasticizer Incident and Its Health Effects in Taiwan. *The Kaohsiung Journal of Medical Sciences*. Avaldamiseks vastuvõetud 15.03.2012.
18. Paul, T.S. *Exposure During Pregnancy to Common Household Chemicals Associated with Substantial Drop in Child IQ*. Mailman School of Public Health. <http://www.mailman.columbia.edu/news/exposure-during-pregnancy-common-household-chemicals-associated-substantial-drop-child-iq> viimati uuendatud 10.12.2014. Viimati alla laetud 25.05.2015.
19. Factor-Litvak, P; Insel, B; Calafat, A.M; Liu, X; Perera, F; Rauh, V.A; Whyatt, R.M. Persistent Associations between Maternal Prenatal Exposure to Phthalates on Child IQ at Age 7 Years. Avaldamiseks vastuvõetud 29.10.2014.
20. Paul.T.S. *Phthalates Heighten Risk for Childhood Asthma*. Mailman School of Public Health. <http://www.mailman.columbia.edu/news/phthalates-heighten-risk-childhood-asthma>. Viimati uuendatud 17.09.2014. Viimati alla laetud 25.05.2015.
21. Schut, J.H. *Bottle-to-Bottle PET Recycling Uses Silicone Modifier*. <http://www.ptonline.com/articles/bottle-to-bottle-pet-recycling-uses-silicone-modifier> viimati uuendatud 12.2007. Viimati alla laetud 25.05.2015.
22. <http://sehsc.americanchemistry.com/Silicone-Uses> viimati alla laetud 25.05.2015.
23. Hoffmann, E; Stroobant, V. *Mass Spectrometry Principles and Applications*, 2nd ed.; John Wiley and Sons: England, 2002, pp. 25-28, 45-47, 121, 33-44.
24. Downard, K. *Mass Spectrometry A Foundation Course*; The Royal Society of Chemistry: United Kingdom, 2004, pp. 26-30, 33-36.
25. Lavagnini, I; Magno, F; Seraglia, R; Traldi, P. *Quantitative Applications of Mass Spectrometry*; John Wiley and Sons: England, 2006, pp. 6-8.
26. Siuzdak ,G. *The Expanding Role of spectrometry in Biotechnology*, 2nd ed; MCC Press: San Diego, 2006, pp. 11-15, 19.

27. Johnstone ,R. A.W; Rose, M. E. *Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists*, 2nd ed.; Cambridge Univeristy Press:Cambridge, 1982, pp. 30, 165-166.
28. McIver, R. T; McIver, J. T. *Fourier Transform Mass Spectrometry Principles and Applications*; IonSpec Corporation: Lake Forest, 2006, pp. 4-17.
29. Kellera, B.O; Suib, J; Youngc, A.B; Whittal, R.M. Interferences and contaminants encountered in modern mass spectrometry. Avaldamisesks vastuvõetud 16.04.2008, alates 25.04.2008 saadaval veebist, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267008007605>
30. [http://www.bode-chemie.com/sida/EN\\_R10476.PDF](http://www.bode-chemie.com/sida/EN_R10476.PDF) viimati uuendatud 04.01.13. Viimati alla laetud 25.05.15.
31. [http://www.bode-chemie.com/sida/EN\\_R10188.PDF](http://www.bode-chemie.com/sida/EN_R10188.PDF) viimati uuendatud 04.01.13. Viimati alla laetud 25.05.15.
32. Friedli, F.E; *Detergency of Specialty Surfactants*. Taylor & Francis: NewYork, 2001, pp. 107-109.
33. McDonald, G.R; Hudson, A.L; Dunn, S.M.J; You, H; Baker, G.B; Whittal, R.M; Martin, J.W; Jha, A; Edmondson, D.E; Holt, A. Bioactive Contaminants Leach from Disposable Laboratory Plasticware. Avaldamiseks vastuvõetud 02.09.2008, alates 26.06.2008 saadaval veebist, <http://www.sciencemag.org/content/322/5903/917>

## 9 Lisad

Lisa 1. APCI/ESI-FT-ICR massispektromeetrias sisekalibreerimiseks kasutatud ioonid positiivse režiimi korral.

APCI+/ESI+	
Ioonvalem	Iooni täpne m/z
$C_6H_{11}N_2^+$	111.09167
$C_{16}H_{36}N^+$	242.28423
$C_{19}H_{29}N_4PF_3^+$	401.20765
$C_{26}H_{45}N_7P_2Cl^+$	552.28947
$C_{26}H_{64}N_{13}P_4^+$	682.43526
$C_{42}H_{78}N_{13}P_4^+$	888.54481
$C_{44}H_{82}N_{13}P_4^+$	916.57611

Lisa 2. ESI-FT-ICR massispektromeetrias sisekalibreerimiseks kasutatud ioonid negatiivse režiimi korral.

ESI-	
Iooni valem	Iooni täpne m/z
$C_4F_9NO_2S^-$	296.95115
$C_{12}F_{10}NO_4S_2^-$	475.91145
$C_8F_{17}NSO_2H^-$	497.94620
$C_8F_{18}NO_4S_2H^-$	579.89868
$C_{12}F_{26}NO_4S_2^-$	779.88591

Lisa 3. Koostatud interpreteerimiseks katioonsete pindaktiivsete ainete andmebaas.

Nimetus <sup>a</sup>	Molekuli brutoalem	Molaarmass (g/mol)	Protoneeritud vormi brutoalem	Täpne m/z
Tetrametüülammooniumhüdrosiid	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> NO	91.09971	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sup>+</sup>	74.09643
Koliin-p-tolueensulfonaat	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> NS	275.11913	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NO <sup>+</sup>	104.10699
5-bromo-5-nitro-1,3-dioksaan (Bronidox)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> BrNO <sub>4</sub>	210.94802	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	132.02913
(Karboksümetüül)trimetüülammooniumkloriidhüdraasiid (Girard'i reagent T)	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>3</sub> Cl	167.08254	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>3</sub> <sup>+</sup>	132.11314
Bensüültrimetüülammooniumtetraklorojodaat	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NI <sub>4</sub>	416.90815	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sup>+</sup>	150.12773
Dodetsüültrimetüülammooniumkloriid	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> NCl	263.23798	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> N <sup>+</sup>	228.26858
Dodetsüültrimetüülammooniumbromiid	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> NBr	307.18746	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> N <sup>+</sup>	228.26858
Dodetsüületüüldimetüülammooniumbromiid	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NBr	321.20311	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sup>+</sup>	242.28423
Amprooliumhüdrokloriid	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	314.10650	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> <sup>+</sup>	243.16042
Bensalkooniumkloriid R=C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> NCl	283.20668	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sup>+</sup>	248.23728
Trimetüültetradetsüülammooniumbromiid	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> NBr	335.21876	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> N <sup>+</sup>	256.29988
Bensalkooniumkloriid R=C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> NCl	311.23798	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sup>+</sup>	276.26858
Ketüültrimetüülammooniumkloriid	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> ClN	319.30058	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N <sup>+</sup>	284.33118
Ketüültrimetüülammooniumbromiid	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	363.25006	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N <sup>+</sup>	284.33118
Heksadetsüültrimetüülammoonium-p-tolueensulfonaat	C <sub>26</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>3</sub> S	455.34332	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N <sup>+</sup>	284.33118
Etüülheksadetsüüldimetüülammooniumbromiid	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> NBr	377.26571	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> N <sup>+</sup>	298.34683
Heksadetsüülpüridiiniumkloriid	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> ClN	339.26928	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> N <sup>+</sup>	304.29988
Heksadetsüülpüridiiniumbromiid	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> BrN	383.21876	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> N <sup>+</sup>	304.29988
Bensalkooniumkloriid R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> NCl	339.26928	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> N <sup>+</sup>	304.29988
Heksadetsüül(2-hüdrosüetüül)dimetüülammooniumdivesinikfosfaat	C <sub>20</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub> NP	411.31136	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> ON <sup>+</sup>	314.34174
Bensüüldimetüültetradetsüülammooniumkloriid	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> NCl	367.30058	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> N <sup>+</sup>	332.33118
Bensalkooniumkloriid R=C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> NCl	367.30058	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> N <sup>+</sup>	332.33118
Oksüfenooniumbromiid	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>3</sub> Br	427.17221	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	348.25332
Bensüüldimetüülheksadetsüülammooniumkloriid	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> NCl	395.33188	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> N <sup>+</sup>	360.36248
Bensalkooniumkloriid R=C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> NCl	395.33188	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> N <sup>+</sup>	360.36248
Bensalkooniumkloriid R=C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>50</sub> NCl	423.36318	C <sub>27</sub> H <sub>50</sub> N <sup>+</sup>	388.39378
Tetraheptüülammooniumbromiid	C <sub>28</sub> H <sub>60</sub> NBr	489.39091	C <sub>28</sub> H <sub>60</sub> N <sup>+</sup>	410.47203
Bensetooniumhüdrosiid	C <sub>27</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>3</sub>	429.32429	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	412.32101
Bensetooniumkloriid	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> ClNO <sub>2</sub>	447.29041	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	412.32101
Tridodetsüülmetüülammooniumkloriid	C <sub>37</sub> H <sub>78</sub> NCl	571.58228	C <sub>37</sub> H <sub>78</sub> N <sup>+</sup>	536.61288
Dimetüüldioktadetsüülammooniumkloriid	C <sub>38</sub> H <sub>80</sub> NCl	585.59793	C <sub>38</sub> H <sub>80</sub> N <sup>+</sup>	550.62853
Dimetüüldioktadetsüülammooniumbromiid	C <sub>38</sub> H <sub>80</sub> NBr	629.54741	C <sub>38</sub> H <sub>80</sub> N <sup>+</sup>	550.62853
Tetradetsüülammooniumbromiid	C <sub>40</sub> H <sub>84</sub> NBr	657.57871	C <sub>40</sub> H <sub>84</sub> N <sup>+</sup>	578.65983

<sup>a</sup> Siin ja allolevates tabelites: Tähega R on tähistatud alküülahelaid.

Lisa 4. Koostatud interpreteerimiseks mitteioonsete pindaktiivsete ainete andmebaas.

Nimetus <sup>a</sup>	Molekuli brutovalem	Molaarmass (g/mol)	Protoneeritud vormi brutovalem	Täpne m/z	Na adukt brutovalem	Täpne m/z	K adukt brutovalem	Täpne m/z
Dietüleenglükool	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106.06299	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	107.07027	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>	129.05221	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> K <sup>+</sup>	145.02615
Etüleenglükoolmonoheksüüleeter	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	146.13068	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	147.13796	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Na <sup>+</sup>	169.11990	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> K <sup>+</sup>	185.09384
Trietüleenglükoolmonometüüleeter	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	164.10486	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	165.11214	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>	187.09408	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> K <sup>+</sup>	203.06802
Dietüleenglükoolmonoheksüüleeter	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	190.15689	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	191.16417	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>	213.14611	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> K <sup>+</sup>	229.12005
N-N-dimetüüldetsüülamiin-n-oksiid	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> ON	201.20926	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> ON <sup>+</sup>	202.21654	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> ONNa <sup>+</sup>	224.19848	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> ONK <sup>+</sup>	240.17242
Dimetüüldetsüülfosfiinoksiid	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> OP	218.17995	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> OP <sup>+</sup>	219.18723	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> OPNa <sup>+</sup>	241.16917	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> OPK <sup>+</sup>	257.14311
Laurüüldimetüülamiinoksiid	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NO	229.24056	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> NO <sup>+</sup>	230.24784	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NONa <sup>+</sup>	252.22978	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NOK <sup>+</sup>	268.20372
Etüleenglükoolmonodetsüüleeter	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	230.22458	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	231.23186	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> Na <sup>+</sup>	253.21380	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> K <sup>+</sup>	269.18774
Isopropüül-β-D-1-tiogalaktopüraansiid	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	238.08749	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> S <sup>+</sup>	239.09477	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> SNa <sup>+</sup>	261.07671	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> SK <sup>+</sup>	277.05065
Tsetostearüülalkohol n=15	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	242.26097	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sup>+</sup>	243.26825	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ONa <sup>+</sup>	265.25019	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> OK <sup>+</sup>	281.22413
Tsetostearüülalkohol n=16	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O	256.27662	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> O <sup>+</sup>	257.28390	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> ONa <sup>+</sup>	279.26584	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> OK <sup>+</sup>	295.23978
Mürüstüül-dimetüülamiin-N-oksiid	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> NO	257.27186	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> NO <sup>+</sup>	258.27914	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> NONa <sup>+</sup>	280.26109	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> NOK <sup>+</sup>	296.23502
Trietüleenglükoolmonooktüüleeter	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	262.21441	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	263.22169	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>	285.20363	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> K <sup>+</sup>	301.17757
Heksüül-β-D-glükopüraansiid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	264.15729	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	265.16457	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	287.14651	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	303.12045
Oleüülalkohol	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268.27662	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O <sup>+</sup>	269.28390	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> ONa <sup>+</sup>	291.26584	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> OK <sup>+</sup>	307.23978
Stearüülalkohol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	270.29227	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sup>+</sup>	271.29955	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> ONa <sup>+</sup>	293.28149	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> OK <sup>+</sup>	309.25543
Tsetostearüülalkohol n=17	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	270.29227	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sup>+</sup>	271.29955	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> ONa <sup>+</sup>	293.28149	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> OK <sup>+</sup>	309.25543
N-lauroüül-L-alaniin	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> N	271.21474	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	272.22202	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> NNa <sup>+</sup>	294.20396	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> NK <sup>+</sup>	310.17790
Glütserüüllauraat	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	274.21441	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	275.22169	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>	297.20363	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> K <sup>+</sup>	313.17757
n-heptüül-β-D-glükopüraansiid	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	278.17294	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	279.18022	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	301.16216	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	317.13610
Trietüleenglükoolmonodetsüüleeter	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	290.24571	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	291.25299	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>	313.23493	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> K <sup>+</sup>	329.20887
Oktüülglükosiid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	292.18859	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	293.19587	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	315.17781	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	331.15175
Oktüül-D-glükopüraansiid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	292.18859	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	293.19587	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	315.17781	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	331.15175
n-heptüül-β-D-tioglükopüraansiid	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> S	294.15009	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> S <sup>+</sup>	295.15737	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> SNa <sup>+</sup>	317.13931	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> SK <sup>+</sup>	333.11325
Etüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	C <sub>18</sub> H <sub>53</sub> O <sub>2</sub>	301.40456	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	302.41184	C <sub>18</sub> H <sub>53</sub> O <sub>2</sub> Na <sup>+</sup>	324.39378	C <sub>18</sub> H <sub>53</sub> O <sub>2</sub> K <sup>+</sup>	340.36772
Nonüül-β-D-glükopüraansiid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	306.20424	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	307.21152	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	329.19346	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	345.16740
Tetraetüleenglükoolmonooktüüleeter	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	306.24062	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	307.24790	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> Na <sup>+</sup>	329.22984	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> K <sup>+</sup>	345.20378
Heptanoüül-N-metüülglükamiid	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>6</sub>	307.19949	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	308.20677	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	330.18871	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	346.16265
Oktüül-β-D-1-tioglükopüraansiid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> S	308.16574	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O <sub>5</sub> S <sup>+</sup>	309.17302	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> SNa <sup>+</sup>	331.15496	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> SK <sup>+</sup>	347.12890
Trietüleenglükoolmonodetsüüleeter	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	318.27701	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	319.28429	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>	341.26623	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> K <sup>+</sup>	357.24017
Detsüülglükosiid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	320.21989	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	321.22717	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	343.20911	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	359.18305
N-oktanoüül-N-metüülglükamiin	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>6</sub>	321.21514	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> NO <sub>6</sub> <sup>+</sup>	322.22242	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>6</sub> Na <sup>+</sup>	344.20436	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>6</sub> K <sup>+</sup>	360.17830

Pentaetüleenglükoolmonoheksüüleeter	$C_{16}H_{34}O_6$	322.23554	$C_{16}H_{35}O_6^+$	323.24282	$C_{16}H_{34}O_6Na^+$	345.22476	$C_{16}H_{34}O_6K^+$	361.19870
n-undetsüül-β-D-glükopüranosiid	$C_{17}H_{34}O_6$	334.23554	$C_{17}H_{35}O_6^+$	335.24282	$C_{17}H_{34}O_6Na^+$	357.22476	$C_{17}H_{34}O_6K^+$	373.19870
Tetraetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$C_{18}H_{38}O_5$	334.27192	$C_{18}H_{39}O_5^+$	335.2792	$C_{18}H_{38}O_5Na^+$	357.26114	$C_{18}H_{38}O_5K^+$	373.23508
Metüül-6-O-(N-heptüülkarbamoiül)-α-D-glükopüranosiid	$C_{15}H_{29}NO_7$	335.19440	$C_{15}H_{30}NO_7^+$	336.20168	$C_{15}H_{29}NO_7Na^+$	358.18362	$C_{15}H_{29}NO_7K^+$	374.15756
N-nonüül-N-metüülglükamiin	$C_{16}H_{33}NO_6$	335.23079	$C_{16}H_{34}NO_6^+$	336.23807	$C_{16}H_{33}NO_6Na^+$	358.22001	$C_{16}H_{33}NO_6K^+$	374.19395
n-dodetsüül-β-D-glükopüranosiid	$C_{18}H_{36}O_6$	348.25119	$C_{18}H_{37}O_6^+$	349.25847	$C_{18}H_{36}O_6Na^+$	371.24041	$C_{18}H_{36}O_6K^+$	387.21435
Laurüülglükosiid	$C_{18}H_{36}O_6$	348.25119	$C_{18}H_{37}O_6^+$	349.25847	$C_{18}H_{36}O_6Na^+$	371.24041	$C_{18}H_{36}O_6K^+$	387.21435
N-detsüül-N-metüülglükamiin	$C_{17}H_{35}NO_6$	349.24644	$C_{17}H_{36}NO_6^+$	350.25372	$C_{17}H_{35}NO_6Na^+$	372.23566	$C_{17}H_{35}NO_6K^+$	388.20960
Pentaetüleenglükoolmonooktüüleeter	$C_{18}H_{38}O_6$	350.26684	$C_{18}H_{39}O_6^+$	351.27412	$C_{18}H_{38}O_6Na^+$	373.25606	$C_{18}H_{38}O_6K^+$	389.23000
1-oleüül-rac-glütserool	$C_{21}H_{40}O_4$	356.29266	$C_{21}H_{40}O_4^+$	357.29994	$C_{21}H_{40}O_4Na^+$	379.28188	$C_{21}H_{40}O_4K^+$	395.25582
Tetraetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$C_{20}H_{42}O_5$	362.30322	$C_{20}H_{43}O_5^+$	363.31050	$C_{20}H_{42}O_5Na^+$	385.29244	$C_{20}H_{42}O_5K^+$	401.26638
Digitoksigeniin	$C_{23}H_{34}O_4$	374.24571	$C_{23}H_{35}O_4^+$	375.25299	$C_{23}H_{34}O_4Na^+$	397.23493	$C_{23}H_{34}O_4K^+$	413.20887
Pentaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$C_{20}H_{42}O_6$	378.29814	$C_{20}H_{43}O_6^+$	379.30542	$C_{20}H_{42}O_6Na^+$	401.28736	$C_{20}H_{42}O_6K^+$	417.26130
DGEA	$C_{14}H_{22}N_4O_9$	390.13868	$C_{14}H_{23}N_4O_9^+$	391.14596	$C_{14}H_{22}N_4O_9Na^+$	413.12790	$C_{14}H_{22}N_4O_9K^+$	429.10184
Tetraetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$C_{22}H_{46}O_5$	390.33452	$C_{22}H_{47}O_5^+$	391.34180	$C_{22}H_{46}O_5Na^+$	413.32374	$C_{22}H_{46}O_5K^+$	429.29768
Pentaetüleenglükoolmonodedetsüüleeter	$C_{22}H_{46}O_6$	406.32944	$C_{22}H_{47}O_6^+$	407.33672	$C_{22}H_{46}O_6Na^+$	429.31866	$C_{22}H_{46}O_6K^+$	445.29260
Heksaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	$C_{22}H_{46}O_7$	422.32435	$C_{22}H_{47}O_7^+$	423.33163	$C_{22}H_{46}O_7Na^+$	445.31357	$C_{22}H_{46}O_7K^+$	461.28751
Triton X-45	$C_{24}H_{42}O_6$	426.29814	$C_{24}H_{43}O_6^+$	427.30542	$C_{24}H_{42}ONa^+$	369.31279	$C_{24}H_{42}OK^+$	385.28672
Sorbitaanmonooleaat	$C_{24}H_{44}O_6$	428.31379	$C_{24}H_{45}O_6^+$	429.32107	$C_{24}H_{44}O_6Na^+$	451.30301	$C_{24}H_{44}O_6K^+$	467.27695
Sorbitaanmonostearaat	$C_{24}H_{46}O_6$	430.32944	$C_{24}H_{47}O_6^+$	431.33672	$C_{24}H_{46}O_6Na^+$	453.31866	$C_{24}H_{46}O_6K^+$	469.29260
Tsükloheksüülmetüül-β-D-maltosiid	$C_{19}H_{34}O_{11}$	438.21011	$C_{19}H_{35}O_{11}^+$	439.21739	$C_{19}H_{34}O_{11}Na^+$	461.19933	$C_{19}H_{34}O_{11}K^+$	477.17327
Tetraetüleenglükoolmonooktadetsüüleeter	$C_{26}H_{54}O_5$	446.39712	$C_{26}H_{55}O_5^+$	447.40440	$C_{26}H_{54}O_5Na^+$	469.38634	$C_{26}H_{54}O_5K^+$	485.36028
Heksaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	$C_{24}H_{50}O_7$	450.35565	$C_{24}H_{51}O_7^+$	451.36293	$C_{24}H_{50}O_7Na^+$	473.34487	$C_{24}H_{50}O_7K^+$	489.31881
2-tsükloheksüületüül-β-D-maltosiid	$C_{20}H_{36}O_{11}$	452.22576	$C_{20}H_{37}O_{11}^+$	453.23304	$C_{20}H_{36}O_{11}Na^+$	475.21498	$C_{20}H_{36}O_{11}K^+$	491.18892
n-oktüül-β-D-maltosiid	$C_{20}H_{38}O_{11}$	454.24141	$C_{20}H_{39}O_{11}^+$	455.24869	$C_{20}H_{38}O_{11}Na^+$	477.23063	$C_{20}H_{38}O_{11}K^+$	493.20457
Pentaetüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	$C_{26}H_{54}O_6$	462.39204	$C_{26}H_{55}O_6^+$	463.39932	$C_{26}H_{54}O_6Na^+$	485.38126	$C_{26}H_{54}O_6K^+$	501.35520
Nonüül-β-D-maltosiid	$C_{21}H_{40}O_{11}$	468.25706	$C_{21}H_{41}O_{11}^+$	469.26434	$C_{21}H_{40}O_{11}Na^+$	491.24628	$C_{21}H_{40}O_{11}K^+$	507.22022
Heksaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	$C_{26}H_{54}O_7$	478.38695	$C_{26}H_{55}O_7^+$	479.39423	$C_{26}H_{54}O_7Na^+$	501.37617	$C_{26}H_{54}O_7K^+$	517.35011
Detsüül-β-D-matlopüranosiid	$C_{22}H_{42}O_{11}$	482.27271	$C_{22}H_{43}O_{11}^+$	483.27999	$C_{22}H_{42}O_{11}Na^+$	505.26193	$C_{22}H_{42}O_{11}K^+$	521.23587
Nonüül-β-D-1-tiomaltosiid	$C_{21}H_{40}O_{10}S$	484.23422	$C_{21}H_{41}O_{10}S^+$	485.24150	$C_{21}H_{40}O_{10}SNa^+$	507.22344	$C_{21}H_{40}O_{10}SK^+$	523.19738
5-tsükloheksüülpentüül-β-D-maltosiid	$C_{23}H_{42}O_{11}$	494.27271	$C_{23}H_{43}O_{11}^+$	495.27999	$C_{23}H_{42}O_{11}Na^+$	517.26193	$C_{23}H_{42}O_{11}K^+$	533.23587
Heptaetüleenglükoolmonodedetsüüleeter	$C_{26}H_{54}O_8$	494.38187	$C_{26}H_{55}O_8^+$	495.38915	$C_{26}H_{54}O_8Na^+$	517.37109	$C_{26}H_{54}O_8K^+$	533.34503
Sahharosmonodekanaat	$C_{22}H_{40}O_{12}$	496.25198	$C_{22}H_{41}O_{12}^+$	497.25926	$C_{22}H_{40}O_{12}Na^+$	519.24120	$C_{22}H_{40}O_{12}K^+$	535.21514
Undetsüül-β-D-maltosiid	$C_{23}H_{44}O_{11}$	496.28836	$C_{23}H_{45}O_{11}^+$	497.29564	$C_{23}H_{44}O_{11}Na^+$	519.27758	$C_{23}H_{44}O_{11}K^+$	535.25152
Detsüül-β-D-1-tiomaltopüranosiid	$C_{22}H_{42}O_{10}S$	498.24987	$C_{22}H_{43}O_{10}S^+$	499.25715	$C_{22}H_{42}O_{10}SNa^+$	521.23909	$C_{22}H_{42}O_{10}SK^+$	537.21303
Heksaetüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	$C_{28}H_{58}O_7$	506.41825	$C_{28}H_{59}O_7^+$	507.42553	$C_{28}H_{58}O_7Na^+$	529.40747	$C_{28}H_{58}O_7K^+$	545.38141



6-tsükloheksüül-β-D-maltosiid	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>11</sub>	508.28836	C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>	509.29564	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	531.27758	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>11</sub> K <sup>+</sup>	547.25152
n-dodetsüül-α-D-maltosiid	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>11</sub>	510.30401	C <sub>24</sub> H <sub>47</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>	511.31129	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	533.29323	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>11</sub> K <sup>+</sup>	549.26717
Oktaetüleenglükoolmonodetsüüleeter	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub>	510.37678	C <sub>26</sub> H <sub>55</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	511.38406	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Na <sup>+</sup>	533.36600	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> K <sup>+</sup>	549.33994
Sahharosmonolauraat	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>12</sub>	524.28328	C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> O <sub>12</sub> <sup>+</sup>	525.29056	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>12</sub> Na <sup>+</sup>	547.27250	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>12</sub> K <sup>+</sup>	563.24644
Tridetsüül-β-D-maltosiid	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> O <sub>11</sub>	524.31966	C <sub>25</sub> H <sub>49</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>	525.32694	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	547.30888	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub> O <sub>11</sub> K <sup>+</sup>	563.28282
Heksaetüleenglükoolmonooktadetsüüleeter	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>7</sub>	534.44955	C <sub>30</sub> H <sub>63</sub> O <sub>7</sub> <sup>+</sup>	535.45683	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>7</sub> Na <sup>+</sup>	557.43877	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>7</sub> K <sup>+</sup>	573.41271
Tetradetsüül-β-D-maltosiid	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>11</sub>	538.33531	C <sub>26</sub> H <sub>51</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>	539.34259	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	561.32453	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>11</sub> K <sup>+</sup>	577.29847
Oktaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>9</sub>	538.40808	C <sub>28</sub> H <sub>59</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	539.41536	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>9</sub> Na <sup>+</sup>	561.39730	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O <sub>9</sub> K <sup>+</sup>	577.37124
n-heksadetsüül-β-D-maltosiid	C <sub>28</sub> H <sub>54</sub> O <sub>11</sub>	566.36661	C <sub>28</sub> H <sub>55</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>	567.37389	C <sub>28</sub> H <sub>54</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	589.35583	C <sub>28</sub> H <sub>54</sub> O <sub>11</sub> K <sup>+</sup>	605.32977
Oktaetüleenglükoolmonotetradetsüüleeter	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	566.43938	C <sub>30</sub> H <sub>63</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	567.44666	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub> Na <sup>+</sup>	589.42860	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub> K <sup>+</sup>	605.40254
Nonaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>10</sub>	582.43430	C <sub>30</sub> H <sub>63</sub> O <sub>10</sub> <sup>+</sup>	583.44158	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>10</sub> Na <sup>+</sup>	605.42352	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> O <sub>10</sub> K <sup>+</sup>	621.39746
Oktaetüleenglükoolmonoheksadetsüüleeter	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>9</sub>	594.47068	C <sub>32</sub> H <sub>67</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	595.47796	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>9</sub> Na <sup>+</sup>	617.45990	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>9</sub> K <sup>+</sup>	633.43384
Triton X-100 n=9	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> O <sub>10</sub>	602.40300	C <sub>32</sub> H <sub>59</sub> O <sub>10</sub> <sup>+</sup>	603.41028	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> O <sub>10</sub> Na <sup>+</sup>	625.39222	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> O <sub>10</sub> K <sup>+</sup>	641.36616
Nonoksüül-9	C <sub>33</sub> H <sub>60</sub> O <sub>10</sub>	616.41865	C <sub>33</sub> H <sub>61</sub> O <sub>10</sub> <sup>+</sup>	617.42593	C <sub>33</sub> H <sub>60</sub> O <sub>10</sub> Na <sup>+</sup>	639.40787	C <sub>33</sub> H <sub>60</sub> O <sub>10</sub> K <sup>+</sup>	655.38181
Oktaetüleenglükoolmonooktadetsüüleeter	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O <sub>9</sub>	622.50198	C <sub>34</sub> H <sub>71</sub> O <sub>9</sub> <sup>+</sup>	623.50926	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O <sub>9</sub> Na <sup>+</sup>	645.49120	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> O <sub>9</sub> K <sup>+</sup>	661.46514
Dekaetüleenglükoolmonododetsüüleeter	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>11</sub>	626.46051	C <sub>32</sub> H <sub>67</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>	627.46779	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	649.44973	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> O <sub>11</sub> K <sup>+</sup>	665.42367
Triton X-100 n=10	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	646.42921	C <sub>34</sub> H <sub>63</sub> O <sub>11</sub> <sup>+</sup>	647.43649	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	669.41843	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub> K <sup>+</sup>	685.39237
N,N-Bis[3-(D-glükonamido)propüül]deoksükolamiid.	C <sub>42</sub> H <sub>75</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	861.51982	C <sub>42</sub> H <sub>76</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> <sup>+</sup>	862.52710	C <sub>42</sub> H <sub>75</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> Na <sup>+</sup>	884.50904	C <sub>42</sub> H <sub>75</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> K <sup>+</sup>	900.48298
Sorbitaantristearaat	C <sub>60</sub> H <sub>114</sub> O <sub>8</sub>	962.85137	C <sub>60</sub> H <sub>115</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup>	963.85865	C <sub>60</sub> H <sub>114</sub> O <sub>8</sub> Na <sup>+</sup>	985.84059	C <sub>60</sub> H <sub>114</sub> O <sub>8</sub> K <sup>+</sup>	1001.81453
Polüoksüetüleenoleüüleeter 20	C <sub>58</sub> H <sub>116</sub> O <sub>21</sub>	1148.80091	C <sub>58</sub> H <sub>117</sub> O <sub>21</sub> <sup>+</sup>	1149.80819	C <sub>58</sub> H <sub>116</sub> O <sub>21</sub> Na <sup>+</sup>	1171.7901	C <sub>58</sub> H <sub>116</sub> O <sub>21</sub> K <sup>+</sup>	1187.76407
Polüsorbaat 20	C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> O <sub>26</sub>	1226.75983	C <sub>58</sub> H <sub>115</sub> O <sub>26</sub> <sup>+</sup>	1227.76711	C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> O <sub>26</sub> Na <sup>+</sup>	1249.7491	C <sub>58</sub> H <sub>114</sub> O <sub>26</sub> K <sup>+</sup>	1265.72299
Digitonin	C <sub>56</sub> H <sub>92</sub> O <sub>29</sub>	1228.57243	C <sub>56</sub> H <sub>93</sub> O <sub>29</sub> <sup>+</sup>	1229.57971	C <sub>56</sub> H <sub>92</sub> O <sub>29</sub> Na <sup>+</sup>	1251.5617	C <sub>56</sub> H <sub>92</sub> O <sub>29</sub> K <sup>+</sup>	1267.53559
Polüsorbaat 80	C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub>	1308.83808	C <sub>64</sub> H <sub>125</sub> O <sub>26</sub> <sup>+</sup>	1309.84536	C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub> Na <sup>+</sup>	1331.8273	C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub> K <sup>+</sup>	1347.80124

<sup>a</sup> Siin tabelis tähega n on tähistatud oksüetüleeni rühmade arvu (Tritoni korral) /alküülahelaid.

Lisa 5. Koostatud interpreteerimiseks tswitterioonsete pindaktiivsete ainete andmebaas.

Nimetus	Molekuli brutovalem	Molaarmas s (g/mol)	Protoneeritud vormi brutovalem	Täpne m/z	Na adukti brutovalem	Täpne m/z	K adukti brutovalem	Täpne m/z
Dimetüületüülammooniumpropaansulfonaat	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S	195.09291	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	196.10019	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> SNa <sup>+</sup>	218.08213	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> SK <sup>+</sup>	234.05607
3-(1-püridino)-1-propaansulfonaat	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	201.04596	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	202.05324	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> SNa <sup>+</sup>	224.03518	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> SK <sup>+</sup>	240.00912
N,N-dimetüül-N-detsüülglütsiinbetaiin	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> N	243.21983	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	244.22711	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> NNa <sup>+</sup>	265.20122	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> NK <sup>+</sup>	281.17516
N,N-dimetüül-N-undetsüülglütsiinbetaiin	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> N	257.23548	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	258.24276	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> NNa <sup>+</sup>	279.21687	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> NK <sup>+</sup>	295.19081
3-(4-tert-butüül-1-püridino)-1-propaansulfonaat	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S	257.10856	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	258.11584	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> SNa <sup>+</sup>	280.09778	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> SK <sup>+</sup>	296.07172
3-(bensüüldimetüülammoonium)propaansulfonaat	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> NS	257.10856	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> NS <sup>+</sup>	258.11584	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> NSNa <sup>+</sup>	280.09778	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> NSK <sup>+</sup>	296.07172
N,N-dimetüül-N-dodetsüülglütsiinbetaiin	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> N	271.2511	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	272.25841	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> NNa <sup>+</sup>	293.23252	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> NK <sup>+</sup>	309.20646
N,N-dimetüül-N-tridetsüülglütsiinbetaiin	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> N	285.26678	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	286.27406	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> NNa <sup>+</sup>	307.24817	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> NK <sup>+</sup>	323.22211
Fosfokoliinoktüülester	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> NP	295.19124	C <sub>13</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> NP <sup>+</sup>	296.19852	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> NPNa <sup>+</sup>	318.18046	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> NPK <sup>+</sup>	334.1544
N,N-dimetüül-N-tetradetsüülglütsiinbetaiin	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> N	299.28243	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	300.28971	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> NNa <sup>+</sup>	321.26382	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> NK <sup>+</sup>	337.23776
N-dodetsüül-N,N-(dimetüülammoonium)butüraat	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub>	299.28243	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	300.28971	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub> Na <sup>+</sup>	322.27165	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>2</sub> K <sup>+</sup>	338.24559
3-(detsüüldimetüülammoonium)propaansulfonaat	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> NS	307.21811	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> NS <sup>+</sup>	308.22539	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> NSNa <sup>+</sup>	330.20733	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> NSK <sup>+</sup>	346.18127
N,N-dimetüül-N-pentadetsüülglütsiinbetaiin	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> O <sub>2</sub> N	313.29808	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	314.30535	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> NNa <sup>+</sup>	335.27947	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> NK <sup>+</sup>	351.25341
Fosfokoliindetsüülester	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> NP	323.22255	C <sub>15</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> NP <sup>+</sup>	324.22982	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> NPNa <sup>+</sup>	346.21177	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> NPK <sup>+</sup>	362.18571
N,N-dimetüül-N-heksadetsüülglütsiinbetaiin	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> O <sub>2</sub> N	327.31373	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	328.32101	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> NNa <sup>+</sup>	349.29512	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> NK <sup>+</sup>	365.26906
N-dodetsüül-N,N-dimetüül-3-ammoonium-1-propaansulfonaat	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> O <sub>3</sub> NS	335.24941	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub> NS <sup>+</sup>	336.25669	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> O <sub>3</sub> NSNa <sup>+</sup>	358.23863	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> O <sub>3</sub> NSK <sup>+</sup>	374.21257
Kokamiidopropüülbetaiin	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	342.28824	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	343.29552	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>	365.27746	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K <sup>+</sup>	381.2514
3-(N,N-dimetüülmüristüülammoonium)propaansulfonaat	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> O <sub>3</sub> NS	363.28071	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub> NS <sup>+</sup>	364.28799	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> O <sub>3</sub> NSNa <sup>+</sup>	386.26993	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> O <sub>3</sub> NSK <sup>+</sup>	402.24387
3-(N,N-dimetüülpalmitüülammoonium)propaansulfonaat	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> O <sub>3</sub> NS	391.31202	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub> NS <sup>+</sup>	392.31929	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> O <sub>3</sub> NSNa <sup>+</sup>	414.30124	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> O <sub>3</sub> NSK <sup>+</sup>	430.27518
3-(4-heptüül)fenüül-3-hüdroksüpropüül)diemtüülammooniumpropaansulfonaat	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>4</sub> S	399.24433	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> NO <sub>4</sub> S <sup>+</sup>	400.25161	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>4</sub> SNa <sup>+</sup>	422.23355	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>4</sub> SK <sup>+</sup>	438.20749
Koliinheksadetsüülfosfaat	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>4</sub> P	407.31645	C <sub>21</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	408.32372	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>4</sub> PNa <sup>+</sup>	430.30567	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>4</sub> PK <sup>+</sup>	446.27961
3-((N,N)-dimetüül-oktadetsüülammoonium)propaansulfonaat	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> O <sub>3</sub> NS	419.34332	C <sub>23</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub> NS <sup>+</sup>	420.35059	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> O <sub>3</sub> NSNa <sup>+</sup>	442.33254	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> O <sub>3</sub> NSK <sup>+</sup>	458.30648
Kokamiidopropüülhüdroksüsultaiin	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	422.28144	C <sub>20</sub> H <sub>43</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sup>+</sup>	423.28872	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SNa <sup>+</sup>	445.27066	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SK <sup>+</sup>	461.2446
3-[N,N-dimetüül(3-müristöüülaminopropüül)ammoonium-]propaansulfonaat	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	434.31783	C <sub>22</sub> H <sub>47</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>	435.32511	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SNa <sup>+</sup>	457.30705	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SK <sup>+</sup>	473.28099
1-dodekanöüül-sn-glütsero-3-fosfokoliin	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>7</sub> P	439.26989	C <sub>20</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>7</sub> P <sup>+</sup>	440.27717	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>7</sub> PNa <sup>+</sup>	462.25911	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>7</sub> PK <sup>+</sup>	478.23305
3-{N,N-dimetüül-N-[3-(4-oktüülbensoüülamino)propüül]ammoonium}propaansulfonaat	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	440.27088	C <sub>23</sub> H <sub>41</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>	441.27815	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SNa <sup>+</sup>	463.2601	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SK <sup>+</sup>	479.23404
4-{N,N-dimetüül-N-[3-(tetradekanöüülamino)	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	448.33348	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>	449.34076	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SNa <sup>+</sup>	471.3227	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SK <sup>+</sup>	487.29664

propüül]ammoonium} butaansulfonaat								
3-[N,N-dimetüül(3-palmitoüülaminopropüül) ammoonium]-propaansulfonaat	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	462.34913	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sup>+</sup>	463.35641	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SNa <sup>+</sup>	485.33835	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SK <sup>+</sup>	501.31229
L-a-lysophosphatidylcholine/ L-a-lüsofosfatiidüülkoliin	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>7</sub> P	467.30119	C <sub>22</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>7</sub> P <sup>+</sup>	468.30847	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>7</sub> PNa <sup>+</sup>	490.29041	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>7</sub> PK <sup>+</sup>	506.26435
3-[(3-Kolamiidopropüül)dimetüülammoonium]-1-propaansulfonaat	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	614.39647	C <sub>32</sub> H <sub>59</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sup>+</sup>	615.40375	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> SNa <sup>+</sup>	637.38569	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> SK <sup>+</sup>	653.35963
3-[(3-kolamiidopropüül)dimetüülammoonium]-2-hüdrukü-1-propaansulfonaat	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S	630.39139	C <sub>32</sub> H <sub>59</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sup>+</sup>	631.39866	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SNa <sup>+</sup>	653.38061	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SK <sup>+</sup>	669.35455

Lisa 6. Koostatud interpreteerimiseks anioonsete pindaktiivsete ainete andmebaas.

Nimetus	Molekuli brutovaalem	Molaarmass (g/mol)	Deprotoneeritud vormi brutovaalem	Täpne m/z
Naatriumetaansulfonaat monohüdraat	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> SNa	149.99627	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	108.99649
Naatrium-1-propaansulfonaat monohüdraat	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>4</sub> Na	164.01192	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	123.01214
Naatrium-1-butaansulfonaat	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> Na	160.01701	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	137.02779
Naatriumoktanaat	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Na	166.09697	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	143.10775
Naatriumpentaansulfonaat	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> SNa	174.03266	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	151.04344
Naatriumheksaansulfonaat	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> SNa	188.04831	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	165.05909
Naatrium-1-heptaansulfonaat	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> SNa	202.06396	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	179.07474
Naatrium-1-oktaansulfonaat	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> SNa	216.07961	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	193.09039
Naatrium-1-nonaansulfonaat	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> SO <sub>3</sub> Na	230.09526	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	207.10604
Naatrium-2-etüülheksüülsulfaat	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NaO <sub>4</sub> S	232.07452	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	209.08530
Naatrium-1-dekaansulfonaat	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> SNa	244.11091	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	221.12169
Liitiumdodetsüülsulfaat	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Li	272.16336	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	265.14790
Ammooniumlaurüülsulfaat	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> S	283.18173	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	265.14790
Naatriumlaurüülsulfaat	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> SNa	288.13712	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	265.14790
Kaaliumlaurüülsulfaat	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> KO <sub>4</sub> S	304.11106	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	265.14790
Naatriumlaurüülsarkosiin	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> NNaO <sub>3</sub>	293.19669	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	270.20747
Naatriumstearaat	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NaO <sub>2</sub>	306.25348	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	283.26425
Naatrium-7-etüül-2-metüül-4-undetsüülsulfaat	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NaO <sub>4</sub> S	316.16842	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O <sub>4</sub> S <sup>-</sup>	293.17920
Naatriumdiiisosulfosuksinaat	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NaO <sub>7</sub> S	332.09057	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>7</sub> S <sup>-</sup>	309.10135
Naatriumdodetsüülbenseensulfonaat	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NaO <sub>3</sub> S	348.17351	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	325.18429
4-dodetsüülbenseensulfoonhape	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> S	326.19157	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	325.18429
Naatriumlauroamfoatsetaat	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>3</sub>	349.24671	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	326.25749

Naatriumtsükloheksüülsulfosuksinaat	$C_{16}H_{25}NaO_7S$	384.12187	$C_{16}H_{25}O_7S^-$	361.13265
Naatriumiheksüülsulfosuksinaat	$C_{16}H_{29}NaO_7S$	388.15317	$C_{16}H_{29}O_7S^-$	365.16395
Liitium-3,5-dijodosalitsülaat	$C_7H_3I_2LiO_3$	395.83316	$C_7H_3O_3I_2^-$	388.81770
Naatriumkenodeoksülaat	$C_{24}H_{39}NaO_4$	414.27460	$C_{24}H_{39}O_4^-$	391.28538
Naatriumlaureetsulfaat	$C_{18}H_{37}O_7SNa$	420.21577	$C_{18}H_{37}O_7S^-$	397.22655
Naatriumdehüdrokolaat	$C_{24}H_{33}NaO_5$	424.22257	$C_{24}H_{33}O_5^-$	401.23335
Naatriumkolaatrühüdraat	$C_{24}H_{39}NaO_5$	430.26952	$C_{24}H_{39}O_5^-$	407.28030
Koolhape	$C_{24}H_{40}O_5$	408.28757	$C_{24}H_{39}O_5^-$	407.28030
Perfluorooktaanhape	$C_8HF_{15}O_2$	413.97370	$C_8O_2F_{15}^-$	412.96643
Dioktüülnaatriumsulfosuksinaat	$C_{20}H_{37}NaO_7S$	444.21577	$C_{20}H_{37}O_7S^-$	421.22655
Naatriummüreesulfaat	$C_{20}H_{41}O_7SNa$	448.24707	$C_{20}H_{41}O_7S^-$	425.25785
Naatriumglükokenodeoksükolaat	$C_{26}H_{42}NNaO_5$	471.29607	$C_{26}H_{42}O_5N^-$	448.30685
Naatriumglükokolaathüdraat	$C_{26}H_{42}NO_6Na$	487.29098	$C_{26}H_{42}O_6N^-$	464.30176
Glükoolhape	$C_{26}H_{43}NO_6$	465.30904	$C_{26}H_{42}O_6N^-$	464.30176
Naatriumkolesterüülsulfaat	$C_{27}H_{45}NaO_4S$	488.29363	$C_{27}H_{45}O_4S^-$	465.30440
Glükodeoksükoolhappemonohüdraat	$C_{26}H_{43}NO_5$	449.31412	$C_{26}H_{42}O_5N^-$	448.30685
Naatriumtaurolitokolaat	$C_{26}H_{44}NO_5SNa$	505.28379	$C_{26}H_{44}O_5NS^-$	482.29457
Naatriumtaurokenodeoksükolaat	$C_{26}H_{44}NNaO_6S$	521.27870	$C_{26}H_{44}O_6NS^-$	498.28948
Naatriumtaurokolaathüdraat	$C_{26}H_{44}NNaO_7S$	537.27362	$C_{26}H_{44}O_7NS^-$	514.28440
Diheksadetsüülfosfaat	$C_{32}H_{67}O_4P$	546.47770	$C_{32}H_{66}O_4P^-$	545.47042
Tauroliitoolhape-3-sulfaatdinaatriumsool	$C_{26}H_{43}NO_8S_2Na_2$	607.22255	$C_{26}H_{43}O_8NS_2^-$	280.62205
Trislaurüülsulfaat	$C_{16}H_{37}O_7NS$	387.22907	$C_{12}H_{25}O_4S^-$	265.14790

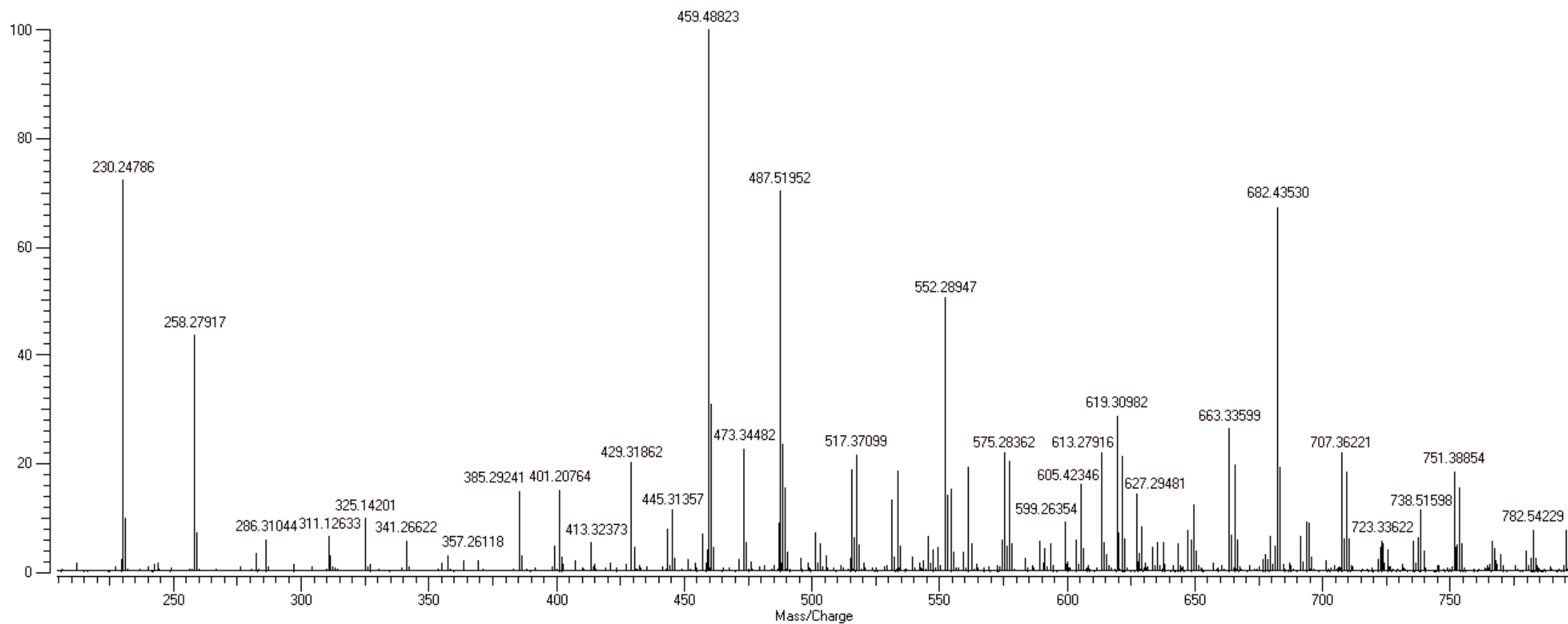
# Lisa 7. Fairy pesuvahendi lahuse positiivsete ionide ESI-FT-MS-ICR massispekter.<sup>a</sup>

## Varian MS

File: E:\MS\2014\_08\_16+\Nõplik klaibreering\Gerle20140816\_0012\_ESI.trans

16-AUG-2014 15:20:36

Base-Peak Amplitude: 45.3650 Total Intensity: 802.812 Scans: 10 Positive Ions External Calibration



<sup>a</sup> Piigid m/z väärtustega 401.20764, 552.28947, 682.4530 kuuluvad sisekalibrantidele.

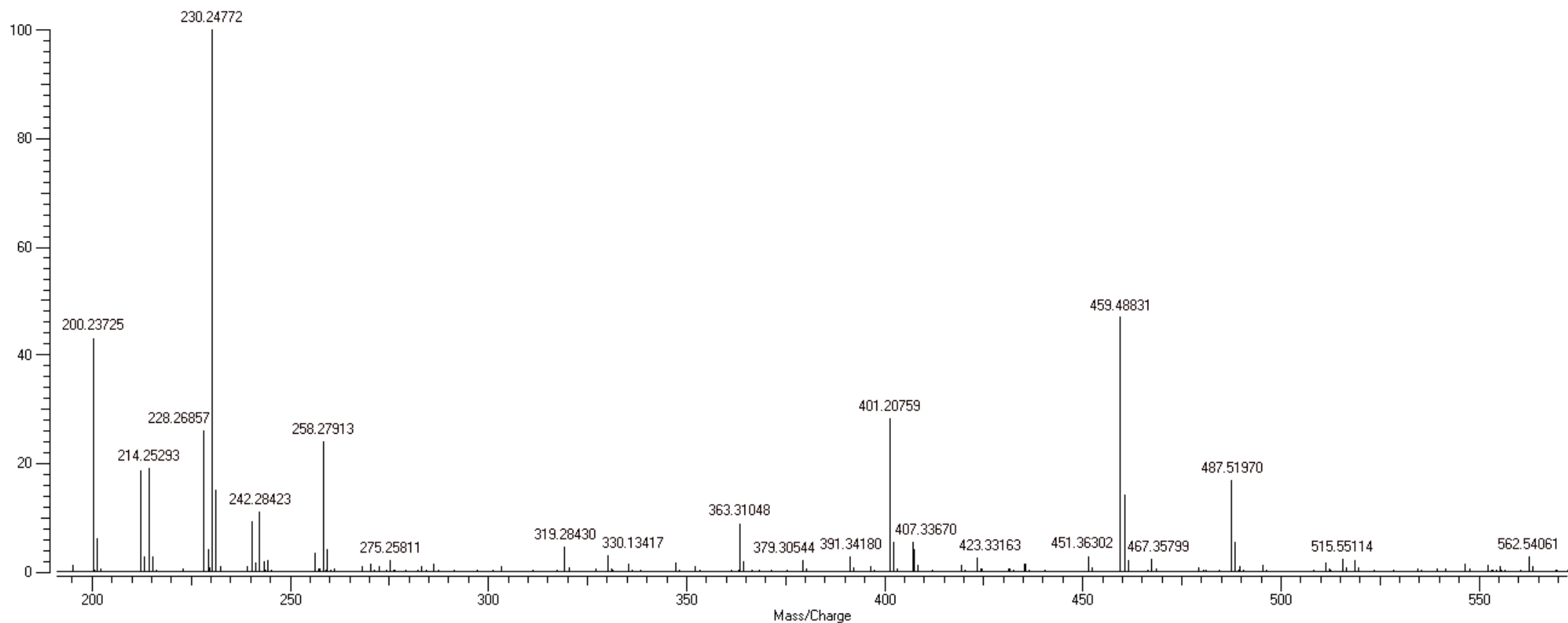
Lisa 8. Fairy pesuvahendi lahuse positiivsete ionide APCI-FT-MS-ICR massispekter.<sup>a</sup>

Varian MS

File: E:\MS\Spektrid\Aprill15\2015\_04\_03 ++\Gerle20150403\_0003\_ESI.trans

Base-Peak Amplitude: 482.3295 Total Intensity: 2649.285 Scans: 20 Positive Ions External Calibration

03-APR-2015 18:32:12



<sup>a</sup> Piigid m/z väärtustega 242.28423, 401.20759 kuuluvad sisekalibrantidele.

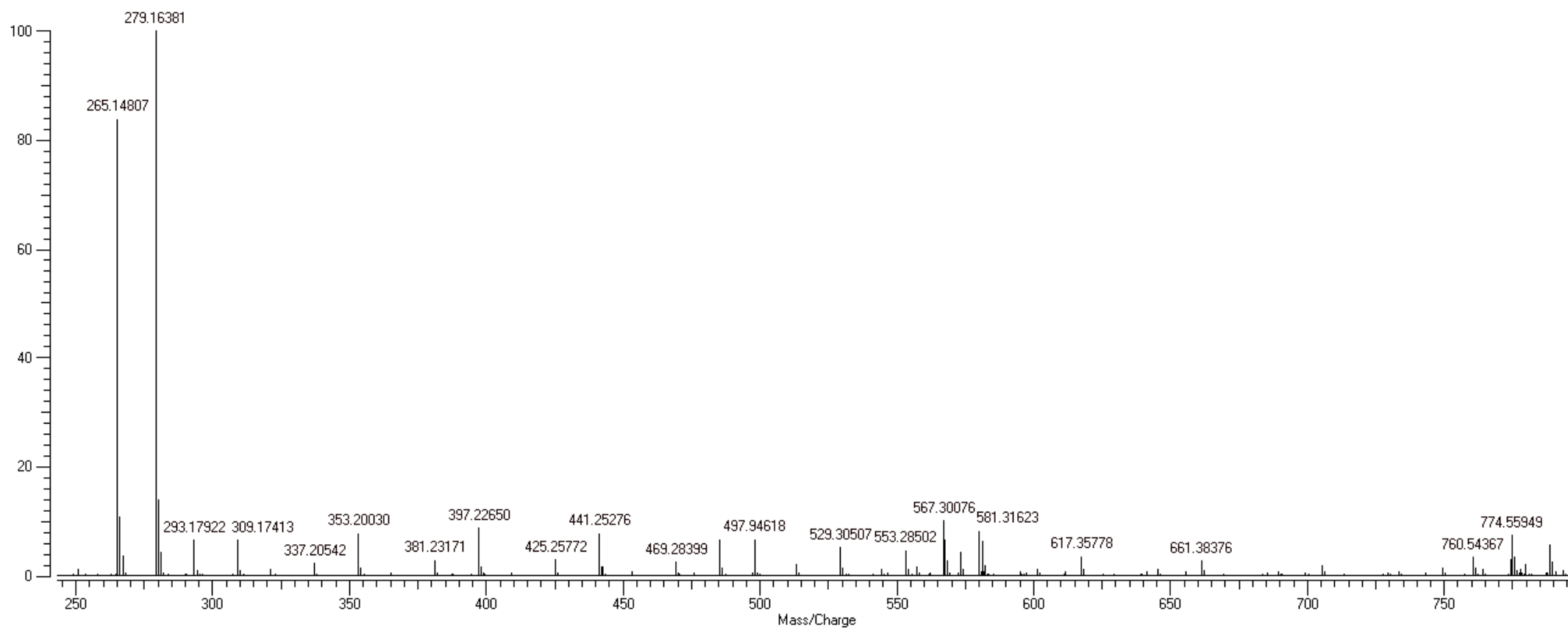
Lisa 9. Fairy pesuvahendi lahuse negatiivsete ionide ESI-FT-MS-ICR massispekter.<sup>a</sup>

Varian MS

File: E:\MS\2015\_05\_14\_NEG\14 mai. neg\Gerle20150514\_0003\_ESI.trans

Base-Peak Amplitude: 349.2184 Total Intensity: 1557.243 Scans: 20 Negative Ions External Calibration

14-MAY-2015 15:12:11



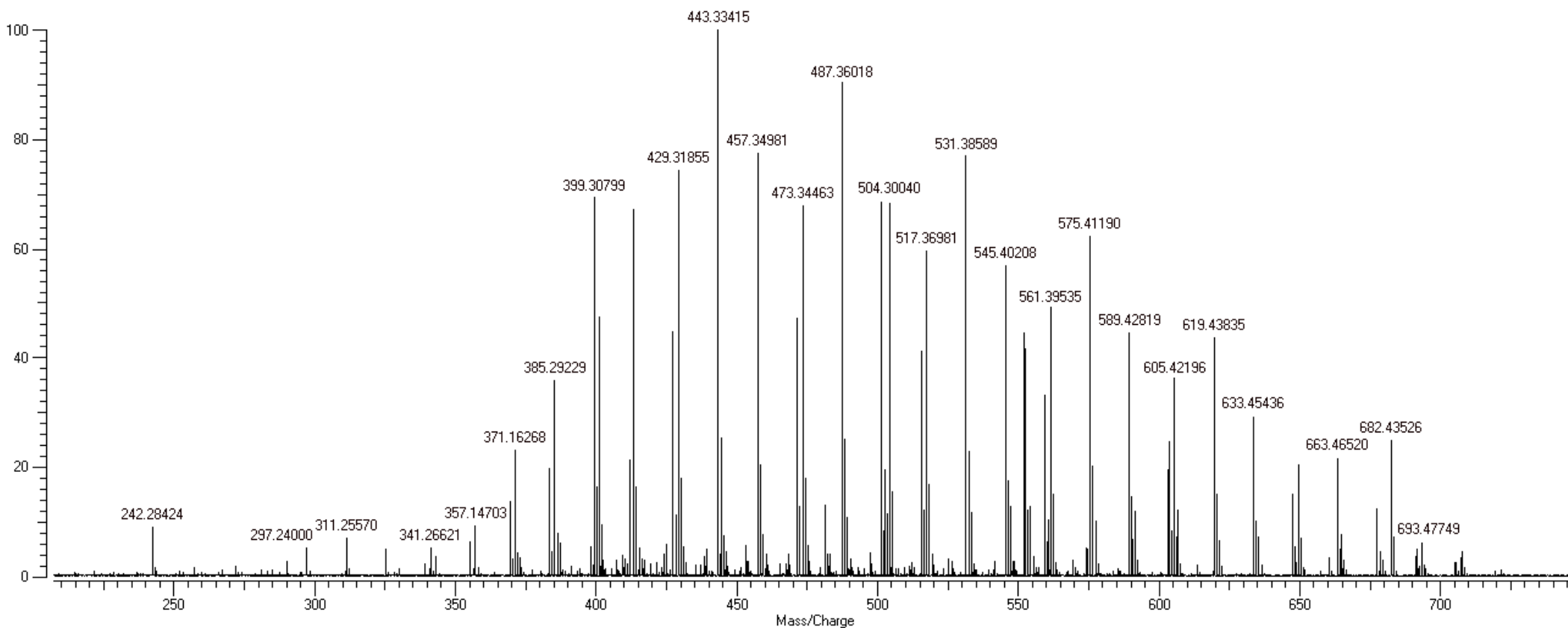
<sup>a</sup> Piik m/z väärtusega 497.94618, kuulub sisekalibrandile.

# Lisa 10. Cif pesuvahendi lahuse positiivsete ionide ESI-FT-MS-ICR massispekter.<sup>a</sup>

Varian MS

File: E:\MS\Spektrid\Märts\2015\_03\_28+\Loplik kalibreering\Gerle20150328\_0028\_ESI.trans  
Base-Peak Amplitude: 135.8915 Total Intensity: 3941.009 Scans: 20 Positive Ions External Calibration

28-MAR-2015 18:05:01



<sup>a</sup> Piigid m/z väärtustega 242.28424, 682.4530 kuuluvad sisekalibrantidele.



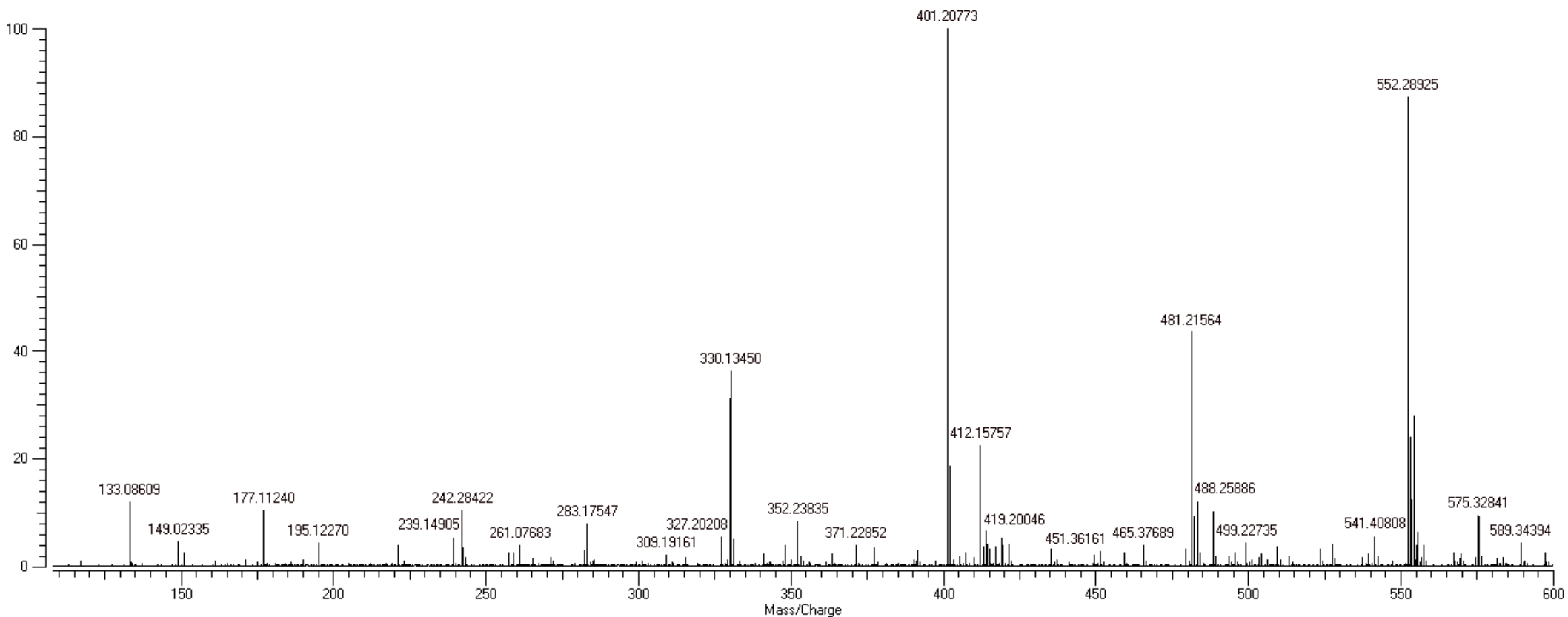
Lisa 11. Cif pesuvahendi lahuse positiivsete ionide APCI-FT-MS-ICR massispekter.<sup>a</sup>

Varian MS

File: E:\MS\Spektrid\Märts\2015\_03\_28+\Loplik kalibreering\Gerle20150328\_0012\_ESI.trans

Base-Peak Amplitude: 161.8687 Total Intensity: 1194.251 Scans: 20 Positive Ions External Calibration

28-MAR-2015 14:11:01



<sup>a</sup> Piigid m/z väärtustega 242.28422, 401.20773, 552.28925 kuuluvad sisekalibrantidele.

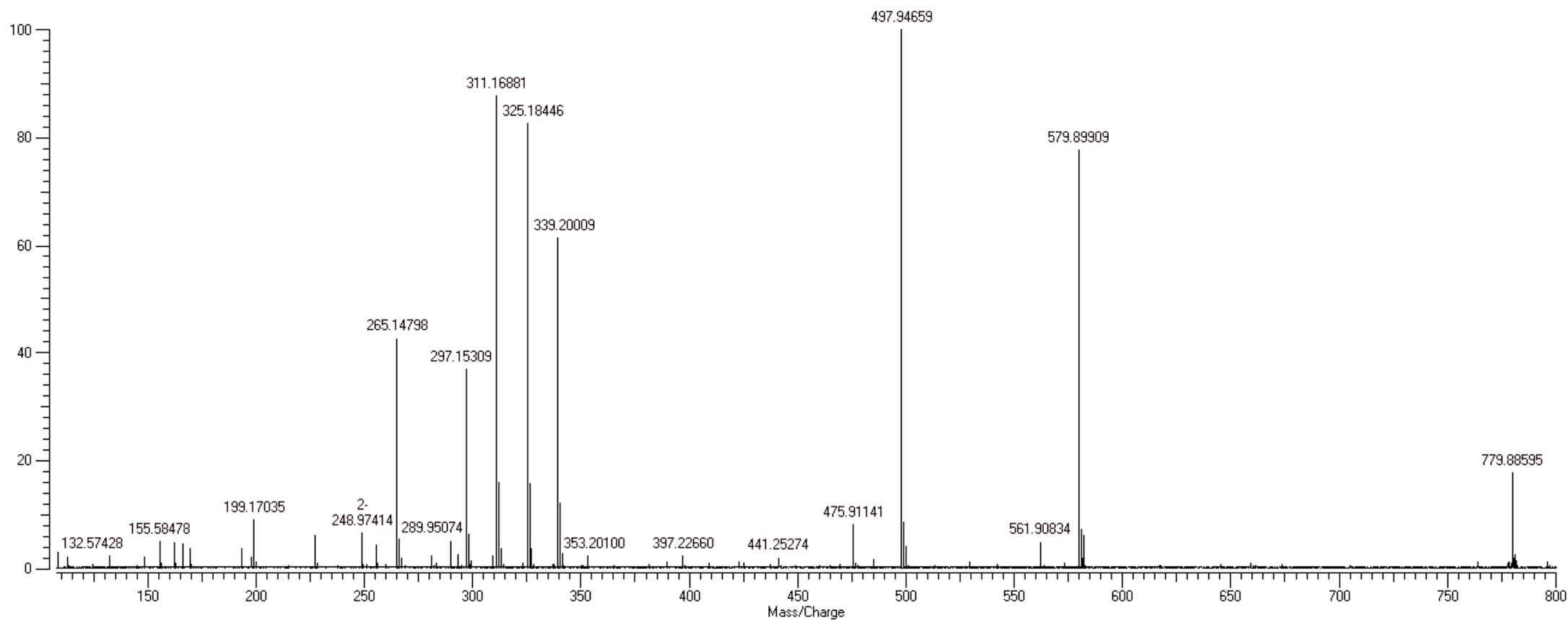
Lisa12. Cif pesuvahendi lahuse negatiivsete ioonide ESI-FT-MS-ICR massispekter.<sup>a</sup>

Varian MS

File: E:\MS\2015\_05\_14\_NEG\14 mai. neg\Gerle20150514\_0007\_ESI.trans

Base-Peak Amplitude: 125.9570 Total Intensity: 947.837 Scans: 20 Negative Ions External Calibration

14-MAY-2015 15:48:12



<sup>a</sup> Piigid m/z väärtustega 475.91141 497.94659, 579.89909, 779.88595 kuuluvad sisekalibrantidele.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, \_\_\_\_\_ Gerle Valgenberg \_\_\_\_\_

*(autori nimi)*

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Pindaktiivsete ainete ja plastikutest leostuvate kui saasteainete tuvastamine ning  
identifitseerimine FT-ICR massispektromeetria meetodil

*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendaja on \_\_\_\_\_ Ivo Leito \_\_\_\_\_

*(juhendaja nimi)*

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **04.06.18** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **28.05.2015**