

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОСОЕДИНЕНИЙ БИТУМОИДА СОЛЯНЫХ ПОРОД

Ю.С. Токсарова

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

**Аннотация:** Методом хромато-масс-спектрометрии исследован состав битумоида соляных пород (на примере каменной соли и сильвинита). Выделены гомологические ряды *n*-алкановых кислот, их амидов и амидов непредельных карбоновых кислот. На основе закономерности времени удерживания (RT) и аналитических серий фрагментарных и перегруппировочных ионов с использованием баз данных NIST, PubChem и ChemSpider доказана принадлежность отдельных соединений к соответствующим гомологическим рядам.

**Ключевые слова:** битумоид соляных пород, газовая хроматография/масс-спектрометрия, алифатические углеводороды, карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот, гомологический ряд, аналитическая серия.

В литературе хорошо описаны содержащиеся в эвапоритах углеводороды, много работ посвящено гомологическим рядам *n*-алканов, изоалканов, антеизоалканов, алкилциклогексанов, алкилциклопентанов и алкилзамещенных ароматических углеводородов, в то время как гетеросоединениям уделялось гораздо меньше внимания [1, 2]. В исследованных нами каменных солях скважины № 157а Верхнекамского месторождения калийных солей хорошо прослеживается гомологический ряд ожидаемых *n*-алканов, но содержание индивидуальных гомологов столь незначительно, что находится на пределе обнаружения. В гораздо большем количестве присутствуют *n*-алкановые кислоты от гексановой C<sub>6</sub> до октадекановой C<sub>18</sub>; максимумы в этом ряду приходятся на нонановую C<sub>9</sub>, декановую C<sub>10</sub>, тетрадекановую C<sub>15</sub> и октадекановую C<sub>18</sub> кислоты. Макрокомпонентами являются амиды *n*-алкановых кислот от гексадеканамида C<sub>6</sub> до додеканамида C<sub>12</sub>. Качественный и количественный состав амидов жирных кислот несколько варьируется от образца к образцу, отобранных на разной глубине, но тенденция преобладания ундеканамида C<sub>11</sub> и додеканамида C<sub>12</sub> сохраняется по всему разрезу (рис. 1). Также в большинстве образцов удается разделить изомерный *i*-додеканамид и *E,Z*-изомеры гексадеканамида (рис. 2). Структура аналитов и их принадлежность к соответствующим гомологическим рядам доказывалась на основе соответствия хроматографических констант (индексы Ковача, Kovats retention index,  $I_i$ ), масс- и ИК-спектров с литературными данными и открытыми химическими базами данных. Индексы Ковача карбоновых кислот и их амидов, рассчитанные по формуле (1) [3], хорошо согласуются с индексами баз данных NIST, PubChem и ChemSpider, полученными при максимально близких условиях хроматографирования, а именно на хроматографических колонках DB-5ms (5%-фенил-95%-диметилполисилоксан) или аналогичных длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм.

$$I_i = 100 \cdot \left( \frac{\lg t_R(X) - \lg t_R(n)}{\lg t_R(n+1) - \lg t_R(n)} \right) + 100 \cdot n \quad (1);$$

где  $t_R(X)$  – время удерживания аналита,  $t_R(n)$  и  $t_R(n+1)$  – времена удерживания реперных *n*-алканов, *n* – число атомов углерода в *n*-алкане. При расчете индекса удерживания (индекса Ковача) соблюдается условие  $t_R(n) < t_R(X) < t_R(n+1)$ .

Характер хроматографического разделения и взаимного количественного соотношения *i*-додеканамида, изомерного додеканамиду C<sub>12</sub>, и пространственных *E,Z*-изомеров гексадеканамида также хорошо согласуется с литературными данными (рис. 2).

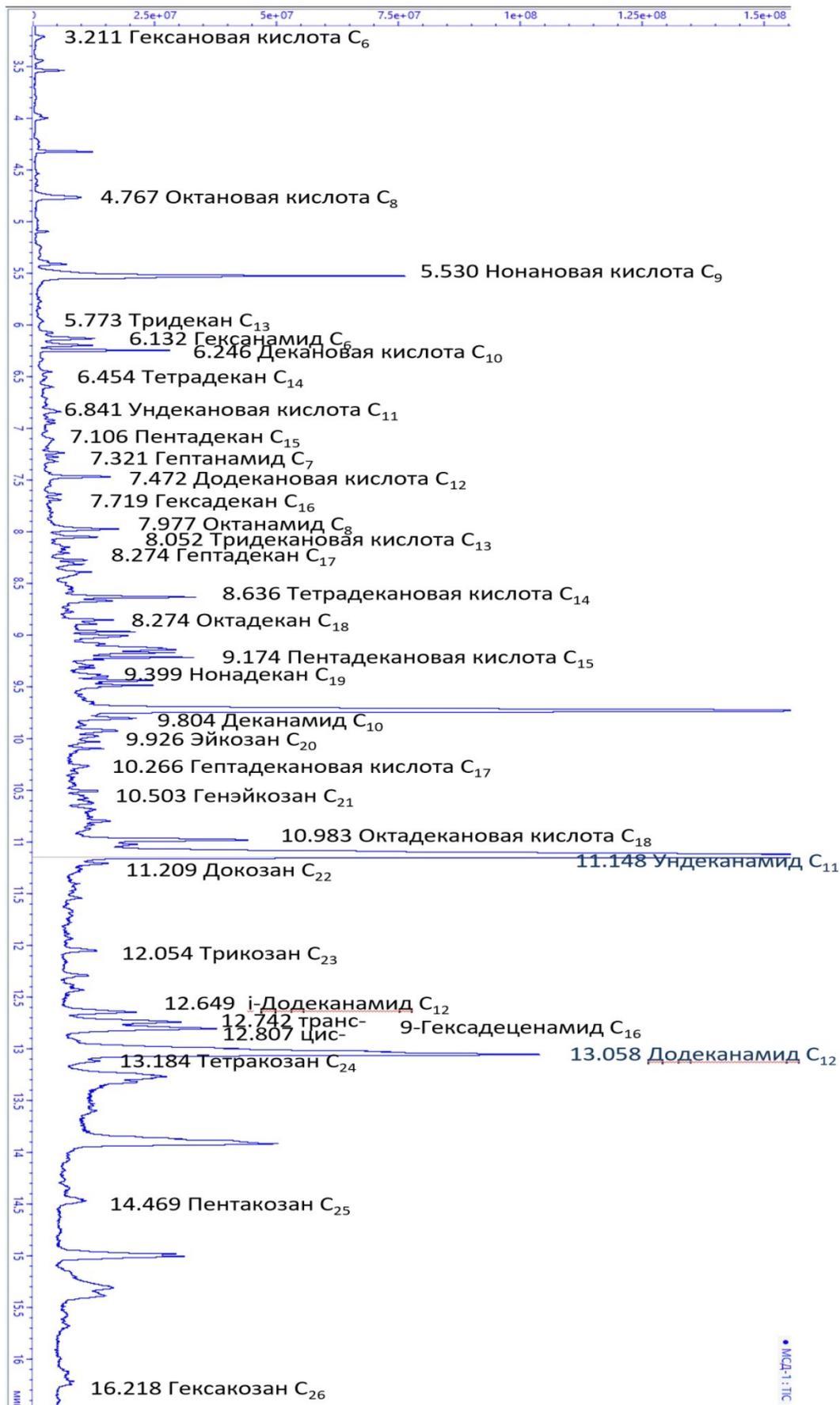


Рис. 1. Хроматограмма ХБА каменной соли скважины № 157а

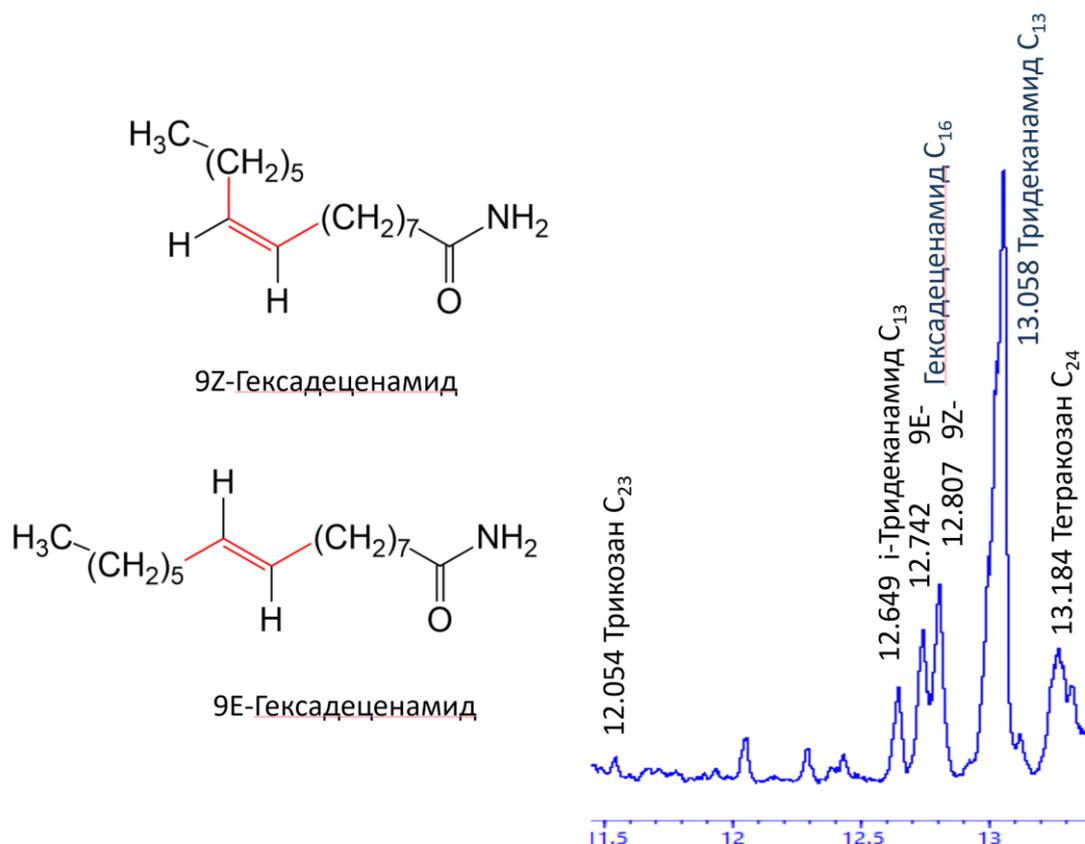


Рис. 2. Разделение E,Z-изомеров гексадеценамида

Наличие рядов жирных кислот и их амидов подтверждается также данными ИК-спектроскопии выделенных из солей хлороформенных битумоидов, в которых присутствуют характеристические полосы поглощения карбонила свободных кислот и амидов при  $\sim 1760\text{ см}^{-1}$  и  $1650\text{ см}^{-1}$  (полоса поглощения амид *I*).

Основной проблемой идентификации аналитов по масс-спектрам является сложная природная матрица, затрудняющая хроматографическое разделение и не позволяющая получить чистые масс-спектры. На практике приходится работать со спектрами, которые являются результатом наложения масс-фрагментации коэлюирующихся компонентов, поэтому основной задачей является определение главных направлений фрагментации гомологических рядов *n*-алкановых кислот и их амидов, а также определение ионов, имеющих максимальную интенсивность и являющихся итогом распада молекулы со стороны функциональных групп карбоксильной и амидной.

Для алифатических кислот нормального строения *I* и их амидов *III*, не имеющих заместителей в  $\alpha$ -положении (рис. 3), начиная с четырех атомов углерода в углеродном скелете, основным процессом фрагментации, приводящей к появлению наиболее интенсивных пиков перегруппировочных ионов *VII* с  $m/z$  60 для кислот и *VIII* с  $m/z$  59 для амидов кислот в масс-спектре, является перегруппировка Мак-Лаферти [6-8]. По близкому механизму, но включающему миграцию атомов водорода из более дальних положений образуются ионы *VI* с  $m/z$  73 и *XI* с  $m/z$  72, соответственно. Причем для длинноцепочечных гомологов характерно наличие целой серии ионов, аналогичных ионам *VI* с  $m/z$  87, 101, 115, 129 и *XI* с  $m/z$  86, 100, 114, 128. Образование фрагментарных ионов идет по двум направлениям: со стороны функциональной группы («головой») или алкильного «хвоста». В результате отвала «головой» образу-

ются ионы VI с  $m/z$  43 и V с  $m/z$  44, а в результате отвала «хвоста» формируется алкановая серия II с  $m/z$  43, 57, 71; наличие более тяжелых пиков зависит от длины углеродного скелета аналита. Таким образом, для всех предельных алифатических кислот нормального строения характерно наличие интенсивных пиков с  $m/z$  60, 73 и 129, а для их амидов пиков с  $m/z$  59, 72 и 128, при этом максимальная интенсивность характерна для ионов, образованных в результате перегруппировки Мак-Лаферти. Таким образом, для доказательства принадлежности аналитов к соответствующим гомологическим рядам осуществлялся поиск в масс-спектрах именно этих ионов.

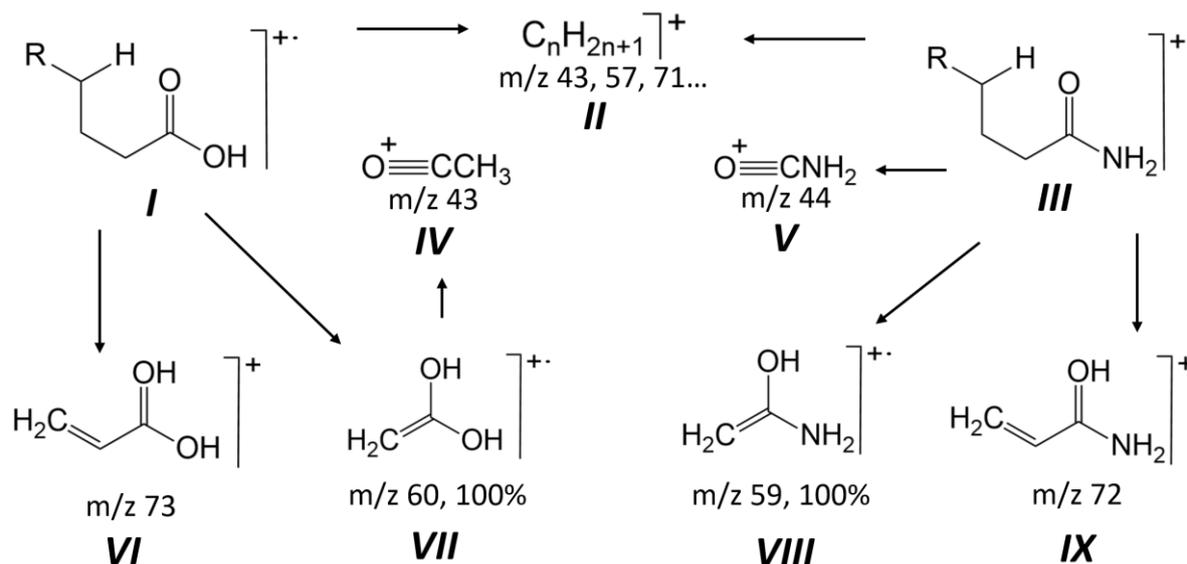


Рис. 3. Масс-фрагментация *n*-алкановых кислот и их амидов

Таким образом, установлено, что для битумоида соляных пород характерна гомологичность не только в рядах углеводородов, но и в рядах гетеросоединений, а именно *n*-алкановых кислот и их амидов.

### Методика анализа

Пробоподготовка осуществлялась методом жидкой экстракции битумоидов в хлороформ, полученный экстракт сушили безводным сульфатом натрия, избыток хлороформа отгоняли, последние 1-1,5 мл хлороформа упаривали при комнатной температуре, сухой экстракт взвешивали (при необходимости) и растворяли в гексане [4, 5]. Условия анализа на аппаратно-программном комплексе на базе хроматографа «Хроматек-Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором Хроматек с источником ионов ADVIS: хроматографическая колонка DB-5ms Ultra Inert (5%-фенил-95%-диметилполисилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Режим анализа: температура инжектора 250°C, деление потока 1:5, скорость газа-носителя (гелий) 1 мл/мин, давление 66,853 кПа, программируемый нагрев от 80°C до 250°C, со скоростью 8,5 град/мин, далее изотермический на верхней границе интервала, температура интерфейса 280°C, температура источника ионов 240°C, диапазон масс в режиме сканирования по полному ионному току 35-250.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (рег. номер НИОКТР 122012000402-4).*

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Валяева О.В., Шанина С.Н., Леденцов В.Н. Геохимическая характеристика органического вещества солей Яшкинского месторождения (по данным скв.15) // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: материалы XVI Геологич. съезда Республики Коми. Том II / Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН; отв. ред. А.М. Асхабов. – Сыктывкар, 2014. – С. 283-285.
2. Шанина С.Н., Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Валяева О.В., Игнатович О.О. Геохимия длинноцепочечных алкилбензолов, алкилтолуолов и 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)хроманов в породах нижнепермской соляной толщи Верхнепечорского бассейна // Геохимия. – 2021. – Т. 66, № 10. – С. 913-925. – DOI: 10.31857/S0016752521090053.
3. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. – 2<sup>nd</sup> ed. the «Gold Book» – (1997). – DOI:10.1351/goldbook.R05360.
4. Одинцова Т.А. Геохимическая характеристика состава аквабитумоидов нафтидного типа // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 12 / ГИ УрО РАН. – Пермь. – 2014. – С. 58-61.
5. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Экоаналитическая идентификация источников органического загрязнения природных геосистем // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 15 / ГИ УрО РАН. – Пермь. – 2017. – С. 62-65.
6. Мазур Д.М. Установление структуры органических соединений в индивидуальном виде и смесях современными методами масс-спектрометрии: дис. ... д.х.н.; 02.00.03, 02.00.02 / Мазур Дмитрий Михайлович. – М., – 2017. – 149 с.
7. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2003. – 493 с.
8. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И., Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия. – 1986. – 312 с.