

ЦЕЛЕВОЙ ГХ/МС АНАЛИЗ НЕФТЯНЫХ МАРКЕРОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕГРАДАЦИИ

Ю.С. Токсарова

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Предложены схемы систематического анализа гомологических рядов нефтяных маркеров и их кислородсодержащих производных, базирующиеся на определении закономерности времени удерживания (RT) и аналитических серий фрагментарных и перегруппировочных ионов. Определены аналитические серии для карбоновых кислот и их эфиров. Показана значимость целевого анализа при расчетах геохимических индексов.

Ключевые слова: газовая хроматография/масс-спектрометрия, алифатические углеводороды, карбоновые кислоты, гомологический ряд, аналитическая серия.

Анализ сложных многокомпонентных смесей является традиционной проблемой как аналитической химии, так и геохимии. Одним из методов, позволяющих решить эту проблему, является хромато-масс-спектрометрия (ХМС). Тем не менее, при нецелевом анализе различных природных образцов, когда количество индивидуальных веществ измеряется сотнями, неизбежно возникают проблемы хроматографического разделения и идентификации веществ путем сравнения масс-спектров с библиотечными данными. Проблема идентификации может быть связана как с одновременным элюированием нескольких веществ, так и с отсутствием масс-спектров обнаруженных соединений в базах данных. Традиционный целевой анализ методом ХМС связан с использованием стандартов и в случае необходимости идентификации большого круга соединений приводит к существенным временным и финансовым затратам. Таким образом, наиболее рациональным подходом к работе со сложными матрицами является объединение методов нецелевого и целевого анализа.

Нами была опробована комбинация двух методов анализа (целевого и нецелевого) в ходе поиска нефтяных маркеров и продуктов их деградации в хлороформенном битумоиде (ХБА) образцов карналлита.

На первом этапе хлороформенный экстракт, растворенный в гексане, вводился в инжектор хроматографа и хроматограмма записывалась по полному ионному току (Total ion current, ТИС), а идентификация производилась путем сличения с базой масс-спектров NIST. По результатам первого этапа для целевого анализа выбирались гомологические ряды, члены которых были обнаружены. Наиболее представительными оказались гомологические ряды *n*-алканов, алифатических кислот нормального строения и их эфиров.

На втором этапе анализировались масс-спектры гомологических рядов и определялись аналитические серии фрагментарных и перегруппировочных ионов. В серию брались ионы, которые характерны для всех членов ряда, включают в себя функциональные группы, определяющие принадлежность к данному ряду и имеющие максимально возможную интенсивность (для базового иона не менее 50%).

Для разветвленных алканов и алканов нормального строения характерна «алкановая» серия ионов с m/z 29, 43, 57, 71, 85... [1]. Поэтому в качестве базового иона для гомологического ряда *n*-алканов был выбран *трет*-бутильный ион с m/z 57. Пик этого иона имеет максимальную интенсивность за счет своей устойчивой разветвленной структуры, он присутствует в масс-спектрах *n*-алканов как перегруппировочный ион [2]. В качестве подтверждающих взяты ионы «алкановой» серии с m/z 43 и 71.

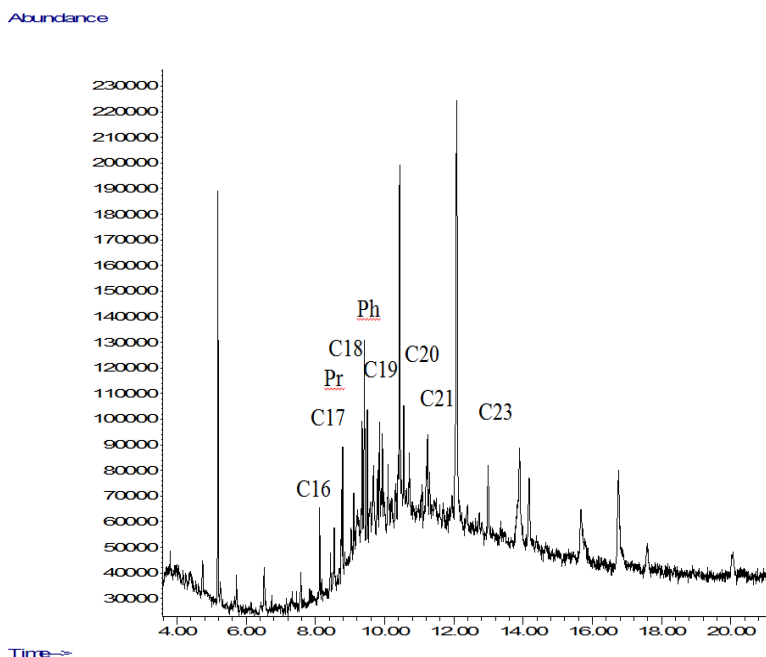


Рис. 1. Хроматограмма ХБА, записанная по полному ионному току

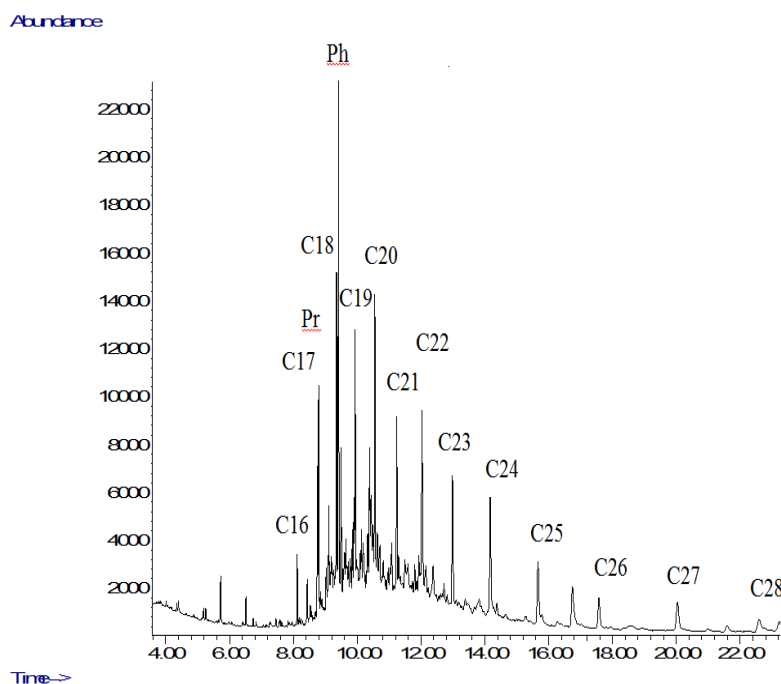


Рис.2. Хроматограмма ХБА, записанная в режиме сканирования по селективным ионам

В ходе нецелевого анализа были идентифицированы *n*-алканы (C_{16} - C_{21} , C_{23}), пристан (Pr) и фитан (Ph) (рис. 1). Целевой анализ, направленный на определение разветвленных алканов и алканов нормального строения, позволил обнаружить дополнительно *n*-алканы C_{22} , C_{24} - C_{28} (рис. 2), которые при записи масс-спектра по полному ионному току, маскировались ароматическими структурами.

Так, например, пик с значением RT 12.086 (пик максимальной интенсивности на рис. 1), характерный для докозана, имеет масс-спектр схожий со спектром алкил- α -нафтола, что по-видимому связано с одновременным элюированием *n*-алкана C_{20} и ароматического бициклического углеводорода. Аналогичным образом маскируется присутствие минорных длинноцепочечных *n*-алканов C_{24} - C_{28} . Это связано с тем, что масс-спектры ароматических

углеводородов содержат несколько очень интенсивных характеристических пиков ароматических ядер, стабилизированных системами сопряжения π -электронов, в то время как каждый пик «алкановой» серии имеет сравнительно небольшую интенсивность.

Таким образом, целевой анализ позволил повысить чувствительность масс-селективного детектора к алифатическим структурам и устранить мешающее влияние сложной матрицы (рис. 1 и 2).

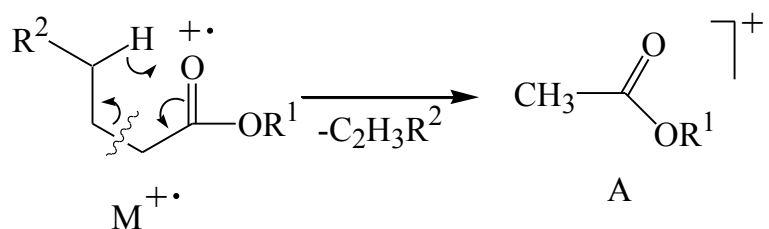
Расчет геохимических коэффициентов, полученных при разных режимах сканирования, наглядно демонстрирует, насколько велико влияние сложной природной матрицы. Наиболее зависимым от матрицы является отношение короткоцепочечных n -алканов к длинноцепочечным. Коэффициенты, отражающие соотношения пристана, фитана, гептадекана и октадекана, оказались более независимыми (таблица 1).

Таблица 1
Зависимость значений геохимических индексов от режима сканирования

Режим сканирования	По полному ионному току	По ионам с m/z 43, 57, 71
Геохимические коэффициенты		
Ряд n -алканов	$C_{16}-C_{23}$	$C_{16}-C_{28}$
Максимум	C_{20}	C_{20}
$\Sigma C \leq 20 / \Sigma C \geq 21$	2,85	0,80
НЧ/Ч	1,06	0,74
Пристан/Фитан	0,51	0,32
Пристан/ $n-C_{17}$	1,64	1
Фитан/ $n-C_{18}$	1,95	1,15
Пристан+Фитан/ $n-C_{17}+n-C_{18}$	1,83	1,36

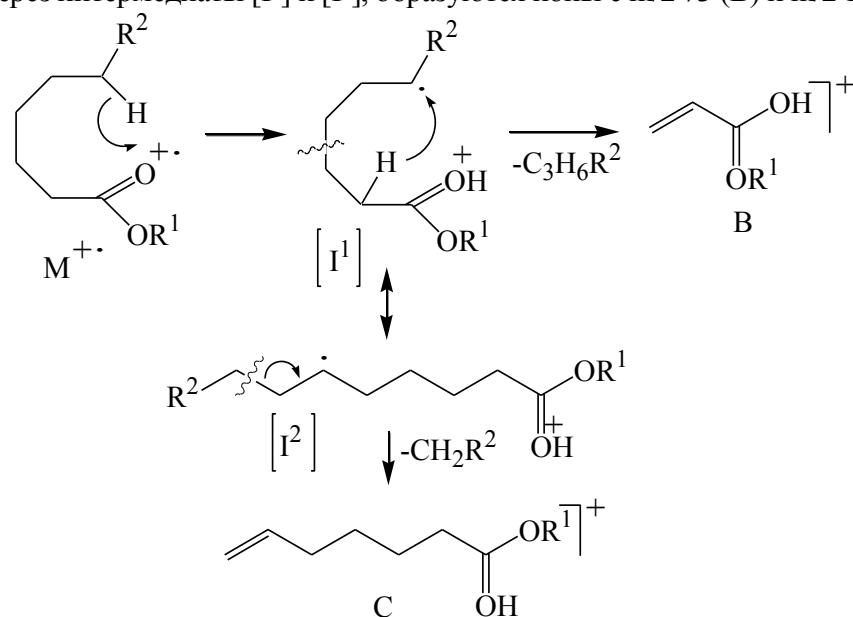
По аналогии с анализом алканов в сложных матрицах можно проводить целевой анализ других гомологических рядов, имеющих в масс-спектрах аналитическую серию фрагментарных ионов, например, ряды карбоновых кислот, их метиловых и этиловых эфиров и др. Для этого необходимо решить две задачи: а) определить оптимальное количество реперных гомологов, по которым будут интерполяцией определяться времена удерживания всех членов ряда; б) определить аналитическую серию, обеспечивающую селективность анализа. Ответ на первую задачу зависит в первую очередь от экономической целесообразности, ответ на вторую – это анализ направлений фрагментации молекулярного иона $M^{+\cdot}$ в заданных условиях масс-спектрометрии.

Так, для алифатических кислот ($R^1=H$; $R^2=Alk$), начиная с масляной, основным процессом фрагментации, приводящей к интенсивному пику в спектре, является перегруппировка Мак-Лаферти:



В случае кислот нормального строения, а также разветвленных кислот, не имеющих заместителей, в α -положении перегруппировка приводит к образованию иона с m/z 60 (A) [2].

По близкому механизму, но включающему миграцию атомов водорода из более дальних положений через интермедиаты $[I^1]$ и $[I^2]$, образуются ионы с m/z 73 (B) и m/z 129 (C):



Таким образом, для всех предельных алифатических кислот характерно наличие интенсивных пиков с m/z 60, 73 и 129. Максимальная интенсивность у пика с m/z 73.

Для метиловых ($R^1=CH_3$; $R^2=Alk$) и этиловых ($R^1=C_2H_5$; $R^2=Alk$) эфиров *n*-карбоновых кислот аналитическая серия образована аналогичным набором перегруппировочных ионов A, B, C с m/z 74, 87, 143 и 88, 101, 157, соответственно. Но, в отличие от аналитической серии свободных кислот, наибольшую интенсивность имеют ионы A. Поэтому базовыми ионами для сканирования будут ионы с m/z 74 для метиловых эфиров и с m/z 88 для этиловых.

Подводя итог выше изложенному, можно сделать вывод, что приемы нецелевого и целевого анализа в совокупности с накопленными данными масс-спектрометрии можно успешно применять при решении прикладных задач геохимии.

С этой целью предлагается следующая методика анализа.

Пробоподготовка осуществлялась методом жидкой экстракции в хлороформ с последующим растворением экстракта в гексане [4, 5]. Условия анализа: хромато-масс-спектрометрическая система 6890N/5973N фирмы «Agilent Technologies», хроматографическая колонка HP-5MS (5%-фенил-95%-диметилполисилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Скорость газа-носителя (гелий) 1 мл/мин, давление 57,3 кПа. Программируемый нагрев от $80^{\circ}C$ до $250^{\circ}C$ со скоростью 70 град/мин, далее изотермический на верхней границе интервала. Температура интерфейса $250^{\circ}C$, температура квадруполя $150^{\circ}C$, температура источника ионов $230^{\circ}C$. Задержка на растворитель 5 минут, деление потока 1:10. Масс-спектр записывался по полному ионному току и в режиме сканирования селективных ионов.

Работа выполнена при поддержке Программы ФНИ, проект № 0422-2019-0149-C-01.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2003. – 493 с.
2. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Хими, 1986. – 312 с.
3. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. – М.: Недра, 1973. – 184 с.
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.