

В Мечкинской пещере планируется организация четырех экскурсионных тематических площадок, которые будут посвящены следующим тематикам: спелеологические исследования, ледяное убранство и микроклимат пещер, морфология пещер и животный мир пещер.

Выводы

Полученная топографическая съемка поверхности и последующее ее совмещение с подземным планом пещеры Мечкинской позволили точно привязать пещеру относительно рельефа поверхности, получить точные отметки кровли и подошвы пещеры. Абсолютные отметки дали возможность определить пространственное положение карстовой спелеосистемы относительно речной долины, мощность перекрывающих сульфатных пород, а также уточнить морфометрию гротов и галерей по сравнению с предыдущими съемками. Были рассчитаны абсолютные отметки основного (126,1 м) и второго (131,6 м) входов. В результате выполненной подземной съемки разведанная протяженность пещеры увеличилась с 350 м до 465 м. После получения лицензии в Мечкинской пещере планируется организация тематических площадок для проведения экскурсий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Геологические памятники Пермского края: энцикл. / ГИ УрО РАН, Перм. отд-ние РМО; [под общ. ред. И.И. Чайковского]. – Пермь: Кн. площадь, 2009. – 616 с.: ил.

УДК 550.84:543.383.2

DOI:10.7242/echo.2021.3.3

ВЛИЯНИЕ СЛОЖНОЙ ПРИРОДНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ НА ЦЕЛЕВОЙ АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ю.С. Токсарова

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Сформулированы проблемы прикладного хромато-масс-спектрометрического анализа природных образцов, загрязненных углеводородами нефти и нефтепродуктами. Предложены способы их нивелирования и учета в мониторинге состояния окружающей среды. Определен доверительный интервал значений абсолютного времени удерживания (Retention time, RT) для углеводородов и продуктов их деградации для определенных методикой условий анализа с целью увеличения достоверности идентификации аналитов.

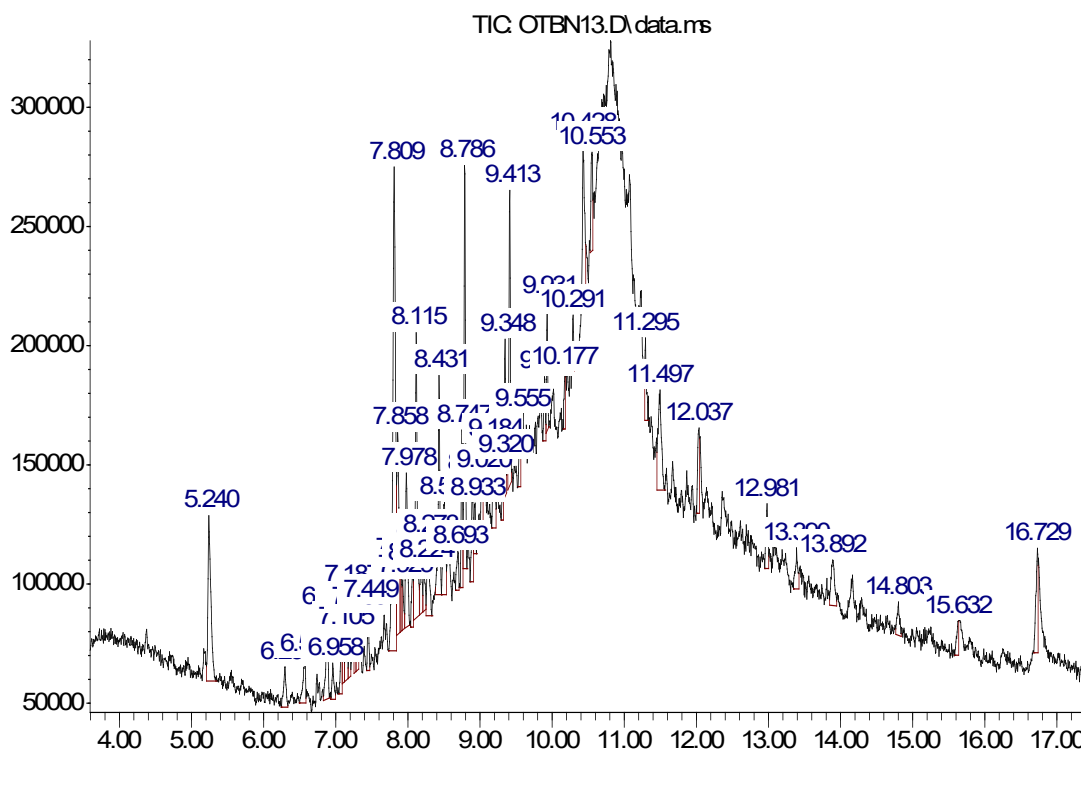
Ключевые слова: газовая хроматография/масс-спектрометрия, алифатические углеводороды, изопренаны, гомологический ряд, аналитическая серия, индекс Ковача.

Хромато-масс-спектрометрический анализ основан на разделении многокомпонентной смеси на хроматографической колонке с последующей идентификацией индивидуальных веществ по масс-спектрам, которые уникальны для любого органического соединения [1-4]. Анализ природных образцов существенно затрудняется сложной матрицей. Среди ожидаемых компонентов таких образцов алифатические, алициклические и ароматические углеводороды, продукты их деградации, продукты жизнедеятельности растений, животных и микроорганизмов, в том числе сульфатредуцирующих бактерий [3, 5]. Так, на хроматограмме хлороформного экстракта (ХБА) природных вод, почв и др., полученной по полному ионному току (Total ion current, TIC), могут присутствовать сотни плохо разделенных пиков, обусловленных органическими соединениями

самой разнообразной химической природы. В свою очередь, неэффективное разделение смеси не позволяет получить чистый масс-спектр каждого индивидуального соединения и, как следствие, приводит к ошибкам в идентификации или делает ее вовсе невозможной.

На рисунке 1 представлена типичная хроматограмма ХБА (режим ТИС) воды, имевшей длительный контакт с нефтью.

Abundance



Time->

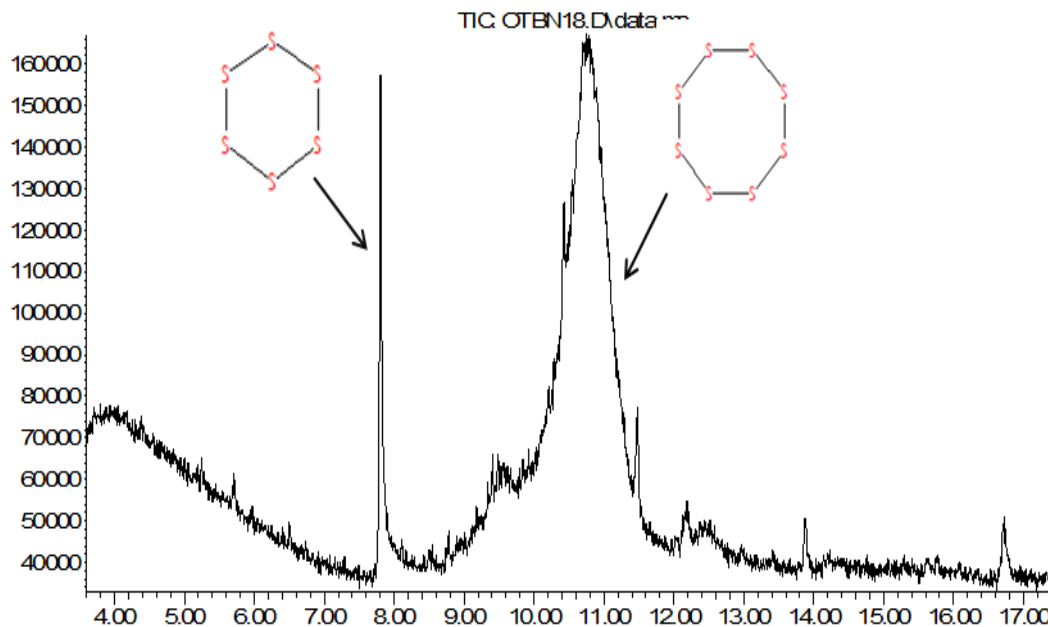
Рис. 1. Хроматограмма ХБА, записанная по полному ионному току (ТИС)

Проблема плохого разделения компонентов очевидна: обширный «горб» с обилием пиков малой интенсивности. При дальнейшем анализе установлено, что основным аналитом, формирующим обширный «горб» является молекулярная сера (24,49%) в различных аллотропных модификациях (S_6 и S_8), которая образуется в ходе пробоподготовки при окислении кислородом воздуха сульфидов (S^{2-}) – продуктов жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Для образцов с содержанием серы более 80% хроматограмма имеет очень характерный профиль (рис. 2): пик 7.809 соответствует циклической гексасере (S_6), а аномально широкий пик 10.800 – циклической октасере (S_8). Таким образом, сера маскирует коэлюирующиеся соединения в диапазоне RT 7,8-11,5 минут и существенно осложняет идентификацию органических соединений ХБА.

Запись хроматограммы по селективным ионам (Selective-ion m/z 43, 57, 71) позволяет обнаружить и идентифицировать гомологический ряд n-алканов и изопренанов, а также других соединений с алкановой аналитической серией в масс-спектре (рис. 3). При работе в режиме SIM идентификация аналитов проводится по базовому и двум подтверждающим ионам, а также по времени удерживания (Retention time, RT) в сравнении со стандартным образцом или по индексам

удерживания (Retention index, RI). Однако в этом случае полный масс-спектр не записывается и идентификация аналитов путем сличения с базой масс-спектров NIST невозможна.

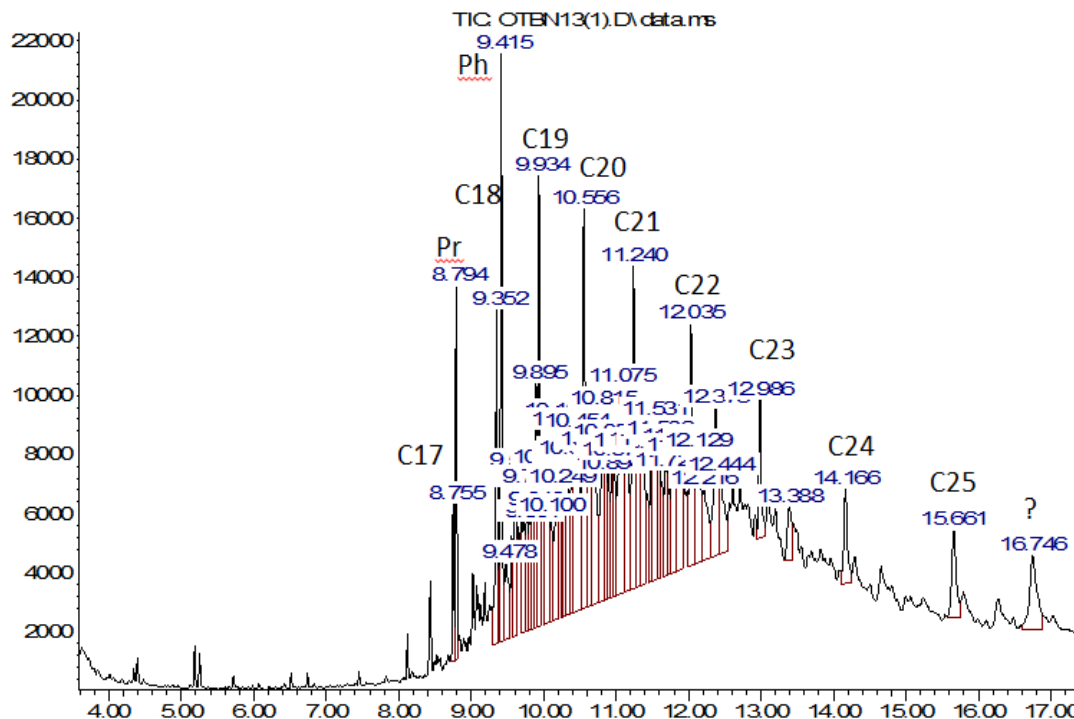
Abundance



Time->

Рис. 2. Хроматограмма ХБА, с преобладанием молекулярной серы

Abundance



Time->

Рис. 3. Хроматограмма ХБА, записанная по селективным ионам с m/z 43, 57, 71 (SIM)

В настоящее время можно считать общепризнанным, что индексы удерживания являются наиболее воспроизводимой хроматографической характеристикой анализов, но известно несколько объективных факторов, снижающих межлабораторную воспроизводимость RI и, следовательно, ухудшающих возможности их использования для хроматографической и/или хромато-спектральной идентификации [8]. Таким образом, основной качественной характеристикой становится время удерживания (Retention time, RT). Поэтому представляется важным определить допустимый интервал отклонений RT при идентификации анализов. В результате статистической обработки результатов хроматографирования образцов, содержащих реперные *n*-алканы, идентифицированные по масс-спектрам (совпадение с базой NIST более 97%), было установлено, что значение RT колеблется в пределах $x \pm 0,006$. Запись хроматограммы в режиме SIM позволяет повысить чувствительность масс-селективного детектора к органическим соединениям, объединенным общей аналитической серией фрагментарных и перегруппировочных ионов [1, 2]. Это позволяет частично устранить мешающее влияние сложной матрицы, в том числе и серы [7].

Abundance

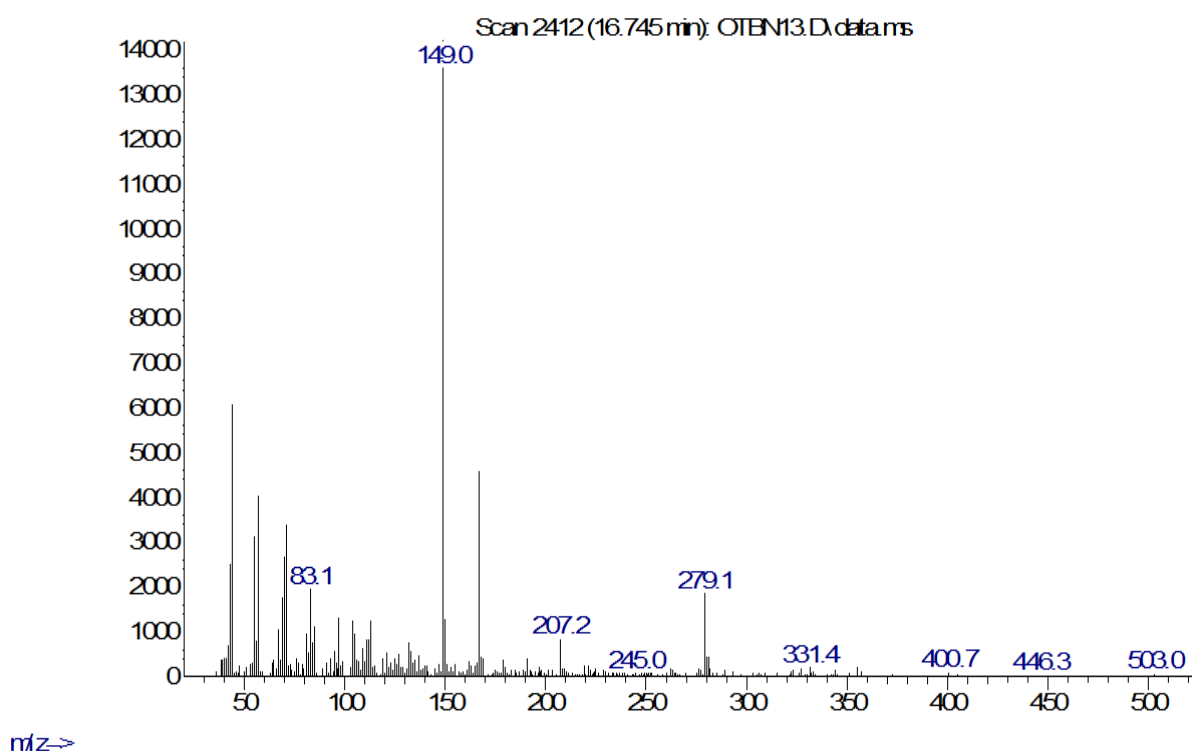


Рис. 4. Масс-спектр пика с RT 16.745

Тем не менее, этот подход (режим SIM) не всегда позволяет решить проблему обнаружения и идентификации анализов. Например, на хроматограмме ХБА (рис. 1) присутствует пик с RT 16.729, который с вероятностью 76% идентифицирован как диизооктилфталат (рис. 4), имеющий в масс-спектре кроме базового иона с m/z 149 алкановую серию. Однако хроматографирование по алкановой серии (SIM) дает пик с RT 16.746 (рис. 3). Разность значений RT равна 0,017 минут, что говорит о коэлюировании двух (или более) анализов. Рассчитанный индекс удерживания диизооктилфталата (RI 2558) значительно отличается от литературного (RI 2704) [9].

Следует учитывать, что существуют и другие группы соединений дающие интенсивный пик с m/z 149 в комплексе с алкановой серией, например, некоторые полиалкиладамантаны имеют довольно интенсивный фрагментарный ион CH_3AdI^+ [9, 10]. Таким образом, надо оценивать весь комплекс данных: время удерживания, индекс удерживания, вероятные структуры фрагментарных и перегруппировочных ионов с наибольшей интенсивностью в соответствующем масс-спектре и данные других методов анализа (например, ИК-Фурье спектроскопии).

Использована следующая методика анализа.

Пробоподготовка осуществлялась методом жидкой экстракции хлороформом с последующим растворением экстракта в гексане [5, 6, 11, 12]. 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 80⁰С до 250⁰С со скоростью 70 град/мин, далее изотермический на верхней границе интервала. Температура интерфейса 250⁰С, температура квадруполя 150⁰С, температура источника ионов 230⁰С. Задержка на растворитель 5 минут, деление потока 1:10. Масс-спектр записывался по полному ионному току и в режиме мониторинга селективных ионов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374 от 29 декабря 2020 г.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2003. – 493 с.
2. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. – М.: Недра, 1973. – 184 с.
3. Рыжов М., Прошенкина О. Масс-спектрометры для органического анализа // Аналитика. – 2013. – № 1 (8). – С.28-39.
4. Hernandez F., Portoles T., Pitarch E., Lopez F.J. Gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry to analyze trace-level organic compounds in the environment, food safety and toxicology // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. – 2011. – V. 30, № 2. – P. 388-400.
5. Одинцова Т.А. Геохимическая характеристика состава аквабитумоидов нефтяного типа // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 12 / ГИ УрО РАН. – Пермь, 2014. – С. 58-6
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе: практ. рук-во. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2009. – 855 с.: ил.
7. Токсарова Ю.С. Целевой ГХ/МС анализ нефтяных маркеров и продуктов их деградации // Горное эхо. – 2020. – № 2 (79). – С. 17-20. DOI: 10.7242/echo.2020.2.3.
8. Павловский А.А. Проявление влияния динамической модификации неполярной фазы аналитами на их газохроматографические параметры удерживания: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.02. – СПб., 2016. – 149 с.
9. The NIST Chemistry WebBook, SRD 69: сайт. – Текст электронный. – URL: webbook.nist.gov.
10. 1,3,5,7-Тетраалкиладамантаны в качестве новых производных адамантана, способ получения 1,3,5,7-тетраалкиладамантанов и модификации смесей полиалкиладамантанов: пат. 2409545 Рос. Федерация: МПК С07С 13/615 (2006.01). С07С 2/68 (2006.01) / Ахрем И.С., Афанасьева Л.В., Витт С.В., Каграманов Н.Д., Орлинков А.В., Чурилова И.М.; патентообладатель: ИНЭОС РАН. – № 2008147253/04. заявл. 02.12.2008; опубл. 20.01.2011. – Бюл. № 2.
11. 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.
12. Другов Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практ. рук-во / Ю.С. Другов, А.А. Родин. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: БИНОМ. Лаб. Знаний, 2007. - 270 с.: ил. - (Методы в химии).