

Кроме того, присутствие в разрезе псевдоморфоз выполнения по глаубериту указывает на первичность данных пород и отсутствие каких-либо значительных (катагенетических) преобразований, то есть отсутствие калийных солей в разрезе связано с фациальным замещением, а не с их растворением и выщелачиванием.

*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.  
(рег. номер 122012000400-0).*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. – М.: МГУ, 1962. – 397 с.
2. Поликарпов А.И., Мелкова Н.В., Киселева О.В. Породы и минералы-индикаторы выщелоченных галогенных отложений соляно-мергельной толщи Верхнекамского месторождения // Условия формирования и преобразования вещественного состава пород калийных месторождений: сб. науч. тр. / ВНИИГ. – Л., 1982. – С. 34-44.
3. Поликарпов А.И., Мелкова Н.В., Липницкий В.К., Киселева О.В. Особенности гипергенеза пород соляно-мергельной толщи Верхнекамского месторождения и проблема реконструкций ее первичного солевого состава // Литолого-фациальные особенности осадконакопления в эвапоритовых бассейнах: сб. науч. тр. / ИГиГ СО АН СССР. – Новосибирск, 1983. – С. 108-109.
4. Федоров Т.В., Чайковский И.И. Литологические и минералогические особенности соляной и глинисто-ангидритовой толщ восточной части Соликамской впадины // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского (140 лет со дня рождения). – 2020. – Вып. 23. – С. 146-154.
5. Чиркова Е.П. Глауберит Верхнекамского месторождения // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. Вып. 11 / ГИ УрО РАН. – Пермь, 2013. – С. 6-7.

УДК 550.84 : 543.383.2

DOI:10.7242/echo.2023.2.3

## ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛОЖНОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ МАТРИЦЕ ХЛОРОФОРМЕННОГО БИТУМОИДА В ХОДЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Ю.С. Токсарова

*Горный институт УрО РАН, г. Пермь*

**Аннотация:** Предложены подходы к нецелевому анализу гомологических рядов нефтяных маркеров и их кислородсодержащих производных, базирующиеся на определении закономерности времени удерживания (RT) и аналитических серий фрагментарных и перегруппировочных ионов. Сформулированы причины сложностей идентификации аналитов в ходе нецелевого анализа.

**Ключевые слова:** газовая хроматография/масс-спектрометрия, алифатические углеводороды, 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 нецеле-

вом 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.

Нецелевой анализ, а именно он чаще всего применяется в геохимических и экологических исследованиях [1, 2], не предусматривает использование стандартных образцов, что является его основным недостатком, так как велика вероятность неправильной идентификации аналитов [3]. Результаты, полученные при различных условиях хроматографирования, при сравнении масс-спектров аналитов с различными базами данных могут существенно отличаться. Руффом, Мюллером и коллегами [4] в ходе анализа органических поллютантов вод реки Рейн было установлено, что, несмотря на использование баз данных (ChemSpider, SciFinder), библиотек масс-спектров (MassBank, Metlin, mzCloud) и программ обработки масс-спектрометрических данных (MetFrag, Mass Frontier 6.0), из 17 идентифицированных соединений только у семи были подтверждены структуры при сравнении со стандартными образцами, то есть идентификация почти 60% аналитов была ошибочной. Ситуация становится совсем грустной, если учесть, что в каждом образце речной воды немецкие исследователи фиксировали от 5300 до 7400 хроматографических пиков, из которых от 1500 до 2000 оказались фоновыми. Таким образом, становится очевидной проблема идентификации аналитов в ходе нецелевого анализа. Основными причинами возникновения этой проблемы являются следующие факторы.

1. Большое количество в пробе индивидуальных веществ, особенно при примерно равном содержании каждого из них. Хроматограмма таких проб характеризуется наличием плохо разрешенного «горба», а программы обработки хроматограмм воспринимают его как подъем базовой линии. Проблема идентификации компонентов «горба» трудно разрешима, так как изменения условий анализа, в том числе, замена хроматографической колонки на более длинную, ведет к существенным финансовым и временным затратам и не гарантирует решения проблемы.

2. Пики хорошо разделены, но масс-спектр отсутствует в библиотеке масс-спектров. Компоненты рассеянного органического вещества, как правило, отсутствуют в таких библиотеках. Основываясь на закономерностях разрыва связей, можно просчитать направления фрагментации и с большой долей вероятности определить класс соединения по характерным для него аналитическим сериям фрагментарных и перегруппировочных ионов.

3. Коэлюирующиеся компоненты. Эти вещества имеют очень близкие или даже одинаковые значения индексов Ковача. В этом случае идентификация каждого из них по масс-спектру невозможна, так как программа видит суммарный масс-спектр и пытается присвоить его индивидуальному веществу. Тут возможны два варианта развития событий: если одно вещество преобладает, то мы его все-таки узнаем, хотя и с малой степенью достоверности; если вещества находятся в равных долях, то мы получим неидентифицированный пик, или идентифицированный неверно.

4. Мешающее влияние посторонних веществ: примеси в реактивах и атмосфере воздуха, фон самого хроматографа, например, фталатных септ, фрагменты неподвижной фазы, масел вакуумного насоса и т.д., пики, возникающие в результате

отрыва неподвижной фазы с  $m/z$  207 и 281 (полидиметилсилоксаны). Особенно остро эта проблема стоит в случае использования, как ни странно, ультраинертных колонок DB-5MS UI. Следует учитывать фон фталатных пластификаторов самого прибора (септы, вкладки, склеивающие лаки) и использованных в пробоподготовке растворителей ( $m/z$  149). Содержание фталатов в растворителях можно существенно снизить в растворителях методом рэлееской дистилляции. Разработаны низкофоновые септы Agilent P/N 5183-4757-S и специальные насадки для испарителя фирмы Merlin [5]. Тем не менее, фоновый сигнал иона с  $m/z$  149 сохраняется, а учитывая особенности направления фрагментации фталатов (рис. 1), в результате которой образуется только один пик с очень высокой интенсивностью ( $m/z$  149), различить по масс-спектру фталаты, которые тянутся по всей хроматограмме, в условиях сложной матрицы практически невозможно.

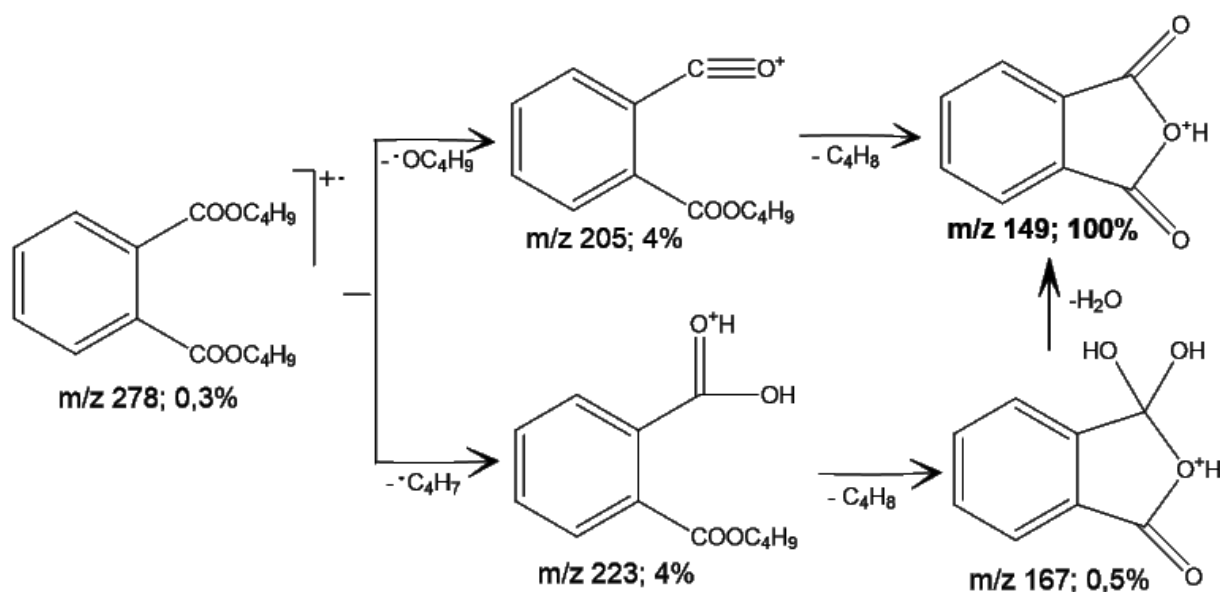


Рис. 1. Направление масс-фрагментации дибутилфталата

Мешающее влияние также оказывает атмосфера лаборатории (аргон,  $m/z$  40; углекислый газ,  $m/z$  44; летучие органические растворители (чаще хлороформ,  $m/z$  83, 85), алкановая серия углеводородов нефти с максимумом на  $m/z$  57).

Весь комплекс проблем нецелевого анализа хорошо демонстрируется на образце воды, практически свободной от органических веществ.

На рисунке 2 приведен фрагмент хроматограммы и масс-спектр пика с RT 12.118, на котором хорошо видно фоновое влияние отрыва неподвижной фазы (пики с  $m/z$  207, 281 и др.), аргон воздуха ( $m/z$  40), дибутилфталат септ или растворителей ( $m/z$  149) и компонент пробы – этилгексадеcanoат ( $m/z$  88, 101 и др.). Структуру этилгексадеcanoата доказали на основе закономерностей фрагментации сложных эфиров жирных кислот [6, 7]. Минорные ионы, которые легко перегруппируются (перегруппировка Мак-Лафферти) в более устойчивые ионы в суммарном масс-спектре пика с RT 12.118 не фиксируются (рис. 3). Среди фрагментарных ионов, обусловленных отрывом неподвижной фазы, также фиксируются только ионы с наибольшей интенсивностью, хотя для масс-спектров полиметилсилоксанов характерно наличие двух весьма интенсивных серий ионов с разницей 74 а.е.м. На рисунке 4 изображен масс-спектр хроматографического пика, образовавшегося из-за отрыва неподвижной фазы колонки DB-5ms Ultra Inert (5%-фенил-95%-

диметилполисилоксан). Таким образом, от всей площади хроматографического пика с RT 12.118 на аналит приходится чуть более 30%. Учитывая недостатки целевого и нецелевого анализа, приходим к выводу, что оптимальной стратегией является сбалансированное сочетание этих двух подходов. Поскольку в практике лаборатории чаще всего приходится иметь дело с нефтями Пермского Прикамья и продуктами их деградации, а основным их компонентом являются *n*-алканы, то логично предположить, что большая часть аналитов будет относиться к гомологическим рядам собственно *n*-алканов, *i*-алканов, антеизоалканов, *n*-алкановых кислот и их эфиров, альдегидов, спиртов и т.п., которые связана между собой генетическим родством.

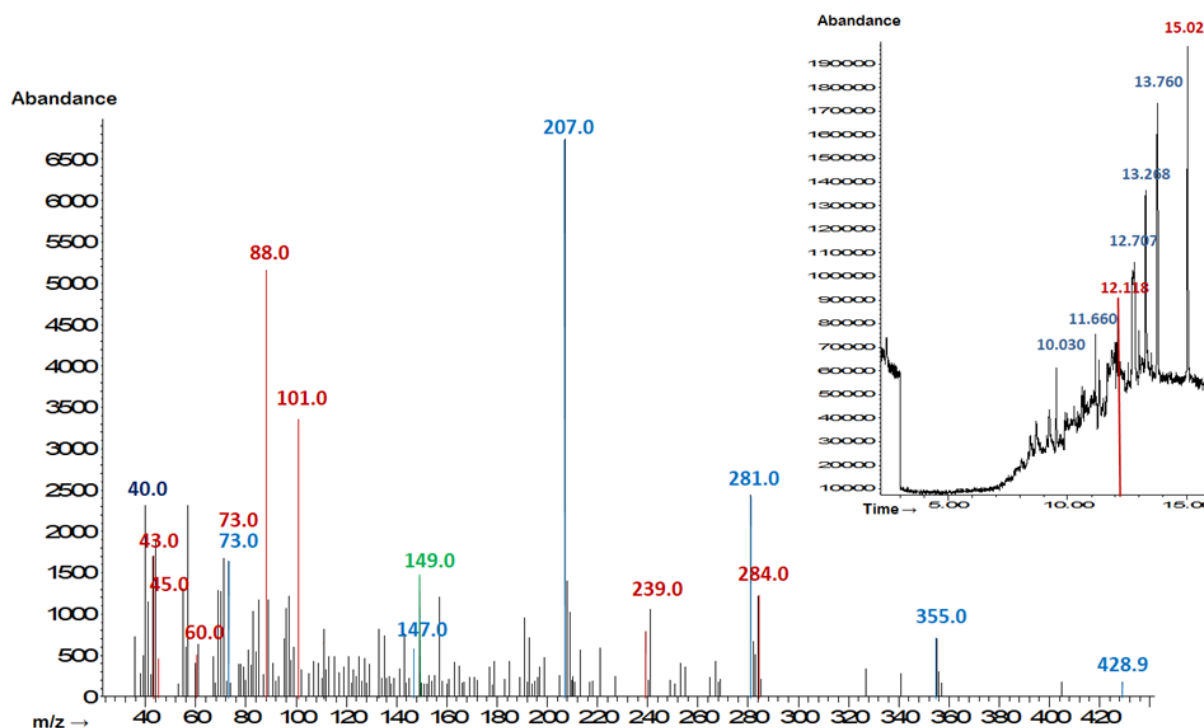


Рис. 2. Масс-спектр хроматографического пика с RT 12.118

Гомологические ряды соединений, за исключением первых членов ряда, объединены общей аналитической серией фрагментарных и перегруппировочных ионов, а также имеют в определенных условиях анализа линейную зависимость времени удерживания RT от количества атомов углерода в скелете [6-8]. Все это дает возможность при обнаружении и идентификации соединений, составляющих гомологический ряд, использовать в качестве реперных стандартов образцы только трех-пяти чистых веществ: для крайних значений и середины диапазона RT. Времена удерживания остальных членов ряда вычисляются интерполяцией и подтверждаются масс-спектром с учетом возможного мешающего влияния. Такой подход, в отличие от нецелевого анализа, должен улучшить достоверность получаемых результатов и в то же время избежать использования большого количества дорогостоящих стандартов.

Пробоподготовка осуществляется методом жидкой экстракции в хлороформ последовательно из нейтральной, кислой (10% HCl, pH 1-2), основной (насыщенный раствор NaOH, pH 10-12) среды. Полученный экстракт сушат безводным сульфатом натрия, избыток хлороформа отгоняют. Последние 1-1,5 мл хлороформа упаривают при комнатной температуре. Сухой экстракт взвешивают (при необходимости) и растворяют в гексане [4, 5].

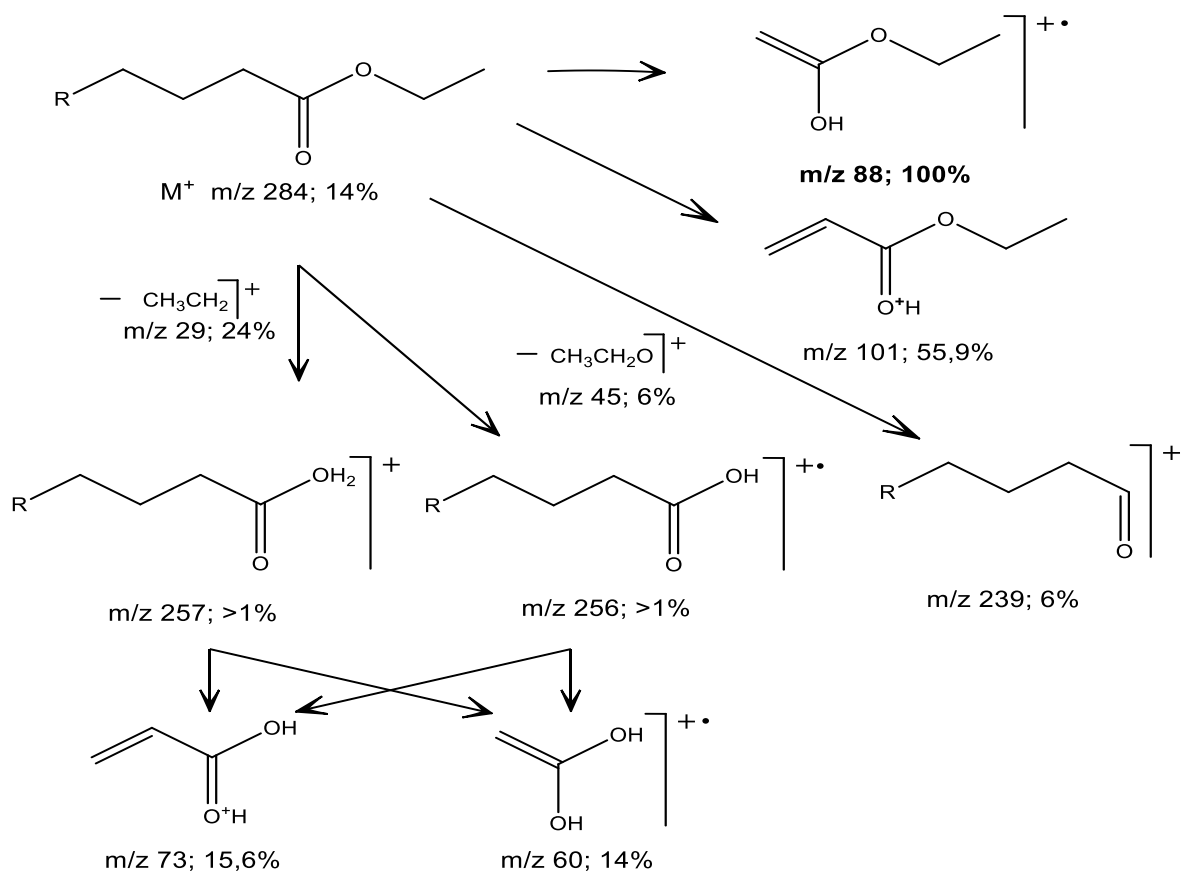


Рис. 3. Направление масс-фрагментации этилгексадеканата

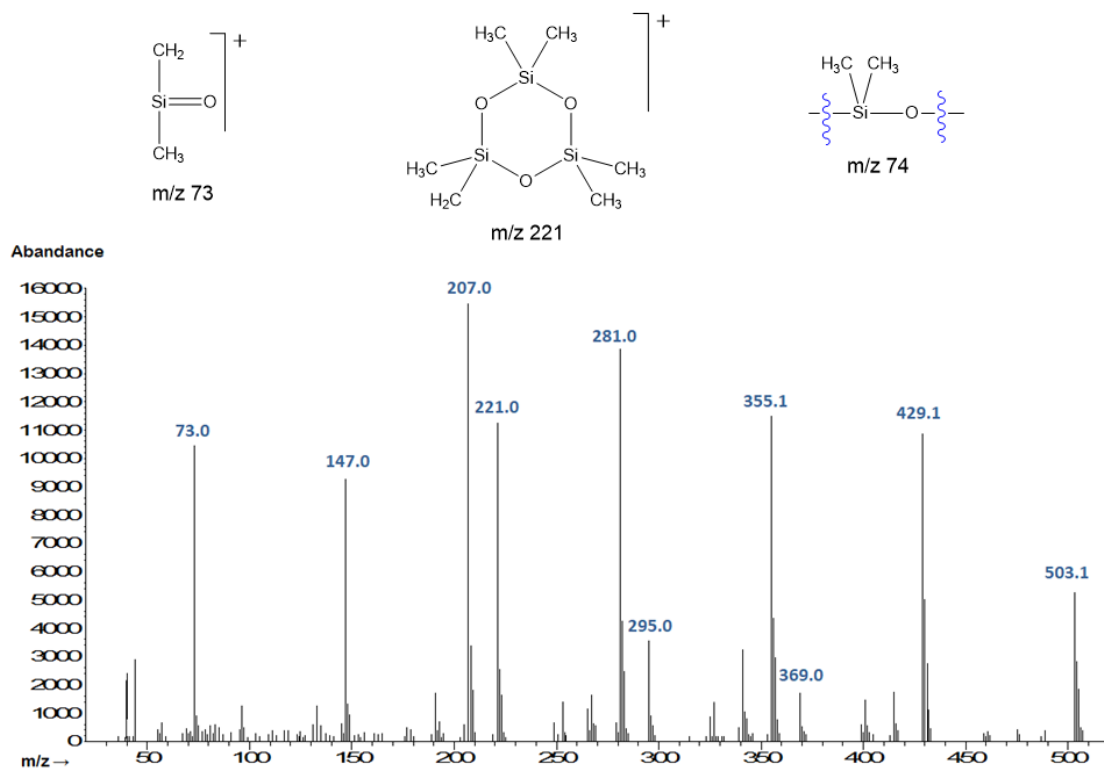


Рис. 4. Масс-спектр 5%-фенил-95%-диметилполисилоксана