

УДК 631.417.2+547.757

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЧЕРНОЗЕМА ТИПИЧНОГО МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**М. Г. КОРОТКОВ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, Г. Д. ТАНЦЫРЕВ, М. И. ПОВОЛОЦКАЯ**
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Ранее нами сообщалось о получении ряда фракций органического вещества чернозема типичного, различающихся по элементному составу, содержанию некоторых металлов и ИК-спектрам [1]. Цель настоящей работы — изучить структурно-групповой состав пиролизатов полученных фракций. Для этого был использован метод пиролитической масс-спектрометрии в его ступенчато-изотермическом варианте при непосредственном вводе образца в ионный источник.

При ступенчато-изотермическом пиролизе образец нагревали в источнике ионов и снимали масс-спектры на приборе МХ-1309 при комнатной температуре, а также при 50, 100, 150, 200 и 250 °С. Вторично-эмиссионные масс-спектры образцов фракций снимали на установке, описанной в работе [4]. Мишени готовили путем высаживания пленки исследуемого вещества из раствора на никелевую подложку. Бомбардировка мишени производилась атомами аргона с энергией 2,5 кэВ и плотностью потока 10 атом/см²·с. Температура мишени 25 °С. Структурно-групповой состав пиролизатов фракций рассчитывали на основе масс-спектров по методике, разработанной ранее на кафедре физической и коллоидной химии ТСХА [8], которая была в дальнейшем модифицирована [7].

Методика ступенчато-изотермического пиролиза (СИП) была разработана для анализа фульвокислот, гиматомелановых, гу-

миновых кислот и вполне себя оправдала [7]. Возможность ее применения для фракций, полученных нами, следовало обосновать, поскольку в последних может присутствовать значительная часть так называемых неспецифических соединений, сильно изменяющих структурно-групповой состав. Для этого было проведено сопоставление метода ступенчато-изотермического пиролиза с методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМ) [4, 5]. Вторично-эмиссионные масс-спектры, получаемые при атомно-ионной эмиссии, являются характеристичными для каждого химического соединения. Это было продемонстрировано на ряде полимерных материалов [4, 5, 6, 12] и большом числе биоорганических соединений [9, 10, 11]. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что масс-спектрометрия вторичных ионов является чувствительным, часто весьма информативным и при определенных условиях (статистический вариант) малоразрушающим методом исследования органических веществ.

Сопоставление указанных методов было проведено нами для двух фракций — ацетонитрильной и этанольной.

Данные о структурно-групповом составе изучаемых фракций, полученные этими двумя методами, были весьма близкими (табл. 1), из чего следует, что применение методики СИП к полученным нами фрак-

Таблица 1

Структурно-групповой состав пиролизатов фракций, рассчитанный на основе СИП и ВИМ (отн. %)

Тип соединений	Ацетонитрильная фракция		Этанольная фракция	
	СИП	ВИМ	СИП	ВИМ
I — алифатические соединения, жирные кислоты и их эфиры	77,8	72,2	66,9	60,9
II — оксibenзолы	3,5	5,9	6,0	7,3
III — бензолкарбоновые кислоты	2,1	1,9	2,7	2,5
IV — окси- и метоксизамещенные бензолкарбоновые кислоты	1,0	1,2	1,7	1,8
V — оксинафталины и нафталинкарбоновые кислоты	0,9	0,6	1,2	2,0
VI — фураны, бензофураны, алкилфураны	6,5	9,2	9,4	8,8
VII — хиноны	0,8	1,0	1,2	1,2
VIII — алкилпирролы, пиридины, аминобензолы	3,0	2,5	4,8	6,2
IX — индолы, бициклические O- и N-содержащие соединения	2,6	4,0	3,6	5,5
X — полициклические O- и N-содержащие соединения	1,8	1,5	2,5	3,8

Таблица 2

Относительное содержание структурных фрагментов в пиролизатах исследуемых фракций (отн. %)

Фракции	Тип соединений									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	49,5	7,7	5,3	2,2	2,1	19,8	1,6	—	7,0	4,8
2	49,0	8,2	4,7	2,7	2,4	12,8	1,8	6,7	6,9	4,8
3	56,0	7,2	4,3	2,2	1,7	11,7	1,8	6,0	5,9	3,2
4	56,3	7,8	3,8	1,6	1,4	12,8	1,4	6,4	5,9	2,6
5	55,6	7,8	3,4	1,7	1,3	12,1	1,3	7,2	7,0	2,6
6	57,8	6,7	4,2	3,2	1,8	16,5	1,6	—	4,9	3,3
7	77,8	3,5	2,1	1,0	0,9	6,5	0,8	3,0	2,6	1,8
8	74,4	4,7	2,2	1,5	1,0	6,2	1,0	4,2	2,8	2,0
9	75,0	4,2	2,2	1,2	0,9	7,2	0,8	3,5	3,2	1,8
10	66,9	6,0	2,7	1,7	1,2	9,4	1,2	4,8	3,6	2,5
11	69,6	5,4	4,3	1,1	1,8	6,8	1,1	3,0	4,3	2,6
19	56,4	7,3	4,0	2,3	2,0	11,6	1,5	6,6	4,6	3,7

Примечание. 1 — гексановая фракция; 2 — четыреххлористоуглеродная; 3 — эфирная; 4 — хлороформенная; 5 — ацетоновая; 6 — этилацетатная; 7 — ацетонитрильная; 8 — выделенная пропанолом-2; 9 — выделенная пропанолом-1 (аморфная); 10 — этанольная; 11 — уксуснокислотная; 19 — выделенная пропанолом-1 (жидкая).

циям вполне правомочно при условии достаточной летучести образца.

Исследование их с использованием метода СИП (табл. 2) показало, что в составе пиролизатов гексановой и этилацетатной фракций отсутствует группа алкилпирролов, пиридинов и аминобензолов. Кроме того, поскольку в этих фракциях нет азота [1], в их пиролизатах би- и полициклические соединения представлены только кислородсодержащими соединениями. Для пиролизатов других фракций характерно наличие одних и тех же типов соединений, но по содержанию последних они довольно значительно отличаются друг от друга.

Полученные данные сходны с результатами анализа группового состава пироли-

затов фульвокислот, гуминовых и гиматомелановых кислот [2, 3, 7].

Основываясь на исследованиях различных фракций органического вещества почвы методом пиролитической масс-спектрометрии [2, 3, 7, 8] и собственных данных, можно представить строение органического вещества почвы следующим образом. В основе его структуры лежат «структурные единицы», представляющие собой моно-, би- и полициклические (в основном трициклические) фрагменты, имеющие в своем составе 5- и 6-членные циклы. Кроме того, в состав 5- и 6-членных циклов могут входить в качестве гетероатомов азот, кислород и, возможно, сера. В качестве заместителей циклические системы могут иметь

различные функциональные группы и углеводородные радикалы.

Комбинация таких структурных единиц может быть весьма различной, что и отражается в разном структурно-групповом составе пиролизатов исследуемых фракций.

«Структурные единицы» связываются между собой посредством, вероятно, кислород- и азотсодержащих функциональных групп, иногда за счет одного гетероатома (например, кислорода) и углеводородных цепочек, замещенных кислород- и азотсодержащими радикалами в различной степени. Совокупность структурных фрагментов, связывающих «структурные единицы» в молекулы органического вещества почвы, можно отнести к так называемым лабильным «мостиковым» системам. При пиролизе эти «мостиковые» системы разрушаются с образованием в основном продуктов алифатической природы, количество которых для разных фракций, как видно из табл. 2, неодинаково. Кроме того, качественный состав алифатических продуктов у разных фракций также неодинаков, что подтверждается и ИК-спектрами [1].

Во фракции I «мостиковые» системы представлены, по-видимому, в основном длинными углеводородными цепочками, поскольку в ее ИК-спектре имеются полосы поглощения: 2880, 2940, 2970 см^{-1} — CH_2 , CH_3 групп; 720, 750 см^{-1} — $(\text{CH}_2)_n$ при $n \geq 4$, причем у всех этих полос интенсивность сильная. В ИК-спектрах остальных фракций данные полосы выражены гораздо слабее, а в спектрах фракций начиная с 8-й полосы поглощения при 720 и 750 см^{-1} отсутствуют. Последнее, вероятно, объясняется тем, что углеводородные цепочки в этих фракциях замещены функциональными группами или имеют небольшую длину ($n < 4$). Важно отметить, что если в ИК-спектре фракции I есть только одна полоса поглощения сильной интенсивности при 1735 см^{-1} , определяющая наличие $\text{C}=\text{O}$ групп, то у остальных фракций в ряду с полосой в области 1715—1740 см^{-1} появляются полосы поглощения в области

1660—1680 см^{-1} , которые также определяют наличие $\text{C}=\text{O}$ групп, но иной природы. Кроме того, в спектрах фракций 5 и 7, содержащих много азота [1], есть полоса поглощения в области 1630—1640 см^{-1} , обусловленная наличием $\text{C}=\text{O}$ групп в амидах. Таким образом, во фракциях от 1-й к 11-й возрастает количество функциональных групп различной природы, являющихся заместителями в «мостиковых» системах. В результате этого полярность фракций органического вещества возрастает, что согласуется и с ростом полярности растворителей, примененных нами при фракционировании.

Заключение

Исследование группового состава пиролизатов полученных фракций показало, что предложенный метод фракционирования позволяет получать фракции, различающиеся по структурно-групповому составу. Однако указанное различие проявляется при полуквантитативной оценке аналитических групп, состав же фрагментов, слагающих органическое вещество почвы, в общем одинаков; исключение составляют азотсодержащие фрагменты, присутствующие не во всех фракциях.

Изученные фракции характеризуются преобладанием алифатических кислородсодержащих структур, причем к этим структурам должны быть отнесены длинноцепочечные алкилбензолные структуры.

Следует особо отметить, что содержание полициклических кислород- и азотсодержащих фрагментов невелико.

Фрагментный состав анализируемых нами фракций органического вещества и состав пиролизатов фульвокислот, гуминовых и гиматомелановых кислот близки.

Достоверность результатов анализа структурно-группового состава пиролизатов методом ступенчато-изотермического пиролиза подтверждена анализом двух изученных фракций методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коротков М. Г., Фролов В. П. Исследование состава фракций органического вещества чернозема типичного. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 4, с. 67—72. — 2. Крымский Я. Я., Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А. Масс-спектральное изучение динамики пиролиза фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 3, с. 209—214. — 3. Назарова Т. В., Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Черников В. А. Методика исследования гуминовых кислот методом пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1978, вып. 6, с. 176—189. — 4. Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А. Применение атомно-ионной эмиссии для масс-спектрометрического анализа фторполимеров. — Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 649—652. — 5. Танцырев Г. Д., Поголоцкая М. И. Вторично-эмиссионные масс-спектры некоторых

полимеров. — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, № 4, с. 380—383. — 6. Танцырев Г. Д., Поголоцкая М. И., Клейменов Н. А. Определение методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии взаимной ориентации мономерных звеньев в макромолекулах фторсодержащих сополимеров. — Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19А, № 9, с. 2057—2065. — 7. Томащук А. Ю. Исследование спирто- и водорастворимых фракций гуминовых кислот различных подтипов черноземов методом пиролитической масс-спектрометрии. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 5, с. 90—96. — 8. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Черников В. А., Крымский Я. Я. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. — Изв. ТСХА, 1976, вып. 6, с. 193—208. — 9. Benninghoven A., D. Jasper, Sichterman W. — Appl. Phys.,

1976. vol. 11, p. 35.—10. Benninghoven A.—Surface Sci., 1973, vol. 35, p. 427.—11. Benninghoven A.—Surface Sci., 1975, vol. 53, p. 596.—12. Dillon A. F. e. a.—In: Advances in Mass Spectrometry, vol. 4/Ed. by E. Kendrick, L., Bartholomew Press, 1968, p. 477.

Статья поступила 9 июля 1982 г.

SUMMARY

By the method of pyrolytic mass-spectrometry 12 fractions of organic matter of typical chernozem were investigated. The analysis of group composition of pyrolysates of the fractions showed that they mainly consist of aliphatic compounds and of compounds of furane, benzofurane and alkylfurane type. The content of polycyclic fragments containing O and N is not high.