

УДК 631.417.2:543.51

**ПРИМЕНЕНИЕ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОБРАБОТКИ  
ДАННЫХ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ  
ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ**

**Е. С. БРОДСКИЙ, М. Л. ЛУКАШЕНКО, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ**  
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Факторный анализ применен для обработки массива масс-спектров продуктов пиролиза гуминовых кислот и фульвокислот почв, зарегистрированных в процессе линейного программирования температуры. Этим методом сложные масс-спектры продуктов пиролиза разделены на спектры нескольких более простых компонентов, образующихся в результате деструкции определенных структурных фрагментов гумусовых кислот, разлагающихся в разных температурных интервалах.

Методы термического анализа нашли широкое применение для оценки структуры гумусовых кислот почв [3, 4]. Эффективность этих методов значительно увеличивается, когда они дополняются анализом состава газообразных продуктов деструкции с помощью газовой хроматографии или масс-спектрометрии [5].

Масс-спектрометрия — наиболее перспективный метод анализа смесей сложного состава, однако масс-спектры продуктов деструкции гумусовых кислот настолько сложны из-за взаимных наложений большого числа компонентов, что разделение их на более простые составляющие не всегда удается. Способ разделения масс-спектров смесей на отдельные компоненты по характеру изменения интенсивностей их характеристических пиков в зависимости от времени или температуры пиролиза [1] трудно использовать в случае наложения спектров многих компонентов.

В последнее время при масс-спектрометрическом анализе сложных природных объектов успешно применяют многомерные методы обработки больших массивов информации, одним из которых является факторный анализ [6]. Он позволяет заменить большое количество признаков, используемых для описания объектов, несколькими обобщенными характеристиками — факторами, описывающими более общие скрытые свойства объектов.

Факторный анализ был применен нами для обработки масс-спектров, полученных при пиролизе гуминовых кислот (ГК.) и фульвокислот (ФК), выделенных из черноземной почвы, взятой в трех вариантах опы-

та: I — контроль, II — внесение органических удобрений, III — внесение минеральных удобрений. Характер образцов и условия получения масс-спектров описаны в [2]. Массив масс-спектров включал 136 спектров для 6 образцов (трех ГК и трех ФК), содержащих по 152 пика в диапазоне от 12 до 200 а.е.м. Из массива были исключены пики ионов  $m/z$  16, 17, 18 и 44, которые оказались зашкаленными в некоторых спектрах. С целью устранения влияния различий в чувствительности прибора и массе пробы в разных опытах масс-спектры каждого из образцов нормировали делением на значение соответствующего интегрального полного ионного тока. Для всего массива масс-спектров находили корреляционную матрицу относительно начала координат, для которой определяли собственные значения и собственные векторы. Такой вид исходных данных выбран в предположении, что значение ошибки пропорционально измеряемой величине, т. е. интенсивности пика; в этом случае использование ковариационной матрицы может помешать выявлению факторов, вклад которых сравним со значением ошибки других факторов, имеющих большее абсолютное значение.

При определении числа факторов использовали критерий Кайзера, согласно которому следует оставлять только те факторы, у которых собственные значения больше средней величины всех собственных значений [6], и отбрасывать остальные факторы, считая их обусловленными ошибкой эксперимента. Нами были выделены таким образом 4 фактора с собственными значениями 0,985; 0,041; 0,023 и 0,008. Часть общей дисперсии, описываемая этими факторами, составляет 94,6 %. Резкое различие между первым и последующими собственными значениями показывает, что селективность спектральной картины очень мала и различия между масс-спектрами ГК и ФК невелики. Для выделенных факторов произошло вращение в 4-мерном пространстве методом эквимакс [6]. Часть дисперсии, описываемая каждым из факторов после вращения, имела значения 0,286; 0,262; 0,257 и 0,252, т. е. дисперсия распределилась почти равномерно между всеми четырьмя факторами. При этом все нагрузки для каждого из факторов оказались одного знака. После приведения факторных нагрузок к масштабу реальных масс-спектров для каждого фактора получаем масс-спектр, соответствующий определенной смеси продуктов деструкции, являющейся частью общей смеси. Характер этих факторных масс-спектров позволяет оценить тип продуктов деструкции, соответствующих каждому фактору. Все вычисления проводили на ЭВМ ЕС 1022.

Интерпретацию факторов осуществляли по характеру признаков, т. е. массовых чисел, на которые приходились наибольшие нагрузки факторов, а также по характеру изменения факторных значений в зависимости от температуры пиролиза. Первый фактор Ф1 имеет относительно большие нагрузки на признаки, связанные с алифатическими и алициклическими и углеводородными и кислородсодержащими фрагментами (ионы  $m/z$  31, 59, 73, 74, гомологические ряды ионов с массами 67—137, 68—110, 41—139, 70—140, 43—113 и др.), а также алкилфенолами ( $m/z$  94—122, 107—163). Сравнительно небольшие нагрузки приходятся на признаки, связанные с ароматическими углеводородными фрагментами ( $m/z$  91—119, 92—120). Таким образом, можно условно принять, что Ф1 характеризует главным образом разложение полисахаридных, лигниновых и белковоподобных частей ГК и ФК, для которых специфичны эти ионы.

Второй фактор Ф2 имеет наибольшие нагрузки на признаки, характерные для коротких углеводородных и кислородсодержащих цепей ( $m/z$  31, 58, 74, 27—55, 42—70, 43—71), ароматических углеводородных фрагментов ( $m/z$  37—77, 78—120, 91—119, 128, 141), фенолов ( $m/z$  94, 107, 108), а также нитрилов и серусодержащих структур, образующихся при деструкции белковоподобных фрагментов.

Наибольшие нагрузки третьего фактора Ф3 приходятся на ионы с относительно большими массами ( $m/z$  180—194, 167—195, 169—183, 170, 144—172, 146—160, 175—189, 176, 177—191, 178—192), а также на

ионы с меньшими массами, характерные для алифатических и алициклических соединений ( $m/z$  41—83, 42—82, 43—85, 67—81, 79), ароматических соединений ( $m/z$  77—119, 78—120, 79—135, 94—122, 127—142, 117—145, 115, 149, 152, 165), кислородсодержащих фрагментов ( $m/z$  31, 60, 74), серусодержащих фрагментов ( $m/z$  47, 48, 64). Эти признаки специфичны для разложения лигниновой и белковоподобной частей ГК и ФК.

У четвертого фактора Ф4 наибольшие нагрузки приходятся на признаки, характерные для кислородсодержащих соединений ( $m/z$  31, 58, 59, 60, 61, 73, 74), серусодержащих соединений ( $m/z$  48, 64), нитрилов ( $m/z$  40—66), а также ароматических, алифатических и алициклических соединений, образующихся при отщеплении фрагментов с функциональными группами.

Таким образом, хотя факторы и не соответствуют разложению каких-то определенных структурных фрагментов ГК и ФК, они позволяют сгруппировать процессы деструкции компонентов, дающих близкие спектры продуктов пиролиза, или же процессы, протекающие в одних и тех же температурных интервалах.

Характер изменения факторных значений ГК и ФК для всех четырех факторов в зависимости от температуры пиролиза представлен на рисунке. Факторные значения могут быть как положительными, так и отрицательными, мы будем рассматривать их относительное изменение от наименьшего до наибольшего значения.

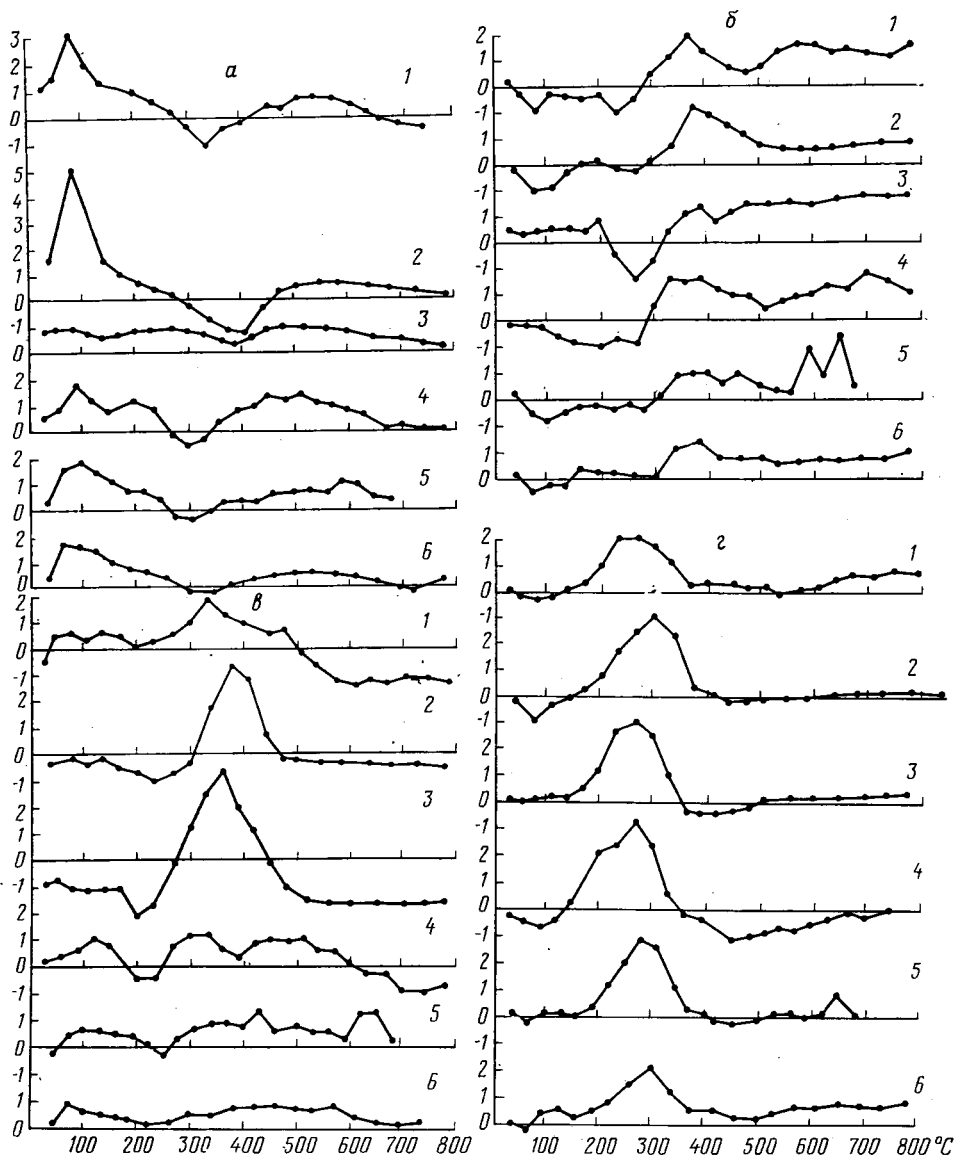
Можно отметить качественное сходство характера изменения значений каждого фактора в зависимости от температуры для всех ГК и ФК, что указывает на общность их структуры. Значения фактора Ф1 имеют 2 пика в начальном интервале температур пиролиза до 250° с максимумами в области 90—100 и 200°, а также один пик со сложной структурой в области высоких температур с максимумом в области 500—600°. Поскольку нагрузки этого фактора приходятся на пики ионов, специфичных практически для всех структурных компонентов ГК и ФК, пик факторных значений в области низких температур характеризует так называемую «рыхлость» структуры, т. е. наличие относительно слабосвязанных фрагментов. Эти фрагменты содержат разнообразные структурные компоненты — полисахаридные, лигниновые, белковоподобные и др. — и имеют молекулярные массы, достигающие наибольших значений, зарегистрированных в данных опытах. На область высоких температур приходятся основные этапы разложения более сильно связанных структурных фрагментов.

Значения фактора Ф2 имеют небольшой широкий пик с максимумом при 200° и резко увеличиваются при температурах выше 300°, достигая максимума при 350—400°.

Значения Ф3 имеют небольшой максимум в области начальных температур пиролиза (100—200°) и большой пик или серию пиков в области более высоких температур. В случае ФК этот пик в области высоких температур имеет сложную структуру, что свидетельствует о значительном разнообразии протекающих процессов деструкции.

Значения фактора Ф4 образуют четкий пик в области температур 200—400° с максимумом при 250—300°. Некоторый рост значений этого фактора в области высоких температур, по-видимому, связан с отщеплением более сильно связанных функциональных групп (фенольных гидроксилы, эфирных групп и др.).

Таким образом, изменение значений факторов хорошо соответствует трем наблюдаемым этапам пиролиза ГК и ФК: начальный участок (до 200—300°), основной этап пиролиза (250—500°) и высокотемпературный участок (выше 500°). Первый этап характеризуется отщеплением некоторой части относительно больших фрагментов и частичным разрушением полисахаридно-лигниновой структуры. На втором этапе происходят основные процессы отщепления относительно больших фрагментов (тоже содержащих полисахаридно-лигниновые структуры), основной распад белковоподобных структур и отщепление функциональ-



Изменение факторных значений Ф1 (а), Ф2 (б), Ф3 (в) и Ф4 (г) в зависимости от температуры пиролиза.

1 — ГК-1; 2 — ГК-2; 3 — ГК-3; 4 — ФК-1; 5 — ФК-2; 6 — ФК-3.

ных групп. Третий этап характеризуется также общим разрушением лигнино-полисахаридной структуры и, по-видимому, разрушением некоторой части образовавшихся вторичных структур, характеризующихся ароматическими фрагментами.

«Факторные» масс-термограммы показывают наличие значительных количественных различий между ГК и ФК, выделенных из разных почв. ГК-2, выделенные из почвы, удобрявшейся навозом, отличаются от ГК-1, выделенных из контрольного образца почвы, более интенсивным выделением продуктов разложения лигниновых и полисахаридных структур на первом этапе пиролиза, уменьшением выделения ароматических фрагментов при более высоких температурах (выше 500°) и более узким температурным интервалом отщепления относительно больших фрагментов. ГК-3, выделенные из почвы, удобрявшейся минеральными удобрениями, характеризуются пониженной интенсивностью выделения продуктов разложения на первом этапе пиролиза и более интен-

сивным отщеплением больших фрагментов на основном его этапе (300—450°).

Для ФК внесение удобрений приводит к некоторому понижению интенсивности выделения ароматических и кислородсодержащих продуктов при температуре пиролиза выше 300° и некоторому изменению характера выделения белковых и лигниноподобных структур. Характер выделения низкомолекулярных продуктов, образующихся при отщеплении функциональных групп, также меняется в зависимости от вида удобрений: и для ГК и для ФК в вариантах с удобрениями по сравнению с контролем соответствующий пик на термограмме смещается в сторону более высоких температур.

Таким образом, факторный анализ позволяет выделить отдельные процессы деструкции, если они вызывают изменение масс-спектров продуктов в процессе пиролиза. Учитывается вся масс-спектральная информация и все корреляции между отдельными масс-спектральными признаками. Этот метод объективный, так как выделение факторов определяется только характером исходной информации. Применение данного метода для обработки масс-спектров продуктов пиролиза таких сложных объектов, как гуминовые кислоты и фульвокислоты почв, позволяет определить основные процессы деструкции и различия в их протекании, вызванные изменением структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калинин Г. А. и др. Об идентификации продуктов деструкции высокомолекулярных соединений с помощью масс-спектрометрии. — *Высокомолекулярные соединения*, 1977, т. 19, № 7, 1646—1648. — 2. Бродский Е. С., Шевцова Л. К., Лукашенко И. М. и др. Исследование изменений структуры гуминовых кислот и фульвокислот черноземной почвы методом пиролитической масс-спектрометрии при внесении удобрений. — *Изв. ТСХА*, 1985, вып. 4, с. 78—84. — 3. Физико-химические методы исследования почв/Под ред. Н. Г. Зырина и Д. С. Орлова. М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 311—328. — 4. Хмельницкий Р. А. Современные методы исследования агрономических объектов. — М.: Высшая школа, 1981, с. 3—34. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1980. — 6. Malinowski E., Hovey D. G. — *Factor analysis in chemistry*. Wiley — Int., N. Y., 1980.

*Статья поступила 8 июля 1985 г.*

#### SUMMARY

In the investigation, a factor analysis is applied in order to process mass-spectra of soil humic and fulvic acid pyrolysis products in soils, which were registered in the process of temperature linear programming. By this technique, complex mass-spectra of pyrolysis products are divided into spectra of simpler components due to destruction of some structural fragments of humic acids; these components are destroyed at different temperature ranges.