

УДК 543:631.417.2

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Т. В. НАЗАРОВА, И. М. ЛУКАШЕНКО, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, В. А. ЧЕРНИКОВ  
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Исследованию природы и строения гумусовых кислот посвящено огромное число работ как в СССР, так и за рубежом. И тем не менее еще не установилось единой точки зрения на химическое строение гуминовых, фульвокислот и т. п., а также на взаимосвязь между ними.

Сложная природа этих биополимеров (гетерогенность химического состава «структурных единиц» с гетерогенными типами связей между ними и полидисперсное распределение по молекулярным массам) заставляет исследователей прибегнуть к двум основным методологическим приемам, используемым при изучении различных сложных природных объектов: во-первых, предварительное фракционирование, во-вторых, деструктивное расщепление. Применяется фракционирование по молекулярным массам, по растворимости в органических и неорганических растворителях, по подвижности в электрическом поле и т. д. Основная его цель — упрощение состава фракций. Комплексное исследование всех этих относительно простых фракций должно привести к получению информации об объекте в целом. Этот путь весьма кропотлив и трудоемок.

Деструктивное расщепление проводится как классическими химическими методами (например, окисление и восстановление), так и при помощи термического воздействия. Идентификация получаемых продуктов деструкции различными методами физико-химического анализа служит основой для выводов об объекте. Главное преимущество термических методов перед химическими заключается в том, что общий выход продуктов деструкции в результате последовательного термоллиза в большом диапазоне температур обычно выше (60—100% по органическому веществу) выхода продуктов химической деструкции гумусовых соединений (30—60%). В этом плане термические методы более представительны, чем химические.

В настоящее время широко используются различные модификации термогравиметрического анализа, общий принцип которых — получение дифференциальных кривых потери массы как функции температуры. Эти кривые дают возможность проследить динамику выделения летучих продуктов пиролиза. В основе интерпретации данных термического анализа лежит гипотеза, что динамика выделения летучих продуктов определяется факторами, зависящими от природы и строения гумусовых соединений.

Дополнение термических методов исследования методами непосредственного анализа выделяющихся продуктов деструкции расширяет возможности термогравиметрии, поскольку приводит к повышению достоверности интерпретации процессов, протекающих при термической деструкции. Перспективность использования здесь пиролитической

масс-спектрометрии не вызывает сомнения: пиролиз проводится в вакууме ( $10^{-4}$  мм) в интервале температур 20—600°C, при этом снимается роль окислительных процессов; принудительное удаление летучих продуктов деструкции сводит к минимуму вторичные реакции, чему способствует также и малая навеска исследуемого препарата (0,3—0,5 мг). Наконец, масс-спектральный анализ продуктов деструкции можно проводить оперативно, в любой точке температурной разветвки, поскольку пиролитическая ячейка непосредственно присоединена к камере ионизации масс-спектрометра [8]. Таким образом, метод пиролитической масс-спектрометрии позволяет одновременно осуществлять и термографический, и масс-спектральный анализы продуктов, выделяющихся при пиролизе гумусовых соединений. Определение качественного состава пиролизатов как функции температуры пиролиза позволит проследить динамику не только суммарного газовойделения, но и отдельных продуктов пиролиза. Это имеет существенное значение для расшифровки процессов, происходящих при термоллизе, и для выявления закономерностей термораспада как функции генезиса гумусовых соединений.

Комплексный метод термического анализа на основе пиролитической масс-спектрометрии (ПМС) был разработан [4, 6, 8, 19] и успешно апробирован на серии синтетических высокомолекулярных соединений, образующих при линейно-программированном подъеме температуры пиролиза поликомпонентные смеси продуктов. При попытке применить подобный метод для исследования термического поведения в вакууме гумусовых соединений выяснилось, что при условии сохранения основных принципов ПМС для регулярных кислородсодержащих ВМС возникает необходимость в создании принципиально новой схемы качественного анализа пиролизатов гумусовых соединений.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование возможности проведения качественного анализа такой поликомпонентной системы, как пиролизат гумусовых соединений, с приближенной оценкой относительного количества идентифицированных компонентов.

Постановка задачи в общем виде заключается в идентификации химических соединений по термо-масс-спектральным данным. В качестве таких характеристик в пиролитической масс-спектрометрии могут

быть использованы массовые числа ионов  $\sum (m/e)_i$ ; интенсивности  $i$ -го иона  $\sum I_i$  и температурная зависимость интенсивности  $i$ -го иона во всем

рассматриваемом температурном интервале  $\int_{i_0}^i I_i dt$ . Тогда задача может

быть сформулирована следующим образом: необходимо найти достоверную степень соответствия между термо-масс-спектральными характеристиками и набором структурных признаков, характерных для каждого  $i$ -го химического соединения:

$$\left\{ \sum (m/e)_i; \sum I_i; \sum \left( \int_{i_0}^i I_i dt \right) \right\} \equiv \sum M_i, \quad (1)$$

где  $M_i$  — некоторая обобщенная запись  $i$ -го химического соединения. В  $M_i$  должны быть включены все элементы, образующие  $i$ -тое соединение; признаки, характеризующие структуру самой молекулы, и т. д.

Решение этой задачи в общем виде (целесообразно использовать ЭВМ) будет поливариантным: достоверность анализа  $i$ -го соединения определяется различием масс-спектров компонентов, т. е. находится в обратной зависимости от сложности смеси. Что касается гумусовых соединений, то здесь следует стремиться к доведению схемы фракционирования гумусовых соединений до такого совершенства, чтобы иметь

возможность на конечных стадиях получать моно-, би- или трикомпонентные смеси, однако в настоящее время это мало реально.

При решении задачи с использованием термодеструкции объекта уровень достоверности анализа будет определяться сложностью конкретного пиролизата. В таком случае анализ может быть доведен до уровня обобщенного структурно-группового состава, т. е. ответ получится не в виде конкретного химического соединения, а в виде матрицы:

$$\sum^m (m/e)_m; \sum^m I_m; \int_{t_0}^t I_m dt \equiv \sum^m M_m, \quad (2)$$

$$\sum^n (m/e)_n; \sum^n I_n; \int_{t_0}^{t_1} I_n dt \equiv \sum^n M_n,$$

где  $M_m, M_n$  — группы химических соединений, объединенные по некоторым типовым признакам, специфическим для данной группы.

Применение подхода, который наиболее эффективен при решении сложных задач, помогает сократить число вариантов поиска решений. Достигается это прежде всего тем, что поиск реализуется не путем исследования всех возможных вариантов решений, а лишь выборочных вариантов, которые на основании определенных, задаваемых критериев предполагаются наиболее целесообразными. Другими словами, поливариантность решений может быть значительно снижена за счет использования в качестве граничных условий априорной суммы знаний об исследуемых объектах.

Для пиролитической масс-спектрометрии гумусовых соединений (частный случай общей задачи) могут быть использованы следующие граничные условия. Во-первых, общеизвестно, что в состав гумусовых кислот входят в основном С, Н, N, O, S и Р и некоторые металлы. Поскольку содержание S и Р в препаратах гумусовых соединений, прошедших тщательную очистку, крайне незначительно, а металлы, как правило, рассматриваются в качестве микрокомпонентов [13], запись  $M_i$  будет включать четыре основных элемента —  $M_i^{C, H, N, O}$ . Во-вторых, используя принятые в настоящее время гипотезы строения гумусовых соединений, согласно которым в основе последних лежат поликарбариленовые карбоксилсодержащие полимеры (с доминантной СООН-групп), можно ограничить круг вероятных структур  $\sum^i M_i$ .

В связи с этим при сохранении общих принципов ПМС синтетических  $\Sigma$  (С, Н, O)-полимеров новая схема качественного анализа пиролизатов гумусовых соединений должна учитывать взаимное наложение трех рядов  $\Sigma$  (С, Н)-,  $\Sigma$  (С, Н, N)- и  $\Sigma$  (С, Н, O)-соединений и вычленять информацию, релевантную каждому ряду.

В таком случае возникает необходимость в разработке специальной записи молекулярной формулы  $M_i^{C, H, N, O}$ , которая должна расчленяться на фрагменты: углеводородный С, Н, кислородсодержащий O и азотсодержащий N, отражающие структуру самой молекулы и отношение ее к определенному классу соединений, специфику функционального замещения, число гетероатомов, гомологичность. Кроме того, указанная формула должна иметь связь с аналитическими характеристиками масс-спектров. Для этого нужно разработать единую форму представления как масс-спектров, так и способа кодировки соединений, отражающую набор формализованных связей спектра с обобщенной формулой.

Разработка методики анализа, предусматривающей качественное определение групп  $\Sigma$  (С, Н)-,  $\Sigma$  (С, Н, N)- и  $\Sigma$  (С, Н, O)-соединений

при их совместном присутствии, включала в себя рассмотрение следующих узловых моментов.

1. Используя литературные данные химии гумуса, оценить достоверность отбора  $\Sigma(C, H, N, O)$ -соединений для включения их в аналитическую схему.

2. На основании литературных масс-спектральных данных об индивидуальных  $\Sigma(C, H, N, O)$ -соединениях осуществить выбор характеристических пиков для разных типов соединений.

3. Для соединений трех рядов осуществить выбор аналитических ионов, т. е. ионов, которые релевантны ожидаемым в пиролизатах типам соединений как для каждого ряда, так и внутри ряда. Следующий этап данной задачи — объединение аналитических ионов в аналитические группы, поскольку такая сложная смесь, как пиролизат гумусовых соединений, из-за значительного числа взаимного наложения масс-спектральных пиков может исследоваться в рамках группового состава.

4. Идентификация состава пиролизатов по аналитическим группам и динамики выделения идентифицированных фрагментов.

Что касается выбора типов соединений по химии гумуса, то составление картотеки для  $\Sigma(C, H)$ - и  $\Sigma(C, H, O)$ -соединений было проведено ранее [17—19]. В данной работе кратко обсуждаются направления отбора  $\Sigma(C, H, N)$ - и  $\Sigma(C, H, N, O)$ -соединений.

В гуминовых кислотах количество азота в среднем составляет 3—5 мас. %. По общепринятым представлениям, около 50—60% этого количества азота приходится на «негидролизуемый азот», входящий в состав «полициклической структуры» гумусовых кислот. Основные идентифицированные структуры в негидролизованном остатке — пиррол, индол, скатол, пиридин, хинолин, карбазол, акридин, бензакридин, феназин, пиридин- и пиримидинкарбонные кислоты [14, 22, 30]. В «гидролизуемой части» гумусовых препаратов идентифицированы в основном моно- и диаминокислоты, амиды; нитросоединения не обнаружены [20, 21, 24, 26—29]. На основании этих ориентировочных данных в картотеку по  $C, H, N, O$ -соединениям были включены гомологические ряды азот- и азоткислородсодержащих гетероциклических соединений (с  $OH$ -,  $COOH$ - и  $NH_2$ -группами) и аминопроизводные алифатического и ароматических рядов (с  $OH$ - и  $COOH$ -группами).

Дальнейшее совместное решение основных задач, приводящее к созданию методики качественного анализа, возможно только с применением формальной логики. Это определяется и общей постановкой задачи и необходимостью формализации в записи брутто-формулы  $\Sigma(C, H, N)$ - и  $\Sigma(C, H, N, O)$ -соединений, используемых в качестве единого ключа между большими массивами, неминуемо образующимися при обработке литературных данных, при суммировании диагностических признаков определенных типов соединений и представлении термо-масс-спектров пиролизатов.

Одним из способов кодировки соединений, применяемых в масс-спектрометрии, является карта массовых чисел, хорошо зарекомендовавшая себя при анализе смесей высокомолекулярных углеводородов [3]. Эта карта представляет собой двумерную классификационную схему типов молекул углеводородов, основанием деления в которой служит различное соотношение углеродных и водородных атомов в молекуле. Карта применяется при обработке масс-спектральной информации  $\Sigma(m/e)_i - \Sigma I_i$  для соединений молекулярной формулы  $C_n H_{2n+z}$ , где  $z$  — коэффициент водородной недостаточности, равный +2 для парафинов и изменяющийся на две единицы для каждого нафтенового кольца и каждой двойной связи в молекуле. Карта позволяет устанавливать распределение углеводородов каждого типа по молекулярным массам, т. е. определять величину  $n$  в формуле  $C_n H_{2n+z}$ . Другими словами, перемещение в каждом горизонтальном ряду слева направо

соответствует возрастанию насыщенности при фиксированном числе углеродных атомов  $n$ . Перемещение вдоль столбца сверху вниз отвечает гомологическому ряду с фиксированной степенью ненасыщенности  $z$ . Простота и удобство подобной записи спектра с автоматическим нахождением брутто-формулы любого C, H-иона побудили нас, во-первых, использовать «принцип водородной недостаточности» для записи молекулярных формул  $\Sigma(C, H, N, O)$ -соединений, во-вторых, расширить возможности данной карты для записи и расшифровки информации, получаемой при пиролизе гумусовых соединений, т. е. соединений, в состав которых, кроме C и H, входят N и O.

C, H-карта может быть использована для наших целей при условии расчленения обобщенной формулы на C, H-часть, сохраняющую свои координаты по C, H-карте, и O- и N-фрагменты, которые в состоянии обеспечить определенный сдвиг для каждого из гетероатомов, так как в противном случае разделение по типам соединений не будет совпадать с распределением их по столбцам и строкам карты, что, в свою очередь, делает невозможным расшифровку термо-масс-спектров пиролизатов гумусовых соединений.

Решение этой частной задачи показало [11], что дифференциация  $M_i^{C, H, N, O}$  на фрагменты возможна при выполнении условия изобарности групп  $CH_2 + H = NH$  и  $CH_2 + 2H = O$ . Принцип взаимозамещения этих групп определяет специфические закономерности типов структур на карте массовых чисел. Соединения, содержащие различное число функциональных групп, располагаются диагонально, а гетероциклические — построчно при  $C_n H_{2n+z} = const$ .

При выборе аналитических ионов для типов  $\Sigma(C, H, N, O)$ -соединений руководствовались следующими соображениями: выбрать основные направления распада соединений по классам; оценить правомочность использования молекулярных и псевдомолекулярных ионов для характеристики формально выделенных групп. При невозможности использования этих ионов выбрать основные направления образования наиболее характерных осколочных ионов, которые будут специфическими для отдельных классов. С этой целью были рассмотрены масс-спектры индивидуальных азот- и азоткислородсодержащих соединений. Для  $\Sigma(C, H, O)$ -соединений подобная работа была проведена ранее [17, 18].

На следующем этапе проводили расчленение массива формализованных структур  $\Sigma(C, H, N, O)$ -соединений на аналитические группы по тождественности структурной характеристики  $C_n H_{2n+z}$ , с одной стороны, и по изобарности выбранных аналитических ионов, с другой. Для  $\Sigma(C, H, O)$ -ряда подобное распределение было осуществлено ранее [17, 18], при этом было выделено 10 аналитических групп, включая  $H_2O$  и  $CO_2$ .

Для C, H, O-ряда в результате указанного распределения получены 6 аналитических групп. В табл. 1 представлены наиболее вероятные типы структуры, входящие в состав каждой группы. Незначительное количество взаимоперекрывающихся областей аналитических пиков при перенесении аналитических групп для  $\Sigma(C, H, O)$ - и  $\Sigma(C, H, N)$ -соединений на суперпозиционную C, H, N, O-карту указывает на принципиальную возможность отдельного определения структурно-группового состава  $\Sigma(C, H, O)$ - и  $\Sigma(C, H, N)$ -соединений в сложных смесях. При изучении качественного состава пиролизатов гумусовых соединений использование данной карты определяется в первую очередь данными элементного анализа исследуемых объектов (выбор в качестве рабочих карт C, H, O-, C, H, N- или C, H, N, O).

В зависимости от насыщенности термо-масс-спектров пиролизатов при анализе применяются различные модификации общего методического подхода. При увеличении информационной нагрузки спектров

аналитические группы могут быть расширены за счет дополнительного пересечения аналитических ионов. При повышении однородности исследуемых гумусовых препаратов, что увеличивает селективность термо-масс-спектров, методика предусматривает использование схемы идентификации по характеристическим ионам отдельных компонентов в пиролизате.

### Экспериментальные условия получения термо-масс-спектров

Анализируемый образец в количестве 0,3—0,5 мг в тонкостенном стеклянном капилляре помещали в металлическую пиролитическую ячейку, непосредственно присоединенную к ионному источнику модернизированного масс-спектрометра МХ-1303 и снабженную обогревающим устройством. Пиролиз проводили в условиях линейно-программированного нагрева в области температур 25—600°C со скоростью 10° в 1 мин. В течение пиролиза каждые 1,5—2 мин снимался полный масс-спектр в диапазоне 12—400 массовых чисел. При этом интенсивность пиков в масс-спектре, соответствующая определенным продуктам деградации, в каждый момент времени пропорциональна скорости выделения этих продуктов, а полный ионный ток — скорости суммарного выделения продуктов пиролиза. В результате каждого эксперимента получалось по 20—25 спектров.

### Обработка термо-масс-спектральных данных

В карты массовых чисел вносятся значения интенсивностей ионов, полученные из масс-спектра при каждой фиксированной температуре. Число заполняемых карт определяется числом снятых масс-спектров. На каждой карте подсчитывается сумма интенсивностей всех ионов; по этим значениям полного ионного тока строятся масс-термограммы  $\Sigma_{\text{общ}} - T^{\circ}\text{C}$ . По этим термограммам можно оценивать динамику суммарного выделения продуктов пиролиза.

Затем рассчитываются и строятся графически термограммы наиболее представительных «газообразных» ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и масс-термограммы суммарного выделения «жидких» продуктов пиролиза  $\Sigma^{\text{ж}}$ . Вполне понятно, что термины «жидкие» и «газообразные» продукты пиролиза в данном случае обладают некоторой условностью. Масс-термограммы жидких продуктов получали вычитанием из суммарного полного тока при каждой температуре сумм ионных токов, отвечающих указанным выше газам.

Т а б л и ц а 1

Состав аналитических групп C, H, N-соединений

№ групп	Бруто-формула	Массовые числа
I	$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}[\text{NH}]_x$ $x=1\div 4$	67, 68, 69, 70, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 111, 112, 113, 114
II	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}[\text{NH}]_x$ $x=1\div 3$	79, 80, 81, 93, 94, 95, 96, 97, 109, 110, 123, 124, 125
III	$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}[\text{NH}]_x$ $x=1\div 3$	117, 118, 131, 132, 133, 134, 161, 162
IV	$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}[\text{NH}]_x$ $x=1\div 3$	129, 130, 143, 144, 145, 173, 174
V	$\text{C}_n\text{H}_{2n-16}[\text{NH}]_x$ $x=1\div 2$	167, 168, 179, 180, 181, 182, 183, 193, 194, 195, 211, 212, 223, 224
VI	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}[\text{NH}]_x$ $\text{C}_n\text{H}_{2n}[\text{NH}]_x$ $x=1\div 3$	29, 30, 44, 56, 57, 58, 71, 72, 85

Расшифровка состава жидких продуктов проводится в рамках группового анализа согласно разработанной методике. Сначала идет проверка применимости уже предложенных аналитических групп. Для этого строятся масс-термограммы как для всей аналитической группы, так и для отдельных составляющих аналитических ионов. При удовлетворительной симбатности кривых аналитическая группа считается приемлемой для использования. В случае появления «аномальных» ионов (нарушение симбатности) проверяется их возможная принадлежность к другой аналитической группе, в том числе и не вошедшей еще в общую аналитическую схему. В этом случае приходится обращаться к масс-спектральной картотеке ионов и соединений. Для всех полученных групп строятся масс-термограммы.

Получившийся расчет содержания газообразных, жидких продуктов и идентифицированных групп в пиролизате проводится интегрированием площадей на построенных масс-термограммах и отношением этих интегралов к полному ионному току или к сумме жидких продуктов. Необходимо отметить, что все расчеты ведутся только по отношению к сумме продуктов деструкции, а не к навеске самого препарата.

Для удобства сравнения данных, получаемых на сериях препаратов, вводится внутренний стандарт: после построения масс-термограмм  $\Sigma^{\text{общ}}$  серии объектов любая кривая берется за эталон, а остальные кривые умножаются на соответствующие коэффициенты с тем, чтобы выравнивать их по максимальному значению полного ионного тока  $\Sigma^{\text{общ}}$  эталона.

#### Исследование термодеструкции гуминовых кислот методом пиролитической масс-спектрометрии

Применение разработанной методики качественного анализа пиролизатов гуминовых кислот (ГК) было проведено на серии их препаратов из различных подтипов чернозема, являющихся объектом комплексного физико-химического исследования.

В настоящей работе приведены результаты исследования методом ПМС термодеструкции препаратов ГК, выделенных из одной и той же почвы, но прошедших разные способы очистки. Постановка такой задачи обусловлена наличием зависимости состава и свойств гумусовых кислот от метода и глубины очистки, о чем свидетельствуют и литературные, и наши данные [7, 9, 10, 14, 23, 25].

Для исследования был использован препарат ГК, выделенный из декальцированной навески почвы предельным экстрагированием 0,1 н. NaOH из горизонта  $A_1$  южного некарбонатного чернозема Северного Казахстана. Исходный препарат (ГК-1), характеризующийся высокой зольностью, подвергали очистке двумя методами: 5-кратному переосаждению в системе NaOH—HCl (ГК-2) и 5-кратному переосаждению с последующим электродиализом (ГК-3). Электродиализ проводили с помощью ионообменных, селективных по знаку мембран МК-40 и МА-40. Полное описание методик переосаждения и электродиализа дано в работах [9, 10]. Количественное определение углерода, водорода и азота в препаратах проводили на С, Н, N-анализаторе. Величины зольности (Z) определяли термовесовым анализом по методике Аринушкиной [1], содержание воды (В) рассчитывали по данным дифференциально-термического анализа по методике [12]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Результаты эксперимента. На рис. 1 представлены кривые суммарного выделения продуктов пиролиза трех препаратов ГК. Наличие большого числа перегибов, уступов и четко выраженных пиков на этих масс-термограммах  $\Sigma^{\text{общ}}$  свидетельствует о многостадийности про-

Зольность, содержание воды и С, Н, N, O в препаратах (мас. %)

Препарат	Z	B	C	H	N	O
ГК-1	47,9	10,4	25,2	1,6	1,9	13,0
ГК-2	13,6	3,1	51,1	3,7	3,6	24,9
ГК-3	6,7	9,5	52,2	2,9	3,6	25,3

цесса термодеструкции ГК в вакууме в данном диапазоне температур. На кривых всех препаратов, особенно в случае пиролиза ГК-2, имеют место практически все термореакции: положения максимумов выделения продуктов при определенных термореакциях весьма близки (рис. 1). Однако, несмотря на общность положения максимумов, реакции разных образцов имеют различную интенсивность. Так, максимальная скорость выделения продуктов в случае высокозольной ГК-1 наблюдается при 410°, для очищенной только переосаждением ГК-2 при 390° и для дополнительно диализованной ГК-3 при 290°: уменьшение содержания зольных компонентов в объекте сдвигает положение главного максимума в сторону более низких температур. Таким образом, уже первичная информация, получаемая из рассмотрения только суммарных масс-термограмм, свидетельствует о влиянии предыстории образца на интенсивность термореакций при пиролизе ГК в вакууме.

На рис. 2 представлена динамика выделения жидких продуктов и некоторых газов, полученных в ходе пиролиза. Можно отметить три температурных участка, в которых располагаются основные максимумы выделения рассматриваемых продуктов. На низкотемпературном участке (от 50 до ~120°) наблюдается первый выход жидких продуктов, о чем свидетельствует максимум на масс-термограммах  $\Sigma_{ж}$  для ГК-1 и ГК-2 (рис. 2, а, б). Именно с этими процессами связано появление термореакции А на суммарных кривых (рис. 1). Скорость выделения газообразных продуктов в этом интервале практически не меняется. На среднетемпературном участке (от ~120 до ~290°) происходит резкое возрастание скорости выделения газов при одновременном снижении скорости выделения  $\Sigma_{ж}$ . В результате наложения этих двух процессов возникает термореакция Б (170°, рис. 1), обусловленная увеличением скорости выделения  $\text{CO}_2$ , и термореакция В, характеризующаяся тем, что основной вклад в полный ионный ток дают  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . На третьем участке (от 300 до ~420°) наблюдаются максимумы вторичного выделения  $\Sigma_{ж}$ . Для ГК-1 и ГК-2 они отвечают главному максимуму на суммарной масс-термограмме (термореакция Г на рис. 1).

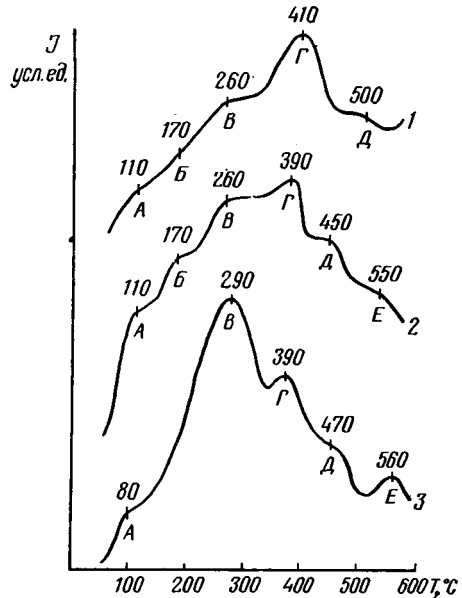


Рис. 1. Кривые суммарного выделения продуктов пиролиза препаратов ГК. 1 — исходный препарат ГК-1; 2 — ГК-2; 3 — ГК-3.



Особого внимания заслуживают масс-термограммы газообразных и жидких продуктов, возникающих в ходе пиролиза электродиализованной ГК-3. В отличие от других препаратов ГК здесь во всем температурном диапазоне в продуктах пиролиза доминируют газы, главным образом  $\text{CO}_2$ , и  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, в).

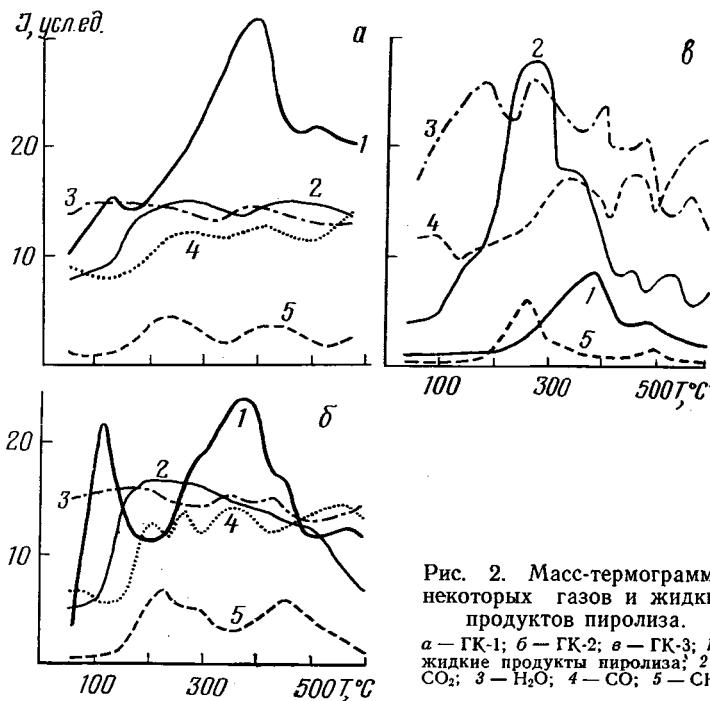


Рис. 2. Масс-термограммы некоторых газов и жидких продуктов пиролиза.  
 а — ГК-1; б — ГК-2; в — ГК-3; 1 — жидкие продукты пиролиза; 2 —  $\text{CO}_2$ ; 3 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4 —  $\text{CO}$ ; 5 —  $\text{CH}_4$ .

Ширина температурных интервалов и амплитуда пика выделения газов также зависят от предыстории образца. При пиролизе исходной ГК-1 выделение  $\text{CO}_2$  после выхода на максимум ( $260^\circ$ ) протекает достаточно монотонно вплоть до  $600^\circ$ . Для переосажденной ГК-2 выделение  $\text{CO}_2$  в основном приходится на интервал  $100\text{—}350^\circ$  с растянутым максимумом при  $185\text{—}260^\circ$ . При дальнейшем повышении температуры скорость выделения плавно уменьшается. Большая селективность выделения  $\text{CO}_2$  наблюдается при пиролизе электродиализованной ГК-3: удельный вес терморекции при  $100\text{—}175^\circ$ , столь характерной для ГК-1 и ГК-2, в данном случае незначителен, но четко фиксируется максимум при  $260^\circ$ , соответствующий главному максимуму на суммарной кривой  $\Sigma^{\text{общ}}$  (реакция В на рис. 1;  $T_{\text{макс}} = 290^\circ$ ). Небольшое расхождение в

Т а б л и ц а 3

Относительный выход жидких  $\Sigma^{\text{ж}}$  и газообразных  $\Sigma^{\text{г}}$  продуктов при пиролизе препаратов ГК (отн. %)

Препарат	$\Sigma^{\text{ж}}$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\Sigma^{\text{г}} / \Sigma^{\text{ж}}$
ГК-1	33,8	3,2	23,0	18,2	21,8	2,0
ГК-2	29,6	5,8	25,0	19,6	20,0	2,4
ГК-3	6,6	2,8	38,8	27,6	24,3	14,1

температурах объясняется возрастанием скорости выделения СО и жидких продуктов при этих температурах, что приводит к увеличению полного тока при 290°.

Во всех случаях выделение  $\text{CH}_4$  протекает симбатно выделению  $\text{CO}_2$ ; максимумы выделения СО сдвинуты относительно максимумов  $\text{CO}_2$  в область более высоких температур. Худшей селективностью характеризуется процесс выделения  $\text{H}_2\text{O}$ .

Наименьший выход жидких продуктов наблюдается при пиролизе электродиализованного образца, наибольший — при пиролизе высокозольного препарата ГК-1 (табл. 3).

Расшифровка состава жидких продуктов в пиролизатах ГК начинается с определения компонентов неароматической ( $\Sigma_{\text{алиф}}$ ) и ароматической ( $\Sigma_{\text{аром}}$ ) природы в пиролизатах. Из сравнения масс-термограмм этих компонентов, представленных на рис. 3, следует, что выделение  $\Sigma_{\text{алиф}}$  протекает в несколько стадий во всем температурном интервале, тогда как выделение  $\Sigma_{\text{аром}}$  в основном наблюдается только в области высоких температур,  $T_{\text{макс}} = 350 \div 390^\circ$ . В продуктах пиролиза явно доминируют неароматические компоненты, на положение максимумов, амплитуду пиков и качественный состав которых сильно влияет метод предварительной очистки препаратов.

Наибольшее различие между препаратами наблюдается в низкотемпературном интервале. Для ГК-2 в составе алифатических компонентов ( $T_{\text{макс}} = 110^\circ$ , пик I) идентифицированы длинноцепочечные углеводородные структуры ( $\text{C}_{16} - \text{C}_{18}$ ) и частично цепочки с включением изопреноидных фрагментов, определение которых было проведено по аналитической группе ионов 43, 113, 183, 253 [15]. Большая интенсивность ионов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$  по сравнению с интенсивностями ионов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ , где  $n = 2 \div 5$ , показывает, что эти углеводородные цепочки относятся к классу парафинов [2]. Наличие ионов  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$  с  $n = 5 \div 8$  ( $m/e$  69, 83, 97, 111) и  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}^+$  с  $n = 8 \div 10$  ( $m/e$  109, 123, 137) свидетельствует о присутствии моно- и бициклических нафтеновых структур [17].

В составе пика I для ГК-1 количество нафтеновых и более коротких углеводородных цепочек значительно меньше. Основной вклад в  $\Sigma_{\text{алиф}}$  дают ионы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ , где  $n = 3 \div 6$ . Что касается ГК-3, то пик I на термограмме жидких продуктов в этом случае отсутствует.

Анализ динамики выделения кислородсодержащих ионов (аналитическая группа 31, 45, 59, 73, 87...) показывает, что основными функциональными группами в  $\Sigma_{\text{алиф}}$  пика I являются ОН- и СООН-группы.

Азотсодержащие соединения в пике I (ГК-1 и ГК-2) представлены главным образом алифатическими аминами (первичные и вторичные) с небольшой примесью гетероциклических N-соединений (пирролы, пирозолы, аминопирролы, пиридины). Гомологи перечисленных типов соединений с алкильными цепями, где  $C > 2-3$ , не обнаружены.

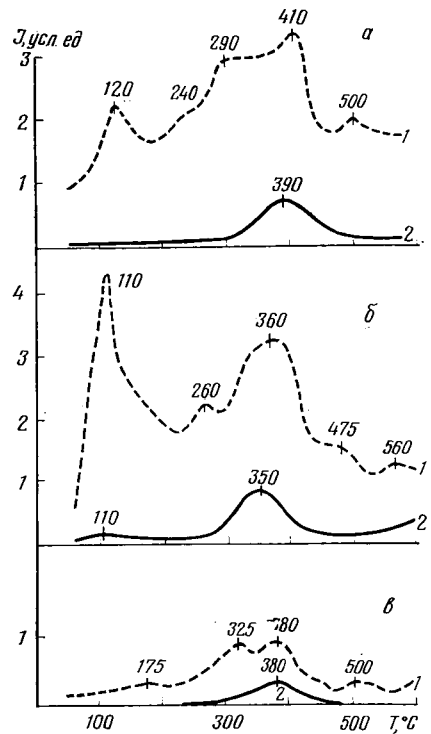


Рис. 3. Масс-термограммы компонентов неароматической (1) и ароматической (2) природы, определяемых в жидких продуктах пиролиза.

а — ГК-1; б — ГК-2; в — ГК-3.

Кроме того, в отличие от ГК-1 и ГК-3 в продуктах пика I для ГК-2 идентифицированы оксибензолы с числом оксигрупп  $n=1\div 4$ , бензол-карбоновые кислоты ( $n=1\div 2$ , где  $n$  — число  $\text{COOH}$ -групп), метокси-бензол-карбоновые кислоты. Группа индолов и карбазолов не обнаружена.

Сопоставление динамики выделения идентифицированных компонентов  $\Sigma_{\text{аром}}$  высокотемпературного пика II по трем образцам (рис. 4) показывает, что и основной процесс термоллиза ГК обусловлен целым

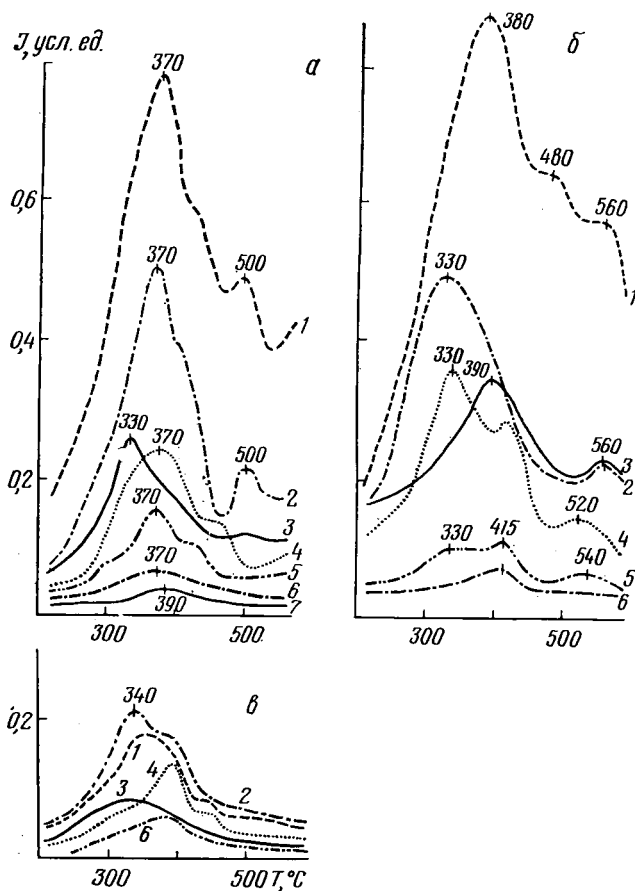


Рис. 4. Динамика выделения некоторых аналитических групп при пиролизе.

$a$  — ГК-1;  $б$  — ГК-2;  $в$  — ГК-3; 1 — пирролы; 2 — пиридины; аминобензолы; 3 — фураны; 4 — оксибензолы; 5 — индолы; 6 — бензолкарбоновые кислоты; 7 — карбазолы.

рядом ступенчатых термореакций, в результате которых наблюдается несколько максимумов выделения одних и тех же групп в интервале  $250\text{--}600^\circ$ . Различие между препаратами проявляется в вариациях  $T_{\text{макс}}$  выделения, форме кривых и содержании идентифицированных групп (табл. 4).

В интервале температур  $100\text{--}350^\circ$ , т. е. между пиками I и II выделения жидких продуктов, лежит область, характеризующаяся резким увеличением выхода  $\text{CO}_2$ . На фоне общего уменьшения интенсивностей почти всех ионов в масс-спектрах наблюдаемое симбатное возрастание интенсивностей осколочных ионов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ , где  $n=1\div 5$ , и аналитической группы кислородсодержащих ионов 31, 45, 46, 59, 60, 73, 87 говорит о том, что в этом диапазоне протекают процессы деструкции, затрагивающие фрагменты кислотного характера. Анализ динамики выделения этих двух групп ионов показывает, что декарбоксилирование при  $\sim 175\text{--}260^\circ$  сопряжено с выделением ионов меньшей массы ( $n=1\div 3$ ), а с увеличением температуры возрастает вклад ионов с более тяжелыми массами ( $n=4\div 5$ ). Из масс-термограмм (рис. 2,  $a\text{--}в$ ,

кривые 2) видно, что характер и интенсивность стадий декарбоксилирования зависят от предыстории образца.

Обсуждение результатов. Масс-термограммы и состав продуктов деструкции являются характеристическими признаками препаратов. Однако на основании данных табл. 2, также свидетельствующих о различии ГК, еще нельзя объяснить особенности их термодеструкции. Необходимо обратиться к сущности процессов предварительной очистки.

Как показали наши эксперименты [9, 10], общий процесс электродиализа водных суспензий ГК складывается по крайней мере из двух параллельно идущих процессов. Первый — быстрое электроотмывание привнесенных при обработке неорганических ионов, второй — медленное растворение ГК в воде с последующей диссоциацией на ионы, продуцируемые этим раствором ГК. В результате под действием электрического поля в анодную камеру электролизера переходят не только зольные компоненты, но и отрицательно заряженные фрагменты ГК. Состав и выход анолитных фракций ГК зависят от числа переосаждений, предшествовавших электродиализу, от размера пор анолитной диафрагмы, от природы исследуемого образца ГК и т. д. Применение крупнопористых диафрагм (например, целлофана) приводит к появлению в анодной камере фрагментов ГК, почти не отличающихся по составу от собственно препаратов ГК, о чем свидетельствует тождественность их ИК-спектров. Но и применение ионообменных мембран со значительно меньшими размерами пор (50—100 Å) не снимает эффекта электровымывания компонентов ГК. При этом чем больше предварительных переосаждений было проведено с препаратом ГК, тем больше выход анолитных фракций.

Как было показано в работе [10], переосаждение влияет именно на вторую составляющую электродиализа, лимитируемую растворением ГК в воде. По-видимому, кроме образования высокозольных фракций, многократное переосаждение приводит к внутреннему фракционированию полидисперсной системы ГК на «легкие» (водорастворимые при электродиализе) и «тяжелые» (водонерастворимые при электродиализе) фракции. В анодную камеру в ходе электродиализа переходит часть легких фракций в анионной форме.

Специфическая особенность анолитных фракций — это увеличенное содержание азота в них (до 16 мас. %) по сравнению с ГК. В составе анолитов идентифицированы аминокислоты, среди которых преобладают кислоты алифатического характера. Аккумуляция азотно-содержащих фрагментов в анолитных фракциях, несмотря на более низкий pH раствора в центральной камере, чем pH<sub>0</sub> большинства идентифицированных кислот, может быть объяснено только тем, что доминирующими функциональными группами в легких фракциях являются карбоксилат-ионы. Тогда в результате электровымывания препарат ГК-3 должен содержать меньше легких фракций или диссоциирующих кислых фрагментов типа  $\text{NH}_2\text{—R—(COOH)}_m$  и  $\text{R—(COOH)}_n$ , где  $m > 2$ , чем неэлектродиализованный образец.

Таким образом, все три препарата ГК в первую очередь должны различаться между собой по количеству легких фракций. Подтверж-

Т а б л и ц а 4

Групповой состав жидких продуктов  
пиролиза ГК (отн. % к  $\Sigma_{\text{жс}}$ )

№	Группа соединений	ГК-1	ГК-2	ГК-3
1	Пирролы	2,7	4,2	1,8
2	Пиридины,			
	аминобензолы	1,6	1,9	1,8
3	Фураны	1,0	1,5	0,9
4	Оксибензолы	0,8	1,2	1,0
5	Индолы	0,3	0,4	0,4
6	Бензолкарбоновые			
	кислоты	0,2	0,3	0,1
7	Карбазолы	0,1	0,2	0,1
	Сумма	6,1	9,7	5,8

дением этой гипотезы служит экспериментальный материал, полученный при использовании ПМС-метода. В самом деле, основные различия в характере термодеструкции ГК проявляются в низко- и среднетемпературном интервалах и почти не проявляются при глубокой деструкции. Большая интенсивность пика I при пиролизе переосажденной ГК-2, чем в случае диализованной ГК-3, находится в полном соответствии с высказанными выше предположениями.

Второе различие термодеструкции проявляется в характере декарбонирования: интенсивность выделения  $\text{CO}_2$  при  $100\text{--}175^\circ$  для диализованной ГК-3 значительно ниже интенсивности аналогичной реакции для ГК-1 и ГК-2. Таким образом, наличие легких фракций в препаратах ГК обуславливает дополнительное появление пика I выделения жидких продуктов в интенсивное выделение  $\text{CO}_2$  в диапазоне  $100\text{--}175^\circ$ , предшествующее основному процессу декарбонирования.

Вместе с тем выделение жидких продуктов, наблюдаемое в глубоком вакууме при относительно высоких температурах ( $110\text{--}120^\circ$ ), говорит о том, что компоненты легких фракций являются неотъемлемыми структурными звеньями в общей макроструктуре ГК. Селективность их выхода и низкое значение энергии активации этого процесса ( $E_{\text{акт}} = 9,2$  ккал/моль — расчет проведен по методике [5]) могут свидетельствовать о том, что при этих температурах разрушается надмолекулярная структура ГК. В организации последней принимают участие углеводородные, главным образом, алифатические фрагменты с функциональными группами  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{NH}_2$ . Высвобождение относительно «слабосвязанных фрагментов», являющихся своеобразными мостиками между более плотно упакованными фрагментами, приводит к некоторому упрочению макромолекулы ГК за счет возникновения новых межмолекулярных или химических связей. При сообщении дополнительной энергии (область высоких температур) происходит дифференцированный процесс деструкции этих плотно упакованных структурных блоков ГК.

### Заключение

Разработанная методика определения кислород- и азотсодержащих фрагментов при их совместном присутствии позволяет использовать метод пиролитической масс-спектрометрии для непосредственного качественного анализа летучих компонентов, расфракционированных в ходе линейно-программированного пиролиза гумусовых соединений в вакууме.

Обобщение экспериментального материала показывает, что метод ПМС является тонким диагностическим методом, позволяющим определять фракционные изменения в препаратах ГК, обусловленные методами очистки. Он позволяет также объяснить влияние способа очистки на характер термодеструкции ГК и наметить оптимальные пути подготовки образцов для дальнейших экспериментов в зависимости от целей последних.

Первичная диагностическая информация может быть получена уже при рассмотрении кривых суммарного выделения продуктов пиролиза, даже у препаратов с высокими ( $\sim 50\%$ ) значениями зольности. Однако наибольший объем информации получается при термоллизе переосажденных продуктов. В этом случае наряду с процессами глубокой деструкции ГК можно фиксировать большое количество продуктов низкотемпературной деградации надмолекулярной структуры ГК. Изучение «слабосвязанных» структур представляет несомненный интерес при исследовании ГК различных типов почвообразования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. Изд-во МГУ, 1970. — 2. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М., «Мир», 1964. — 3. Бродский Е. С. Качественный анализ типов соединений в нефтяных фракциях и продуктов их переработки. «Нефтехимия», 1977, т. XII, 3, 473—480. — 4. Бродский Е. С. и др. Использование пиролитической масс-спектрометрии для исследования сложных объектов. Журн. физич. хим., 1975, 49, 792—794. — 5. Калинин Г. А. и др. Об определении кинетических параметров по характеристическим точкам на кривых ДТГ. «Изв. ТСХА», 1978, 5, с. 201—204. — 6. Калинин Г. А. и др. Анализ эпоксидных смол с помощью пиролитической масс-спектрометрии. «Пластические массы», 1977, 8, 16—18. — 7. Кончиц В. А., Черников В. А. Элементный состав гуминовых кислот дерново-подзолистой почвы, выделенных разными методами. «Изв. ТСХА», 1976, 5, 107—115. — 8. Лукашенко И. М. и др. Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования жидких эпоксидных смол. «ВМС», 1976, т. XVIII, 5, 1133—1140. — 9. Назарова Т. В. Исследование состава и свойств фракций гуминовой кислоты, выделенных в процессе электролиза. В сб. науч. тр. Агрохимия, физиология растений, почвоведение. М., ТСХА, 1977, 228, 126—132. — 10. Назарова Т. В., Морейская Л. В. Исследование фракций гуминовой кислоты южного чернозема, полученных при различных стадиях переосаждения и электролиза. «Докл. ТСХА», 1978, 238, 111—118. — 11. Назарова Т. В., Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М. Формализация в представлении структур N- и O-соединенный при групповом масс-спектральном анализе пиролизатов гумусовых соединений. «Изв. ТСХА», 1978, 4, 181—188. — 12. Наниташвили А. П., Кончиц В. А., Черников В. А. Термографическая характеристика гумусовых кислот коричневых почв Грузии. «Изв. ТСХА», 1975, 6, 113—126. — 13. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. Изд-во МГУ, 1974. — 14. Орлов Д. С. Современные химические и физические методы изучения природы и строения гумусовых кислот почвы. «Почвоведение», 1972, 7, 55—62. — 15. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии, Л., «Химия», 1972. — 16. Ребачук Н. М., Кулеш Н. И., Максимов О. Б. О нативности гуминовых кислот. «Почвоведение», 1976, 11, 133—137. — 17. Хмельницкий Р. А. и др. Метод анализа фульвокислот с помощью пиролитической масс-спектрометрии. «Изв. ТСХА», 1977, 3, 201—206. — 18. Хмельницкий Р. А. и др. Основные принципы масс-спектрометрического анализа пиролизатов гумусовых кислот. «Изв. ТСХА», 6, 193—207. — 19. Хмельницкий Р. А. и др. Использование инструментальных методов при исследовании структуры гумусовых соединений. «Изв. ТСХА», 1977, 6, 193—202. — 20. Bremner J. M. "J. Soil. Sci.", 1951, 2, 67—82. — 21. Bondiotti E., Martin J. P., Haider K. "Soil. Sci. Soc. Am. Proc.", 1972, 36, 597—602. — 22. Felbeck J. D. "Soil. Sci.", 1971, 111, N 1, p. 42—48. — 23. Fuchs W. Die Chemie der Kohle. Berlin, 1931. — 24. Flaig W. "Soil. Sci.", 1970, 2, 39—72. — 25. Flaig W. "Soil. Sci.", 1971, 111, N 1, p. 19—25. — 26. Keneneva M. M. "Sov. Soil. Sci.", 1972, 4, p. 420—427. — 27. Thielle H., Kettner H. "Koll. Z.", 1953, 3, 130. — 28. Zumino H., Martin J. P. "Soil. Sci.", 1977, 123, N 2, 65—76. — 29. Reverte L. "Agrochimica", 1976, 20, N 1, 10—19. — 30. Shah R. K., Chokshi M. R. "Wishvakarma", 1975, 16, N 3, 1—3.

*Статья поступила 22 февраля 1978 г.*

## SUMMARY

The technique of finding the fragments containing oxygen and nitrogen when present together in pyrolysates of humic acids has been developed.

It has been established that the main differences in the nature of thermal break-down of humic acids become apparent in the low and middle temperature ranges.

The quantitative composition of the products of pyrolysis of humic acids purified in different ways has been determined.