

## **МАСС - СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ХЛОРПРОПИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

*Е.А.Парамонов, Е.В.Дьяченко\*, В.И.Сафарова, Ф.Х.Кудашева\*, Г.И.Теплова, Е.Г.Галкин*  
Управление государственного аналитического контроля МЧС РБ  
450000, Уфа – центр, К.Маркса, 3  
\*Башкирский государственный университет  
450074, Уфа, Фрунзе, 32

В настоящей работе рассмотрено хромато-масс-спектрометрическое определение хлорпропиловых эфиров в поверхностной воде. Идентификацию этих соединений проводили с использованием масс-спектрометрии электронного удара и масс-спектрометрии химической ионизации.

**Парамонов Евгений Александрович** – заместитель начальника отдела хромато-масс-спектрометрии управления государственного аналитического контроля Министерства по чрезвычайным ситуациям республики Башкортостан.

Область научных интересов: хромато-масс-спектрометрия, экоаналитика.

Автор 11 публикаций

**Дьяченко Евгения Владимировна** – аспирантка Башкирского государственного университета.

Область научных интересов: хромато-масс-спектрометрия, экоаналитика

Автор 2 публикаций

**Сафарова Валентина Исаевна** – кандидат химических наук, начальник управления государственного аналитического контроля Министерства по чрезвычайным ситуациям республики Башкортостан.

Область научных интересов: экоаналитика, охрана окружающей среды

Автор более 30 публикаций

**Кудашева Флорида Хусаиновна** – доктор химических наук, заведующая кафедрой “Общая химическая технология и аналитическая химия” Башкирского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия, экология

Автор 70 публикаций

**Теплова Галина Ивановна** – начальник отдела хромато-масс-спектрометрии управления государственного аналитического контроля Министерства по чрезвычайным ситуациям республики Башкортостан.

Область научных интересов: хромато-масс-спектрометрия, экоаналитика

Автор 9 публикаций

**Галкин Евгений Георгиевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Уральского научного центра Российской Академии наук.

Область научных интересов: масс-спектрометрия органических соединений

Автор 58 публикаций

Загрязнение водной среды в России приобретает угрожающий характер. В результате загрязнения, в первую очередь антропогенного, многи-

ми водными объектами утрачивается природная способность к самоочищению.

Получение сведений о качестве природных

объектов на основе системных наблюдений, оценки и прогноза их состояния составляет главную задачу экологического мониторинга. При этом важная роль принадлежит изучению вод, состав и свойства которых определяются совокупностью технических и биотических факторов. Поэтому воды, активно реагируя на изменения, происходящие в биосфере под влиянием антропогенного воздействия, являются индикатором состояния окружающей среды [1].

Настоящая работа посвящена идентифика-

ции методом хромато-масс-спектрометрии хлорпропиловых эфиров в пробе воды, отобранной в р. Белой в районе п. Прибельский. Эффективность разделения компонентов смеси показана на хроматограмме (рис. 1). Масс-спектры, записанные для каждой составляющей смеси, позволяют надежно идентифицировать каждое соединение, что дает возможность выявить источник загрязнения природных вод р. Белой этими соединениями.

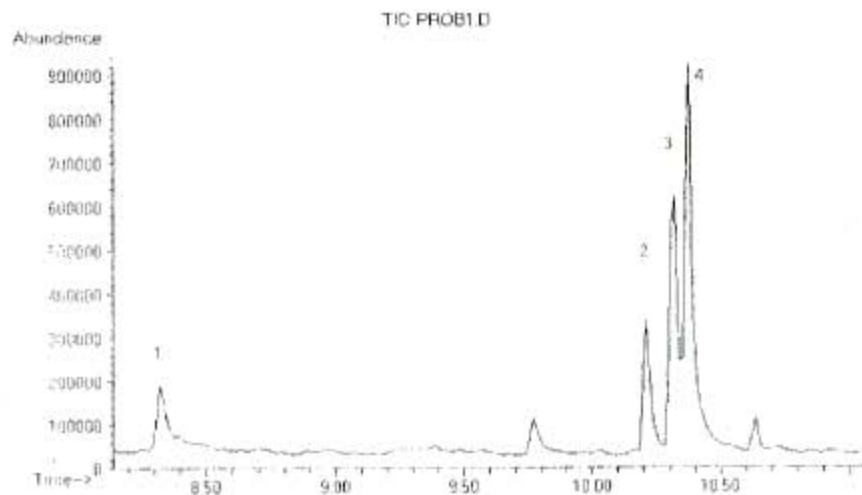


Рис.1. Хроматограмма исследуемой пробы воды

Интерпретация масс-спектров осуществляется на основании структурно-корреляционных построений [2,3].

В масс-спектрах электронного удара отсутствовали характерные фрагменты молекулярного иона, что затрудняло идентификацию соединений.

Для получения сведений о молекулярной массе использовали метод химической ионизации с метановой плазмой [3].

В масс-спектрометрии с химической ионизацией (ХИ) в источник ионов вводится газ-реагент и устанавливается относительно высокое давление (1 мм рт. ст). Газ-реагент ионизируется электронным пучком с образованием ионов-реагентов, которые могут затем взаимодействовать с молекулами исследуемого соединения. Прямая ионизация молекул этого соединения электронами в условиях ХИ вследствие относительно большой концентрации молекул газа-реагента практически не наблюдается. Вместе с тем вероятность взаимодействия молекул исследуемого соединения с ионами реагента высока, так как в

источнике ионов поддерживается высокое давление. Поэтому появление ионов, регистрируемых в масс-спектре соединения, обусловлено ионно-молекулярными реакциями. В связи с тем, что энергия, выделяемая при ионно-молекулярных реакциях, мала по сравнению с процессом электронного удара, в масс-спектрах часто наблюдаются интенсивные пики молекулярных ионов. В качестве газа-реагента применялся метан. Ионами, образующимися первоначально при ионизации метана электронным ударом, являются  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ . Эти ионы затем реагируют с другими молекулами метана, что приводит к образованию ионов  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ .

Реакции, ведущие к образованию ионов-реагентов, идут очень быстро, а полученные ионы стабильны в условиях химической ионизации. Приблизительные относительные интенсивности трех главных ионов реагентов  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  составляют 48 %, 40 %, 12 % соответственно. Эти значения зависят от давления в источнике ионов и температуры.

Образующиеся ионы действуют как кислоты

или основания Бренстеда, которые могут реагировать с молекулами исследуемого вещества несколькими путями. В основном наблюдается реакция переноса протона, в результате которой

образуется квазимолекулярный ион  $[M+H]^+$  [4].

Масс-спектр положительной химической ионизации (ПХИ) пика 1 приведен на рис. 2.

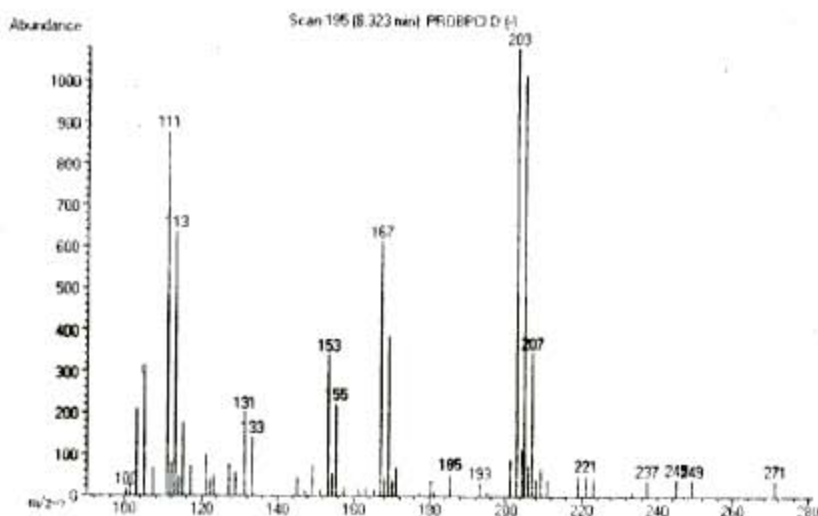


Рис.2. Масс - спектр ПХИ соединения 1

Исходя из изотопного соотношения, данное соединение представляет собой трехзамещенное хлорпроизводное. Наличие квазимолекулярного иона с  $m/z$  203 указывает на то, что молекулярная масса исследуемого соединения равна 202.

Если предположить, что молекулярный пик соединения 2 с  $m/z$  238 (рис. 3), то в результате реакций переноса протона образуется квазимолекулярный ион с  $m/z$  239. В данном случае, как и

в предыдущем, соединение выступило как акцептор протона. По изотопному соотношению видно, что приведенное соединение содержит четыре атома хлора. Пики ионов с  $m/z$  203, 205, 207 говорят о наличии трех атомов хлора, что свидетельствует об элиминировании одного атома хлора и еще раз является подтверждением значения молекулярной массы.

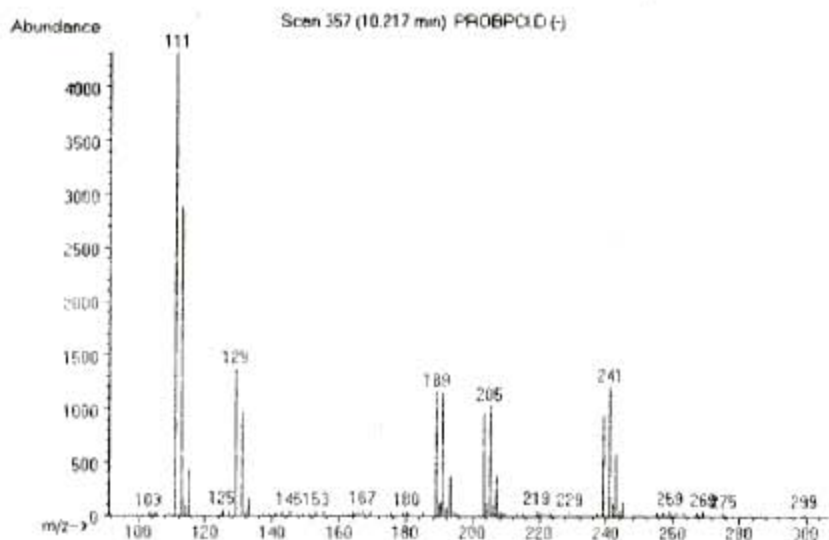


Рис. 3. Масс - спектр ПХИ соединения 2

Сравнивая масс-спектры (рис. 3, рис. 4, рис. 5) нетрудно заметить, что эти соединения явля-

ются изомерами с молекулярной массой 238.

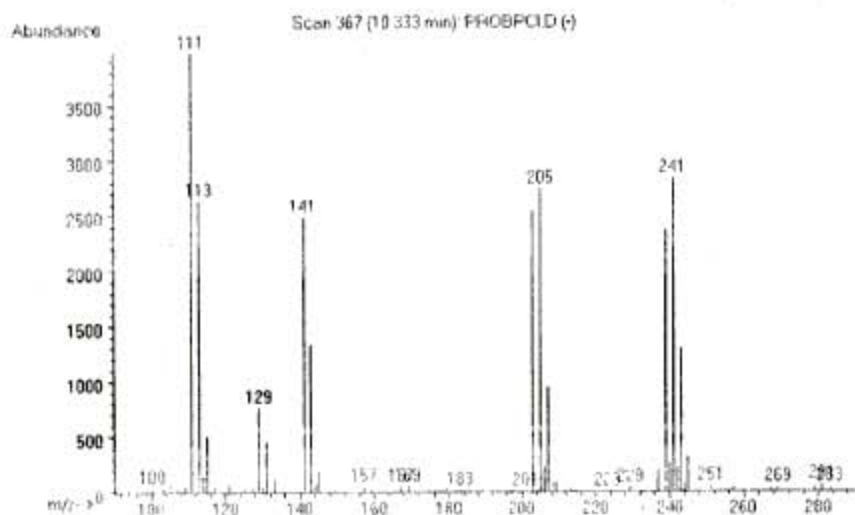


Рис. 4. Масс - спектр ПХИ соединения 3

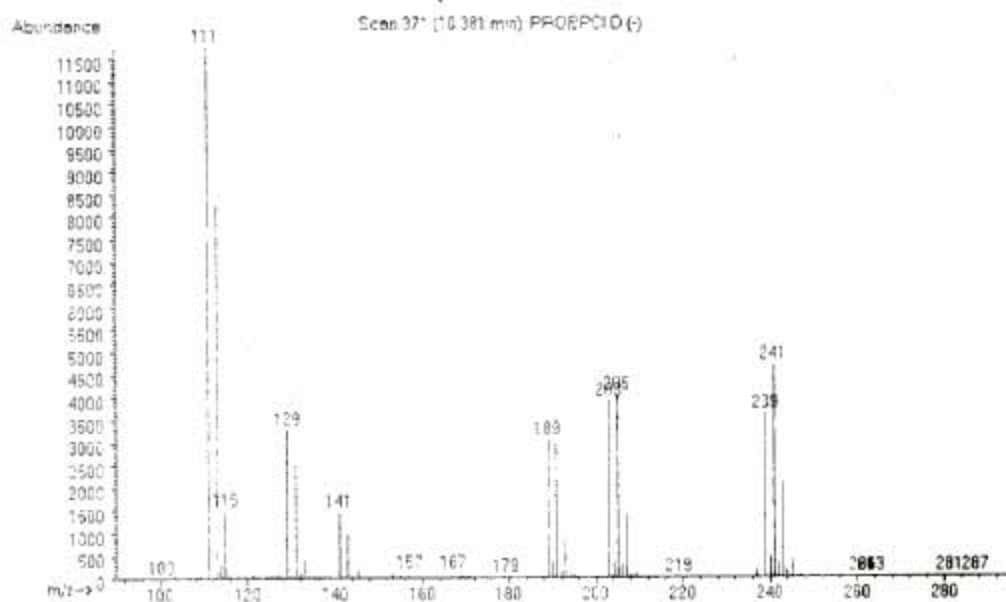


Рис. 5. Масс - спектр ПХИ соединения 4

Для получения дополнительной информации об интересующих нас соединениях применили отрицательную химическую ионизацию (ОХИ).

К образованию отрицательных ионов приводят несколько физических процессов: реакции молекул исследуемого соединения с отрицательными ионами-реагентами при повышенном давлении, взаимодействие молекул и медленных электронов (диссоциативный захват, резонансный захват, образование ионных пар, образование аддуктов).

В процессе химической ионизации за счет диссоциации исходных соединений получается реагентный хлор, который действует как слабое основание в реакциях с молекулами исследуемо-

го соединения. Масс-спектры отрицательных ионов хлорсодержащих соединений, способных к образованию сильных водородных связей (кислоты, амины, фенолы, эфиры), характеризуются наличием интенсивных пиков ионов  $(M+Cl)^-$  [5].

На рис 3.а, 4.а, 5.а представлены масс-спектры ОХИ соединений 2, 3, 4, отличающихся высокой интенсивностью пиков 273, 275, 277. Изотопное соотношение соответствует 5 атомам хлора, что указывает на образование аддукта  $(M+Cl)^-$ .

Таким образом, методом хромато-масс-спектрометрии с применением химической ионизации положительных и отрицательных ионов мы установили, что соединения 1, 2, 3, 4 имеют 3 или 4 атома хлора и молекулярные массы 202 и 238

соответственно. Имея информацию о молекулярной массе и количестве атомов-заместителей, можно установить брутто-формулы и структур-

ные особенности при помощи масс-спектрометрии электронного удара.

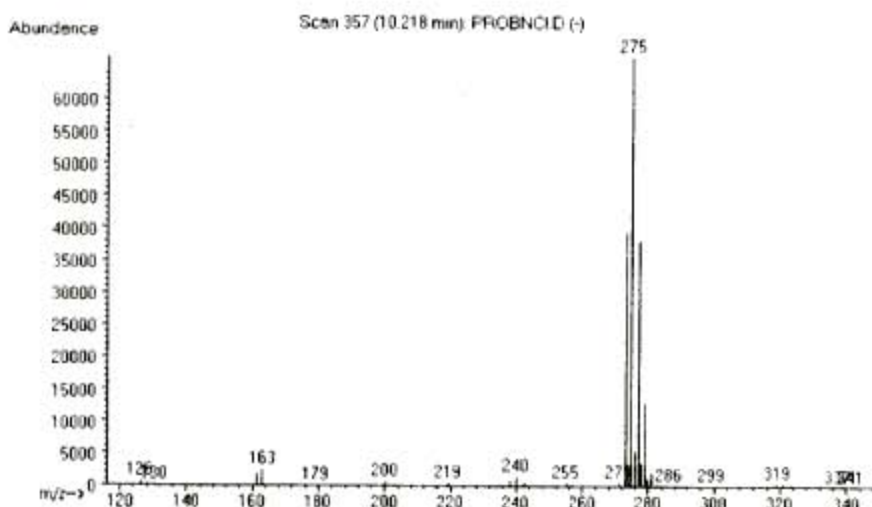


Рис. 3 а. Масс - спектр ОХИ соединения 2

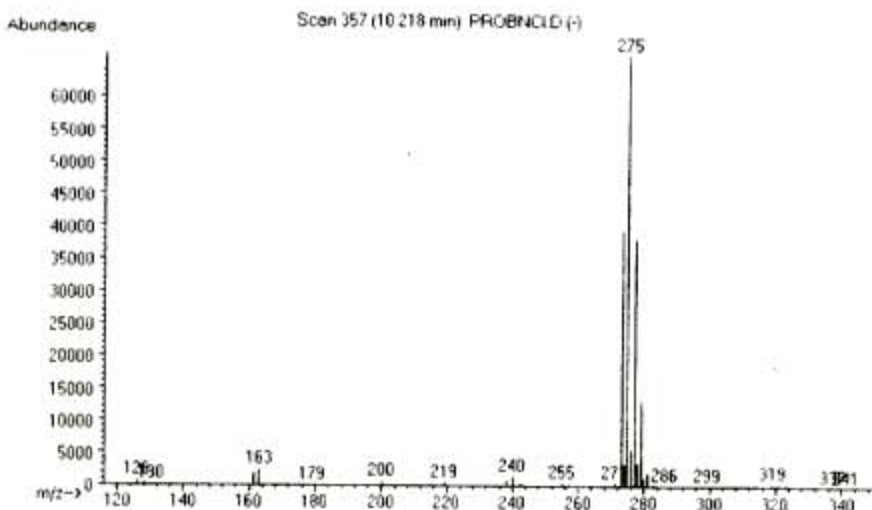


Рис. 4 а. Масс - спектр ОХИ соединения 3

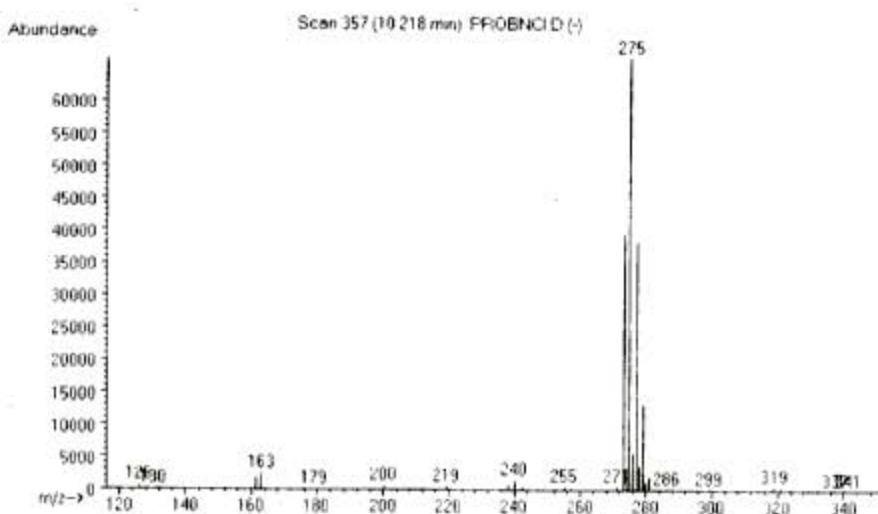


Рис. 5 а. Масс - спектр ОХИ соединения 4

В масс-спектрах электронного удара (ЭУ) соединений 1-4 наблюдаются интенсивные полиизотопные пики осколочных ионов (рис. 2б-5б). Как правило, по соотношениям интенсивностей полиизотопных пиков четко устанавливается брутто-состав ионов [3]. В масс-спектрах 1-4 общими являются пики  $m/z$  75 состава  $C_3H_4Cl^+$ ,  $m/z$  78 -  $C_2H_3OCl^+$ ,  $m/z$  141 -  $C_3H_5OCl_2^+$ .

Известно, что в условиях электронного удара отсутствие молекулярных ионов характерно для эфиров, а основные направления распада обусловлены разрывом связей С-О. При разветвлении углеродной цепи должна появиться неравноценность прочности связей С-С и различия в стабильности осколков [5].

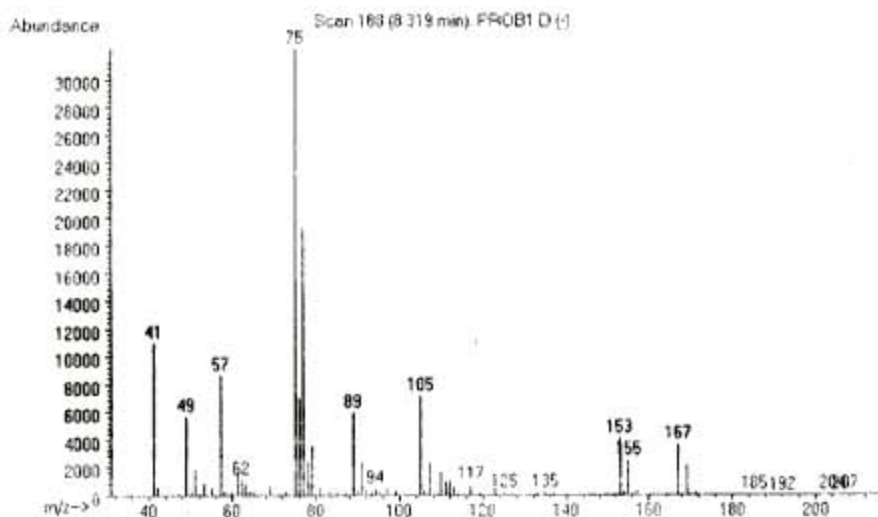


Рис. 2 б. Масс - спектр ЭУ соединения 1

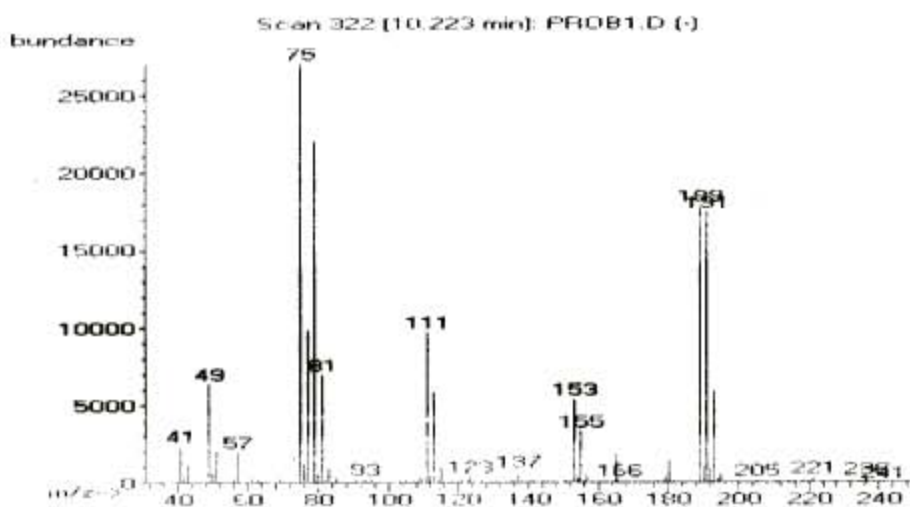


Рис. 3 б. Масс - спектр ЭУ соединения 2

Совместный анализ изомеров позволяет установить длину, место разветвления углеродной цепи, положение Cl-атомов. В эфирах (2.4) разрыв связей у третичных атомов приводит к фрагментации  $(M-CH_2Cl)^+$  -  $m/z$  189,  $(M-CH_2Cl-C_3H_5Cl_2)^+$  -  $m/z$  78 (рис. 6).

Для соединения 3 отсутствие пиков ионов с

$m/z$  189, 111 является диагностическим признаком нормального строения углеродной цепи (рис. 6).

Спектр 4 является комбинацией спектров 2 и 3. В рассматриваемом спектре присутствуют пики ионов  $m/z$  189, 111, 78 и  $m/z$  141 -  $(M-C_2H_3Cl_2)^+$ ,  $m/z$  105 -  $(M-C_2H_3Cl_2-HCl)^+$ .

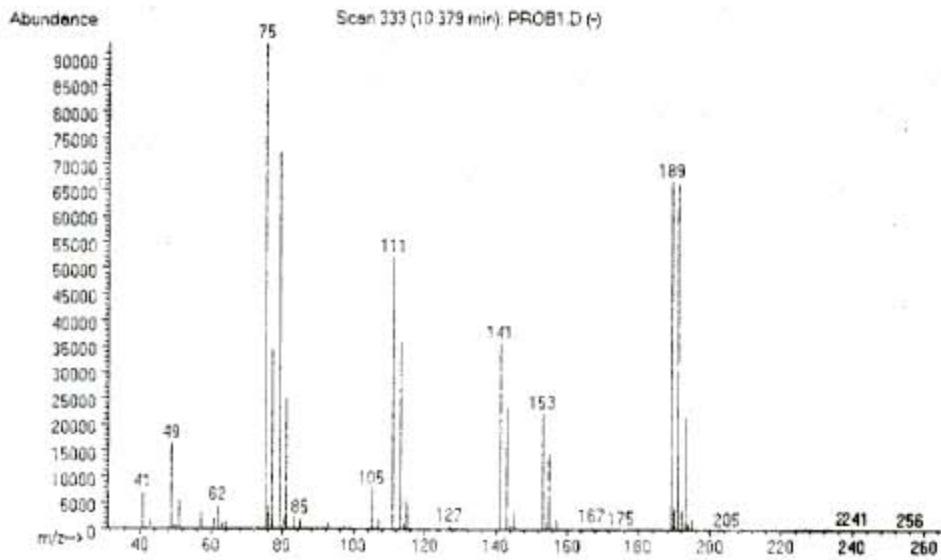


Рис. 4 Б. Масс - спектр ЭУ соединения 3

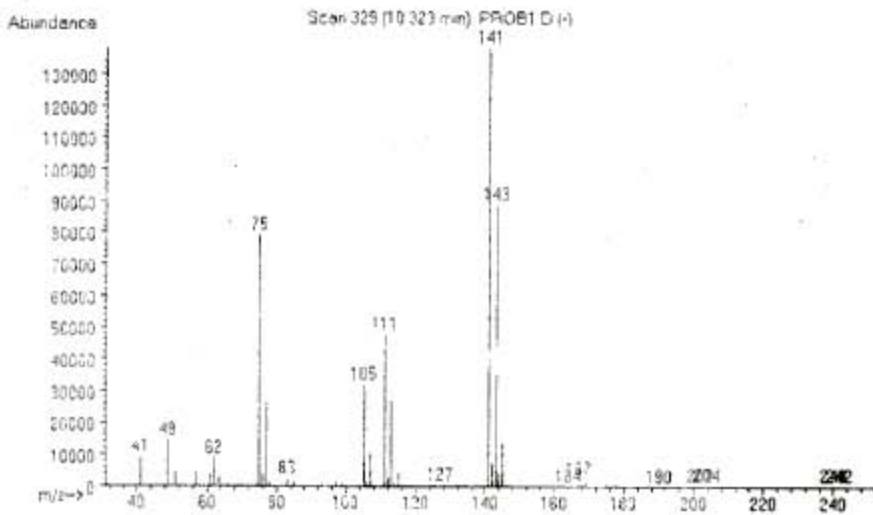


Рис. 5 Б. Масс - спектр ЭУ соединения 4

В масс-спектре 1 (рис.7) фрагменты  $(M - C_2H_3Cl_2)^+$  -  $m/z$  153 указывает на положение разветвления. кроме того, наблюдаются диагности-

ческие пики ионов  $m/z$  110 -  $(C_3H_4Cl_2)^+$  и  $m/z$  57 -  $(C_2H_5O)^+$ , которые образовались при перегруппировке Мак - Лафферти [2]

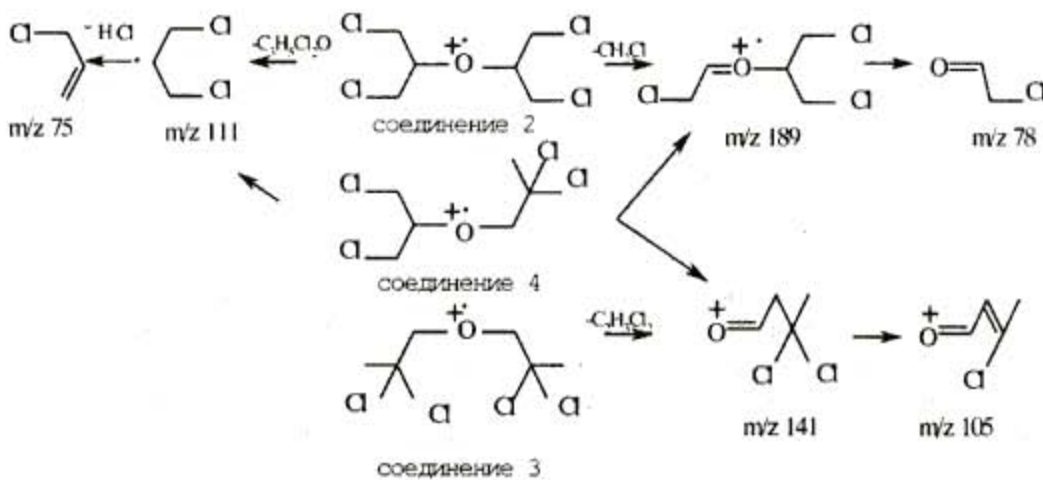


Рис.6. Разрыв связей по схеме 1

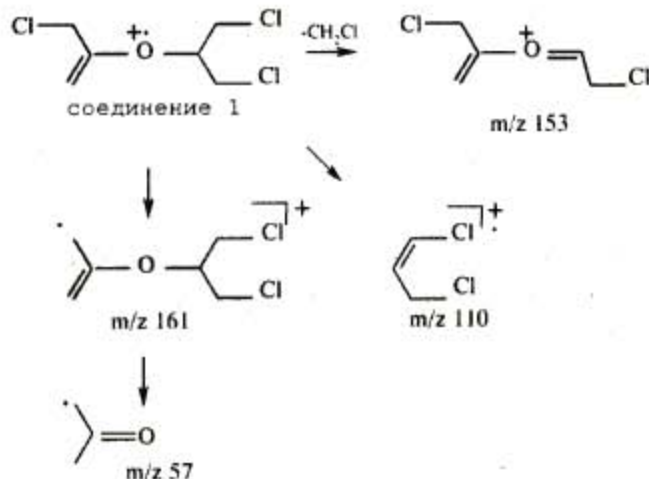


Рис. 7. Разрыв связей по схеме 2.

На основании проделанных рассуждений было установлено, что соединение 1 представляет собой хлоризопренил 1,3-дихлорпропиловый эфир, соединение 2 – бис 1,3-дихлорпропиловый эфир, соединение 3 – 1,3-дихлоризопренил 2,2-дихлорпропиловый эфир, соединение 4 – бис 2,2-дихлорпропиловый эфир.

#### Выводы:

1. Масс - спектрометрия химической иониза-

ции позволяет получить достоверные сведения о молекулярной массе соединения, что в дальнейшем значительно облегчает интерпретацию масс-спектров электронного удара.

2. Масс - спектрометрия электронного удара дает возможность при известной молекулярной массе установить структурную и брутто-формулу.

3. Для полноценной интерпретации хлорпропиловых эфиров и сходных с ними соединений целесообразно использовать сочетание различных ионизационных методов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нечаев А.П., Мясников Е.В., Максимов А.В. // Мелиорация и водное хозяйство. 1998. №3. С.8-10
2. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды. М.: Химия, 1990. 184 с.
3. Терентьев П.Б., Станкявичус А.П. Масс-спектрометрический анализ биологически активных азотистых оснований. Вильнюс: Москлас, 1987. 280с.
4. Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-аналитическая масс-спектрометрия. М.:Наука, 1991. 248с.
5. Хмельницкий А.Р., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия, 1984. 210 с.

\* \* \* \* \*