

Я. В. АРРО, Э. Г. ГРЮНЕР, Ю. Л. ХАЛДНА,
Р. Я. ЮГА, А. А. МЕТСАЛА

СОСТАВ НЕЙТРАЛЬНОЙ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛЮЧЕВЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПОМОЩИ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА

В наших предыдущих работах [1, 2] показано, что даже узкие фракции тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита являются сложными смесями, содержащими десятки, а иногда и сотни соединений. Выделение из этих смесей индивидуальных соединений и установление их структуры — очень трудоемкие процессы, результаты которых вряд ли могут оправдать необходимые затраты. Решение задачи усложняется еще и тем, что из-за малой летучести и низкой термической устойчивости компонентов сланцевой смолы применение методов газовой хроматографии в этом случае малоэффективно.

С другой стороны, компоненты любой смолы могут быть классифицированы на группы соединений по имеющимся в указанных компонентах тем или иным функциональным заместителям или фрагментам углеродного скелета. Применяя такой обобщенный подход к исследованию состава смол (сложных смесей), неизбежно приходится делать ряд допущений, при этом их тем больше, чем меньше число выделяемых групп. Поскольку указанные группы соединений отвечают тем или иным существенным особенностям состава исследуемой сложной смеси, то их следует называть характеристическими группами соединений. Следует подчеркнуть, что выделяемые разными физико-химическими методами реальные узкие фракции исследуемой смолы практически никогда не соответствуют по своему составу характеристическим группам (хотя в принципе такое совпадение и не исключено). Тем не менее, установление характеристических групп данной смолы способствует познанию химических структур, доминирующих в данной смоле.

В настоящей работе мы задались целью установить характеристические группы соединений смолы полукоксования сланца-кукерсита по масс-спектрам ее узких фракций, применяя к указанным спектрам новые методы факторного анализа, предложенные Э. Р. Малиновским [3]. К ним относятся метод выделения спектров (МВС) и метод определения (массовых чисел) ключевых ионов (m/z) (МОКИ), который представляет собой составную часть МВС. МВС был успешно использован для выделения масс-спектров индивидуальных соединений исходя из масс-спектров их смесей (с неизвестными количественными соотношениями компонентов в них) [3]. До применения МВС исходная матрица масс-спектров (NR массовых чисел и NC смесей) сначала обрабатывается методом главных компонентов (абстрактный факторный анализ), чтобы установить число существенных абстрактных факторов (NF). Для определения значения NF используется индикаторная функция, предложенная Э. Р. Малиновским [4]. После этого с помощью МОКИ находят массовые числа осколочных ионов, в случае которых весь сигнал обусловлен лишь одним компонентом (число соответствующих ключевых ионов NF). Последние, то есть ключевые

ионы, в свою очередь определяют направления новых координатных осей в факторном пространстве [3]. Проецируя все точки в факторном пространстве на эти координатные оси, получают уже реальные масс-спектры всех NF компонентов.

Экспериментальная часть

Матрица исходных данных содержала 15 масс-спектров, которые были заимствованы из работы [2], причем их обозначения были сохранены. Для расчетов выбрали интенсивности 100 осколочных ионов в области m/z 27—200. В первую очередь учитывали те ионы, которые по [5] являются характеристическими для кислородсодержащих соединений и углеводородов. Интенсивности не учитываемых ионов во всех спектрах, как правило, не превышали 3%. Вычисления проводили на ЭВМ ЕС-1052*.

Результаты и обсуждение

Методом абстрактного факторного анализа с использованием индикаторной функции было найдено, что для описания массива исходных данных достаточно трех факторов (см. табл. 1). Массовыми числами ключевых ионов для реальных факторов являются значения m/z 58, 27 и 137. При помощи программы МВС были выделены три масс-спектра, которые в виде нормированных спектров (максимальная интенсивность принята за 100%) представлены на рис. 1. Среднеквадратичная ошибка составляет для выделенных спектров около 6%. Такого же порядка были отдельные отрицательные пики в этих спектрах. Практически такие же масс-спектры были выделены, когда обрабатывали сокращенные спектры с 80 значениями (ионы с m/z 27—168) и даже с 50 значениями (ионы с m/z 27—125).

Таблица 1

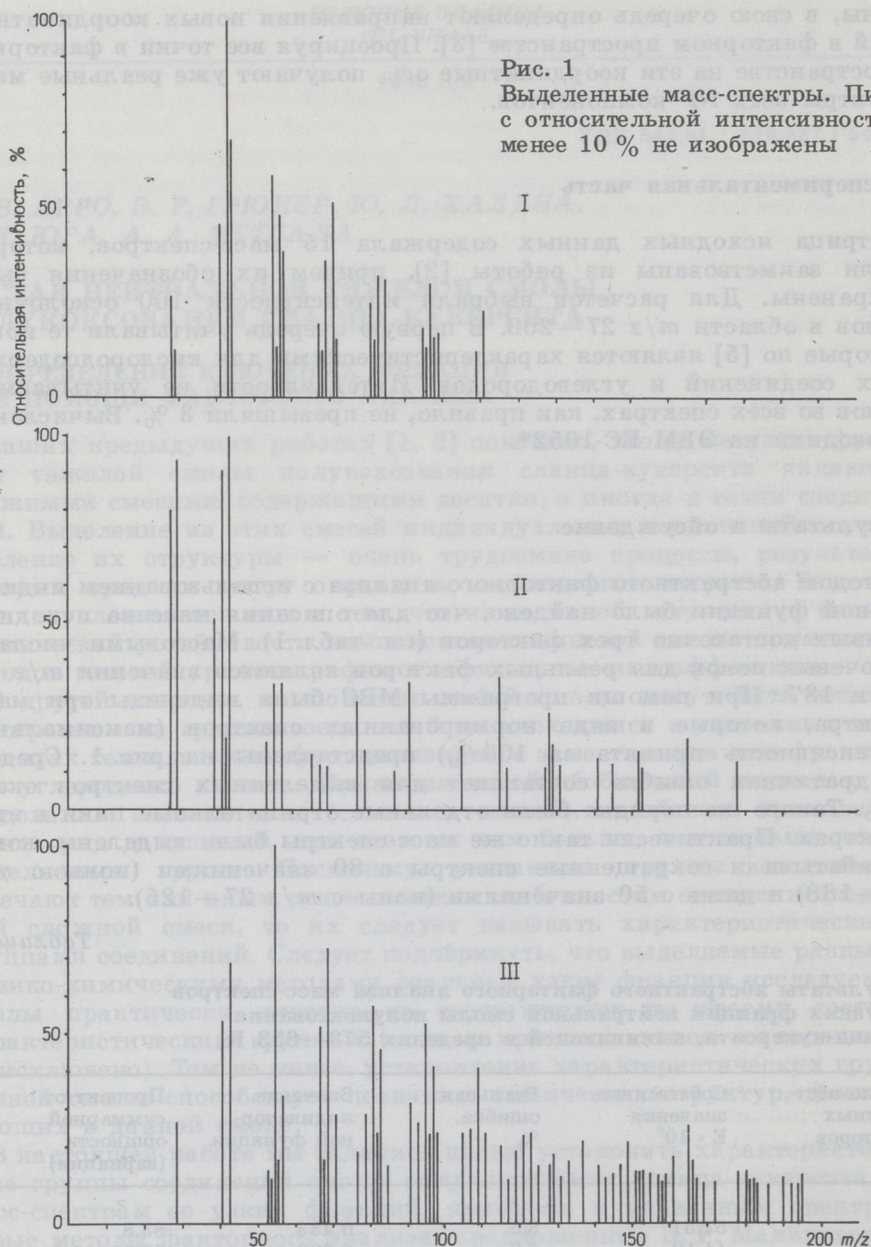
Результаты абстрактного факторного анализа масс-спектров 15 узких фракций нейтральной смолы полукоксования сланца-кукерсита, выкипающей в пределах 573—653 К

Число абстрактных факторов	Собственные значения $E \cdot 10^6$	Реальная ошибка, %	Значение индикаторной функции	Процент от суммарной общности (вариации)
1	51,51	8,5	0,433	83,8
2	4,19	6,7	0,398	90,6
3	2,47	5,3	0,371	94,7
4	1,05	4,6	0,384	96,4
5	0,81	4,0	0,396	97,7
6	0,48	3,5	0,428	98,5
7	0,38	3,0	0,463	99,1
8	0,25	2,6	0,522	99,5

Выделенные согласно МВС три масс-спектра, представленные на рис. 1, действительно существенно отличаются друг от друга. Хотя они и характеризуют исходную смолу, их нельзя интерпретировать как спектры индивидуальных соединений, а следует рассматривать

* Авторы благодарны Э. Р. Малиновскому за предоставление полного текста программы.

Рис. 1
Выделенные масс-спектры. Пики с относительной интенсивностью менее 10 % не изображены



прежде всего как масс-спектры смесей (характеристических групп соединений), компоненты которых имеют близкие спектры. Для проверки справедливости последнего предположения выделенные спектры сравнивали с масс-спектрами чистых соединений (около 26 тыс. спектров) на ЭВМ при помощи информационно-поисковой системы «ПОИСК МС» [6]. При этом задавали, что выделенные спектры составляют только спектры углеводородов и их кислородсодержащих производных.

Как и следовало ожидать, в машинной библиотеке не найдено ни одного спектра, который точно (более чем на 95 %) совпал бы с каким-либо выделенным спектром или его частью. Зато было найдено много спектров соединений, которые существенно коррелируют со

Результаты сравнения выделенных масс-спектров с библиотечными масс-спектрами при помощи программы «ПОИСК МС»

Соединения, выбранные ЭВМ	Выделенные масс-спектры		
	I	II	III
Всего	44	26	46
Из них:			
Насыщенные алифатические	34	0	0
Алифатические с одной кратной связью	7	2	11
Насыщенные циклические	3	0	30
Ненасыщенные циклические с одной двойной связью	0	1	1
Содержащие систему сопряженных двойных связей	0	12	2
Содержащие ароматическое кольцо	0	11	2

спектрами, представленными на рис. 1, или с их частями. Группируя выбранные соединения по углеводородному строению можно заметить, что каждый выделенный спектр характеризуется набором соединений, относящихся к различным классам (табл. 2). Попытки систематизировать эти соединения по содержанию функциональных групп не дали удовлетворительного результата. Следует отметить, что в числе выделенных соединений были углеводороды с альдегидной, ангидридной группой и спиртовым гидроксилем, присутствие которых в сланцевой смоле другими методами не доказано. Это, по-видимому, объясняется тем, что набор масс-спектров в библиотеке ЭВМ качественно и количественно не соответствует составу сланцевой смолы. Известно также [2], что масс-спектры тяжелых компонентов сланцевой смолы в первую очередь отражают особенности их углеводородного скелета и мало чувствительны к содержанию функциональных групп. Таким образом, каждый выделенный спектр отражает особенности углеводородной структуры компонентов одной характеристической группы соединений нейтральной сланцевой смолы.

Первый выделенный спектр (в таблицах и на рис. 1 — I) характеризует алифатическую насыщенную структуру, второй (II) — структуру с системой сопряженных двойных связей (включая ароматические) и третий (III) — структуру, в которой основным элементом являются насыщенные циклы. Интересно отметить, что большинство соединений, имеющих масс-спектры, близкие ко второму выделенному

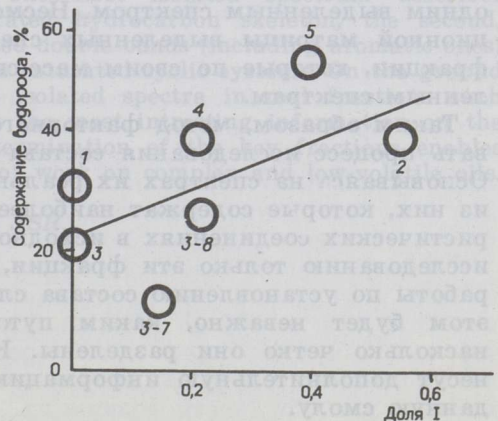


Рис. 2

Зависимость содержания алифатического водорода (область химических сдвигов от 1,2 до 2,0 м.д.) в реальной фракции (см. табл. 3) от доли первого выделенного спектра (I) в масс-спектре этой фракции

спектру, являются природными терпенами. Доля первого выделенного спектра в масс-спектрах реальных фракций коррелирует ($r = 0,61$) с содержанием водорода в алифатических цепях, которое определено по спектрам ^1H ЯМР (см. рис. 2). Все это указывает на правдоподобность расшифровки выделенных масс-спектров.

Фракцию 3-7, масс-спектр которой главным образом (на 86 %) описывается вторым выделенным спектром, еще раз разделяли на силикагеле. В качестве элюента применяли смесь гексана с диэтиловым эфиром в объемном соотношении 5 : 1. Обработка масс-спектров полученных подфракций дала в результате только один фактор. Это убедительно доказывает, что выделенные спектры действительно представляют собой масс-спектры групп соединений, которые близки не только по структуре (по масс-спектрам), но и по физико-химическим свойствам (по поведению в процессе межфазового распределения). Таким образом, выделенные спектры являются характеристическими для исходной смолы. Очевидно, что установление реальных фракций, масс-спектры которых наиболее близки к указанным спектрам, может стать ключом при изучении состава исходной смолы.

Таблица 3

Концентрационная матрица выделенных масс-спектров

Фракция	I	II	III
1	0	0,72	0,28
2	0,54	0,45	0,01
2-3	0,36	0,01	0,63
2-4	0,09	0,18	0,73
2-5	0,56	0,27	0,17
2-6	0,49	0,25	0,26
2-7	0,60	0,14	0,26
2-8	0,70	0,13	0,17
3	0	0,39	0,61
3-5	0,34	0,52	0,14
3-6	0,34	0,59	0,07
3-7	0,14	0,86	0
3-8	0,22	0,47	0,31
4	0,21	0,40	0,39
5	0,39	0	0,61

Из табл. 3 следует, что среди реальных фракций исходной смолы нет ни одной, масс-спектр которой полностью совпал бы с каким-либо одним выделенным спектром. Несмотря на это, на основе концентрационной матрицы выделенных спектров можно выбрать три такие фракции, которые по своим масс-спектрам наиболее близки к выделенным спектрам.

Таким образом, метод факторного анализа позволяет оптимизировать процесс исследования состава сложных и труднолетучих смол. Основываясь на спектрах их реальных фракций, можно выбирать те из них, которые содержат наиболее ценную информацию о характеристических соединениях в исходной смоле. Подвергая дальнейшему исследованию только эти фракции, можно заметно сократить объем работы по установлению состава сложных труднолетучих смол. При этом будет неважно, каким путем получены фракции смеси и насколько четко они разделены. Кроме того, выделенные спектры несут дополнительную информацию, которая характеризует только данную смолу.

1. Арро Я. В., Грюнер Э. Г., Маринуу Л. М. Состав тяжелой нейтральной смолы сланца-кукерсита. 1. Характеристика групп, составляющих фракцию 573—653 К. — Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, с. 304—310.
2. Грюнер Э. Г., Арро Я. В., Мюрисепп А.-М. А. Состав тяжелой нейтральной смолы сланца-кукерсита. 2. Масс-спектрометрия групп, составляющих фракцию, выкипающую в пределах 573—653 К. — Там же, 1986, 3, № 2, с. 160—168.
3. Malinowski E. R. Obtaining the key set of typical vectors by factor analysis and subsequent isolation of component spectra. — *Anal. Chim. Acta*, 1982, 134, p. 129—137.
4. Malinowski E. R., Howery D. G. *Factor Analysis in Chemistry*. — New York, 1980.
5. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. — Л., 1972.
6. Курманский С. П., Нехорошев С. А., Лебедев К. С., Дерендяев Б. Г. Диалоговая система «ПОИСК МС» и ее аналитические возможности при решении масс-спектрометрических задач. — 5-я Всесоюз. конф. по аналит. химии орган. соединений: Тез. докл. М., 1984, 12.

Представил К. Э. Уров

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
16.04.1986

J. V. ARRO, E. G. GRÜNER, Ü. L. HALDNA,
R. J. JUGA, A. A. METSALA

COMPOSITION OF NEUTRAL HEAVY SEMICOKING OIL OF KUKERSITE SHALE

3. DETERMINATION OF KEY FRACTIONS BY FACTOR ANALYSIS

The mass spectra of 15 narrow fractions of the neutral heavy semicoking oil of kukersite shale boiling at 573—653 K were studied by the factor analysis techniques suggested by E. Malinowski. Abstract factor analysis showed that three factors were necessary to describe the initial data matrix. Spectral isolation factor analysis, based on key mass numbers revealed three isolated spectra.

It was shown that each of the isolated spectra corresponds to one of the characteristic groups of compounds of the neutral heavy kukersite oil having a related hydrocarbon structure. The first isolated spectrum describes compounds with an aliphatic saturated hydrocarbon skeleton, the second, compounds with a system of conjugated double bonds (including aromatic ones) and the third spectrum corresponds to saturated cyclic systems. On the ground of the concentration matrix of the isolated spectra in real fractions such fractions can be chosen which carry the most interesting information on the oil under study (key fractions). Determination of the key fractions enables us to essentially reduce the amount of work on complex and low-volatile oils.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn