

А. Ф. ШЛЯХОВ

ГАЗОВАЯ  
ХРОМАТОГРАФИЯ  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ГЕОХИМИИ

А. Ф. ШЛЯХОВ

ГАЗОВАЯ  
ХРОМАТОГРАФИЯ  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ГЕОХИМИИ



МОСКВА «НЕДРА» 1984



**Шляхов А. Ф.** Газовая хроматография в органической геохимии. — М.: Недра, 1984, — 222 с.

В книге изложены основы аналитической газовой хроматографии применительно к исследованиям состава нефти и органического вещества пород. Особое внимание уделяется капиллярной газовой хроматографии, а также точности и достоверности качественного и количественного анализов. Детально излагаются современные газохроматографические методики определения нормальных и изопреноидных алканов, полициклических нафтен, ароматических углеводородов и т. п.

Для специалистов, занимающихся вопросами молекулярной органической геохимии и нефтяной геологии, а также для широкого круга химиков-аналитиков, применяющих газовую хроматографию для исследования сложных смесей.

Табл. 48, ил. 73, список лит. — 300 назв.

Рецензент — д-р хим. наук. *А. А. Жуховицкий* (МИСиС).

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Газовая хроматография как метод анализа занимает главенствующее место в аналитических исследованиях нефтей и органического вещества современных и древних осадков, на результатах которых во многом базируется современная органическая геохимия. Высокая разделительная способность газохроматографических колонок позволяет определять содержание индивидуальных соединений в чрезвычайно сложных по составу геохимических объектах. Выявляющаяся в последнее время практическая ценность рекомендаций молекулярной органической геохимии для нефтепоисковой геологии и для службы контроля загрязнений окружающей среды послужила толчком к дальнейшему развитию и совершенствованию газохроматографических методик анализа.

Наблюдается тенденция к расширению круга геохимически информативных соединений и повышению достоверности получаемой информации. Это вызывает необходимость проведения многоступенчатого анализа с использованием нескольких колонок или детекторов с различной селективностью и ведет к увеличению времени определения. Вместе с тем заметно стремление к повышению производительности анализов, к ограничению числа определяемых веществ. Как в том, так и в другом случае возрастают требования к метрологической проработке методик и качеству хроматографической аппаратуры. Работы по этим вопросам опубликованы как в геохимических, так и в хроматографических журналах, материалах различных конференций и симпозиумов и не всегда доступны. Автор надеется, что систематизация указанных сведений будет способствовать повышению уровня разрабатываемых методик.

Целью настоящей книги является обобщение современных достижений газохроматографического анализа применительно к геохимическим исследованиям, ознакомление широкого круга геохимиков с теоретическими и методическими новшествами газовой хроматографии, еще не вошедшими в широкую практику. К ним относятся в первую очередь методы приготовления, испытания и эксплуатации высокоэффективных капиллярных колонок, способы дозирования в капиллярные колонки, критерии разделительной способности хроматографических колонок, новые высокочувствительные и селективные детекторы.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АФД — азотнофосфорный детектор
- БДС — бутандиолсукцинат
- ГЖХ — газожидкостная хроматография
- ГХ — газовая хроматография
- ГХ-МС — хромато-масс-спектрометрия
- ДМСО — диметилсульфоксид
- ДМФА — диметилформамид
- ДЭГА-ПЭ — диэтиленгликольадипат, «сшитый» с пентаэритритом
- ДЭГС — диэтиленгликольсукцинат
- ЖХ — жидкостная хроматография
- НФ — неподвижная фаза
- ОВ — органическое вещество
- ПАУ — полициклические ароматические углеводороды
- ПИД — пламенно-ионизационный детектор
- ПФД — пламенно-фотометрический детектор
- ПЭГ — полиэтиленгликоль
- ПЭГС — полиэтиленгликольсукцинат
- ТСХ — тонкослойная хроматография
- УВ — углеводороды
- ЦГ — циклогексан
- ЭДЦ — эквивалентная длина цепи
- ЭЗД — электронно-захватный детектор

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография как метод разделения веществ открыта М. С. Цветом в 1903 г. Смесь хлорофиллов им была разделена с помощью адсорбционной жидкостной хроматографии на колонке с порошком мела. Компоненты смеси образовали на слое адсорбента окрашенные кольца. Отсюда и название метода — хроматография, т. е. цветопись.

В 1952 г. была опубликована работа А. Джеймса и А. Мартина, в которой обосновывался теоретически и иллюстрировался практическими примерами разделения смесей жирных кислот и

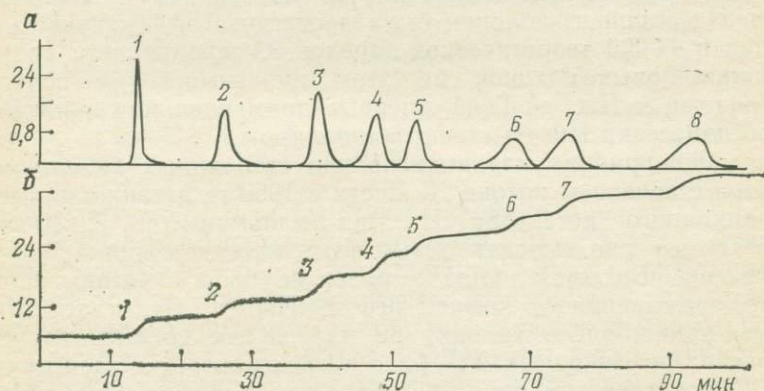


Рис. 1. Хроматограмма жирных кислот. Колонка 3,3 м×4 мм, силикон DC-550 с 10 % стеариновой кислоты на диатомите, 137 °С (А. Джеймс, А. Мартин, 1952 г.).

На вертикальных осях — показания титрометрического детектора в дифференциальной (а) и интегральной (б) форме.

Кислоты: 1 — уксусная; 2 — пропионовая; 3 — изомасляная; 4 — *n*-масляная; 5 —  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диметилпропионовая; 6 — изовалериановая; 7 —  $\alpha$ -метилмасляная; 8 — *n*-валериановая

алифатических аминов метод распределительной газовой хроматографии. На рис. 1 приведена хроматограмма смеси жирных кислот, которая регистрировалась титрометрической бюреткой. Эффективность разделения соответствовала высоте эквивалентной теоретической тарелки ВЭТТ<sup>1</sup>, равной 0,9—1,7 мм. В работе А. Джеймса и А. Мартина изложена теория газохроматографического разделения, рассмотрено влияние условий опыта на величину  $H$ , введено понятие об относительном объеме удерживания, показана линейная зависимость  $\lg V_r$  ( $V_r$  — приведенный объем удерживания)

<sup>1</sup> ВЭТТ =  $H = L/N$ , где  $L$  — длина колонки,  $N$  — число теоретических тарелок.

от углеродного числа в гомологическом ряду, предложен графический метод идентификации по  $V_r$  на двух неподвижных фазах (НФ).

Первые работы по газодсорбционной хроматографии в СССР выполнены Н. М. Туркельтаубом, А. А. Жуховицким и другими исследователями в 1949—1951 гг. Этими же авторами был предложен метод хроматермографии. Под руководством Н. М. Туркельтауба и А. А. Жуховицкого разрабатывались газохроматографические методы анализа постоянных газов и легких углеводородов (УВ) применительно к геохимическим исследованиям.

Исключительно важным этапом в развитии аналитической газовой хроматографии (ГХ) явилось открытие М. Голеем в 1957 г. капиллярной хроматографии. В мае 1958 г. в г. Амстердаме на II Международном симпозиуме по хроматографии М. Голей детально изложил теорию нового метода и продемонстрировал хроматограммы разделения насыщенных УВ и изомеров ксилола на стальных капиллярных колонках ( $45,7 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$ ) с додецилфталатом. На одной из колонок была достигнута эффективность разделения в 44 000 теоретических тарелок. О возможности применения капиллярных колонок на этом же симпозиуме сообщили Г. Дийкстра и Дж. де Гоей, впервые применившие динамический способ нанесения НФ на стенки капилляров.

Создание прибора для вытягивания стеклянных капилляров и дозатора с делением потока Д. Дести в 1959 г., а также пламенно-ионизационного детектора И. Мак-Уилльямом и Р. Дьюаром в 1958 г. помогло выявить новые возможности капиллярной хроматографии. Большой вклад в развитие нового метода сделали ученые, занимающиеся химией нефти. Так, Д. Дести приготовил медную капиллярную колонку  $82 \text{ м} \times 0,28 \text{ мм}$  со скваланом для разделения насыщенных УВ  $\text{C}_8$  с эффективностью разделения в 117 000 теоретических тарелок, а также проанализировал пробы нефти и органического вещества (ОВ) пород и заключил, что капиллярная ГХ является перспективным видом исследований для геохимических методов разведки залежей нефти. На рис. 2 приведена хроматограмма сырой нефти, на которой видны пики норпристана, пристана и фитана. Д. Дести удалось также получить хроматограмму УВ, выделенных из 50 мг измельченной породы нагреванием при  $200^\circ \text{C}$ .

В последнее время основное внимание при методических исследованиях по ГХ уделялось воспроизводимому получению высокоэффективных и термостойких стеклянных капиллярных колонок и разработке способов дозирования. Возросли требования к правильности количественных определений.

Объекты исследования органической геохимии весьма сложны по составу, содержат набор соединений, принадлежащих к разным химическим классам, и сильно различаются по летучести. Важную геохимическую информацию дает изучение распределения структурных изомеров и стереоизомеров. В ряде случаев необходимо определение концентраций компонентов на уровне не-

скольких частей на миллиард. Представляет интерес для геохимии информация, заключенная в структуре природного полимера — керогена. Таким образом, задачи и требования молекулярной органической геохимии побуждают применять весь арсенал средств, имеющих в распоряжении ГХ. Вместе с тем молекулярная органическая геохимия в основном оперирует соединениями,

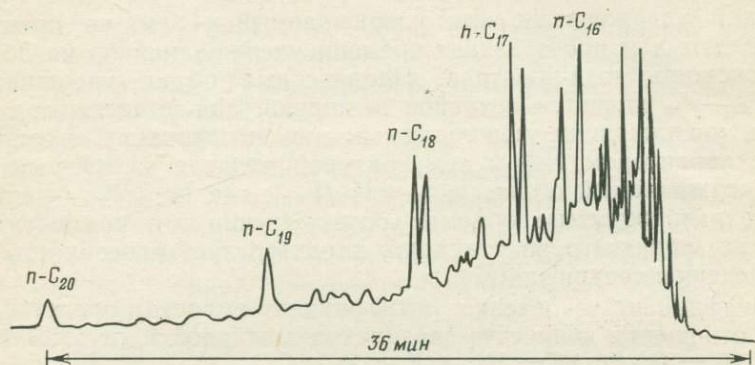


Рис. 2. Хроматограмма разделения сырой нефти. Стальная колонка 15 × 0,25 мм, апиезон L, 205 °С, азот, масса пробы (*q*) около 10 мкг. По Д. Дести (1959 г.).

принадлежащими к ограниченному кругу химических семейств, среди которых выделяются парафиновые УВ, кислородсодержащие производные парафинов (кислоты, спирты, эфиры), полициклические нафтены, стеролы, ароматические УВ, тиофены. Качественный состав индивидуальных соединений и количественные соотношения между ними в образцах нефтей и ОВ имеют определенные черты сходства, что предопределяет общие характерные особенности геохимических методик анализа.

## ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ПОНЯТИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Газовая хроматография — метод разделения, основанный на различии в распределении веществ между подвижной газообразной фазой и неподвижным сорбентом. В газожидкостной хроматографии (ГЖХ) сорбентом служит тонко измельченный инертный пористый материал, поверхность которого покрыта пленкой малолетучей жидкости — неподвижной фазой. Сорбент засыпают в стеклянную или металлическую трубку диаметром 1—8 мм и получают набивную или насадочную хроматографическую колонку. Тонкий слой сорбента или непосредственно жидкости можно нанести на внутренние стенки капилляра диаметром 0,15—1 мм, оставляя свободным пространство в центре колонки. После прохождения колонки вещество попадает в детектор — устройство, регистрирующее поток или концентрацию вещества. Чем лучше вещество растворяется в жидкости, тем больше времени оно находится в НФ

и тем больший объем газа-носителя (объем удерживания  $V_{dr}$ ) надо пропустить через колонку, чтобы элюировать вещество:  $V_{dr} = V_m + V_L K$ , где  $V_m$  — удерживаемый «мертвый» объем несорбирующегося вещества, равный объему свободного пространства колонки;  $V_L$  — объем жидкости (НФ) в колонке;  $K = c_L/c_m$  — коэффициент распределения, равный отношению концентраций вещества в жидкой и газовой фазах.

Объем удерживания, или удерживаемый объем, на практике определяют как произведение времени удерживания  $t_{dr}$  на объемную скорость газа-носителя. Приведенный объем удерживания  $V_r = V_{dr} - V_m$  является исходной величиной для вычисления параметров удерживания, используемых в идентификации, и определяется характером НФ и температурой разделения. Относительный удерживаемый объем  $V_{r\text{отн}} = V_{ri}/V_{r\text{ст}}$ , где  $V_{ri}$  и  $V_{r\text{ст}}$  — приведенные удерживаемые объемы соответственно  $i$ -го компонента и вещества, принятого за стандарт, характеризует способность НФ к разделению соединений.

Коэффициент извлечения (коэффициент емкости) представляет собой отношение количеств соединения в жидкой и газовой фазе:  $k = V_r/V_m = (V_L/V_m)K = V_L c_L / (V_m c_m)$ .

Важным параметром является степень расширения (размывания) начальной зоны вещества, или эффективность разделения, характеризуемая высотой эквивалентной теоретической тарелки  $H$  и числом теоретических тарелок  $N: H = L/N$ ,  $N = 5,54 (V_{dr}/\mu)^2$ , где  $\mu$  — ширина хроматографического пика на половине высоты.

Так как основным средством разделения и анализа сложных смесей являются капиллярные колонки, то дальнейшее изложение теории и методических приемов мы будем проводить в рамках капиллярной ГХ.

Уравнение М. Голяя, описывающее зависимость  $H$  от средней линейной скорости газа-носителя  $\bar{\alpha}$  для колонок с гладкими стенками (колонки WCOT), имеет следующий вид:

$$H = B/\bar{\alpha} + (C_G + C_L)\bar{\alpha}, \quad (1)$$

где  $B$ ,  $C_G$ ,  $C_L$  — члены, описывающие соответственно продольную диффузию в газовой фазе и сопротивление массопередаче в газовой и жидкой фазах,

$$B = 2D_G, \quad (2)$$

$$C_G = \frac{1 + 6k + 11k^2}{(1 + k)^2} \frac{r^2}{24D_G}, \quad (3)$$

$$C_L = \frac{k^3}{6(1 + k)^2} \frac{r^2}{K^2 D_L}, \quad (4)$$

где  $r$  — радиус колонки,  $D_G$  и  $D_L$  — коэффициенты диффузии соответственно в газовой и жидкой фазах.

Для колонок с пористым слоем (колонки SCOT или PLOT) члены  $C_G$  и  $C_L$  записываются следующим образом:

$$C_G = \left\{ \frac{1 + 6k + 11k^2}{(1+k)^2} + \frac{8 + 32k}{(1+k)^2} a_2 + \frac{8k^2}{(1+k)^2} \frac{a_1^2}{a_2} \right\} \frac{r^2}{24D_G}, \quad (5)$$

$$C_L = \frac{k^3}{6(1+k)^2} \frac{1 + 2a_2}{F^2} \frac{r^2}{K^2 D_L}, \quad (6)$$

где  $a_1$  — отношение среднего извилистого пути к радиусу колонки,  $a_2$  — отношение средней толщины свободного пространства в слое к радиусу колонки,  $F$  — отношение поверхности жидкой фазы к поверхности гладкой стенки.

Очевидно, что при  $a_1 = a_2 = 0$  и  $F = 1$  уравнение (5) перейдет в уравнение (3), а уравнение (6) — в уравнение (4).

Зависимость  $H$  от количества неподвижной фазы в колонках типа WCOT можно представить, если ввести в член  $C_L$  отношение объемов подвижной и неподвижной фаз  $\beta$  и толщину жидкой пленки  $d_f$  в соответствии с уравнением  $K = \beta k = rk/2d_f$ . Тогда

$$C_L = \frac{2k}{3(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_L}. \quad (7)$$

Снижения величины  $H$  можно добиться уменьшением толщины пленки, радиуса капилляра и увеличением коэффициента извлечения. Для выигрыша во времени разделения следует применять колонки с тонкой пленкой НФ. Теоретически достижимую максимальную эффективность для колонок WCOT можно рассчитать, если пренебречь членом  $C_L$

$$H_{\min(\text{теор})} = r \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1+k)^2}}. \quad (8)$$

Сравнением практически достигаемой эффективности разделения с теоретически возможной оценивают качество приготовленной колонки (L. Ettre, 1974 г.)

$$C_{\text{эф}} = 100 (H_{\min(\text{теор})}/H_{\min(\text{прак})}). \quad (9)$$

Для колонок SCOT выражение (8) имеет более сложный характер

$$H_{\min} \approx r \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1+k)^2} + \frac{8a}{3} + \frac{16ka}{3(1+k)^2}}, \quad (10)$$

где  $a$  — отношение толщины пористого слоя к радиусу колонки. По данным Л. Эттре, для колонок SCOT  $C_{\text{эф}}$  достигает 81—83 %.

Качество разделения двух компонентов определяется критерием разделения, или степенью разделения

$$R = \frac{t_{r_2} - t_{r_1}}{\mu_1 + \mu_2} = \frac{V\bar{N}}{4,7} \frac{V_{r\text{отн}} - 1}{V_{r\text{отн}}} \frac{k}{k+1}. \quad (11)$$

Как видно из уравнения (11), для достижения одного и того же значения  $R$  при  $V_{r\text{отн}} = \text{const}$  в различных участках хроматограммы (различные значения  $k$ ) необходимо разное число теоретических тарелок. Значения  $N$ , измеренные по пикам с разными  $V_r$ , могут различаться в 10 раз. Таким образом, для сопоставления

данных по эффективности разделения необходимо приводить значения  $k$  для тех пиков, по которым рассчитывают  $N$ . Некоторые исследователи предпочитают пользоваться числом эффективных теоретических тарелок  $N_{эф} = 5,54(V_r/\mu)^2$ . Однако значения  $N_{эф}$  также не остаются постоянными на протяжении всей хроматограммы.

Как показал Р. Кайзер (концепция АВТ) [170], для получения стабильной характеристики эффективности разделения следует учитывать начальную ширину полосы  $b_0$ .

Число реальных теоретических тарелок определяется по формуле

$$N_{реал} = 5,54 \left( \frac{kt_m}{b_k - b_0} \right)^2 = 5,54 \left( \frac{t_m}{a} \right)^2, \quad (12)$$

где  $k$  — фактор емкости (или коэффициент извлечения), соответствующий пику, используемому для расчета,  $t_m$  — время удерживания несорбирующегося компонента,  $kt_m$  — приведенное время удерживания пика с данным  $k$ ,  $b_k$  — ширина пика с данным  $k$ ,  $b_0$  — ширина пика с  $k=0$ , определяемая по экспериментальной зависимости  $b_k = ak + b_0$ .

Значение  $N_{реал}$  не зависит от внеколоночных эффектов и характеризует величину относительного размывания пика непосредственно в колонке, т. е. качество нанесенного слоя сорбента. Качество дозирования отражает величина  $Q_s = 10a/(10a + 2b_0)$ .

Для практики важно оценить разделительную способность колонки, точнее — всей хроматографической системы. Наиболее полно отвечает этой задаче концепция числа разделения  $TZ$  (R. Kaiser, 1962 г.; G. Struppe, 1962 г.), которую последовательно отстаивал Р. Кайзер. Число разделения определяет количество хорошо разделенных пиков (при  $R=1$ ), помещающихся на хроматограмме между соседними членами гомологического ряда  $n$ -алканов. Величина  $TZ$  равна значению  $R$  для пары  $n$ -алканов, уменьшенному на 1. Число разделения может применяться в условиях программирования температуры и скорости газа-носителя. Изменение  $TZ$  пропорционально  $\sqrt{L}$ . Число разделения зависит от природы НФ, температуры, коэффициента  $k$  и для сравнения различных колонок во многих случаях не применимо. По нашему мнению, величину, эквивалентную  $TZ$ , целесообразно использовать для определения разделительной способности колонки по отношению к конкретной многокомпонентной смеси анализируемых веществ. В этом случае  $TZ$  подсчитывается по соединению данной смеси, имеющим наибольшее и наименьшее удерживание. Более универсальным параметром является  $SN_{реал}$ , который измеряет число разделенных пиков в области значений  $k$  от 0 до 10 [171]

$$SN_{реал} = \left( \log \frac{10a + b_0}{b_0} / \log \frac{t_m + a}{t_m - a} \right) - 1. \quad (13)$$

Разделительная способность с учетом времени определяется как  $SN_{t реал} = SN_{реал}/11t_m$ .

Главное преимущество капиллярных колонок, на которое сразу указал М. Голей, заключается в низком сопротивлении потоку газа-носителя на единицу длины с сохранением предельно малых значений ВЭТ, достигаемых на лучших набивных колонках. В принципе можно работать с капиллярными колонками длиной в несколько сот метров с эффективностью разделения в 1—2 млн. теоретических тарелок. На длинных капиллярных колонках разделяют сложные многокомпонентные смеси. Применяя короткие колонки и высокую скорость газа-носителя, можно определять вещества с очень малой летучестью [195, 299], анализировать реакционные и химически нестойкие соединения при пониженной температуре. Комбинация высокоэффективных колонок с прямым вводом пробы перспективна в анализе следов [300]. Вероятно, в будущем короткие капиллярные колонки (2—15 м) заменят насадочные колонки и для простых разделений (М. Verzele, 1982 г.). К недостаткам капиллярных колонок следует отнести более жесткие ограничения величины дозы из-за высоких значений  $\beta$ , сложность приготовления высокоэффективных термостойких колонок, необходимость тщательного и аккуратного аппаратного оформления.

Эффективность разделения на капиллярных колонках зависит главным образом от качества слоя НФ или слоя сорбента и эффективности системы дозирования, а также от температуры и скорости газа-носителя. Основным требованием к пленке НФ является равномерность по толщине. Пленка должна покрывать всю поверхность стенок колонки, не оставляя свободных участков. Капилляры с инертными и хорошо смачиваемыми стенками стремятся покрывать по возможности тонкой пленкой — 0,1—0,025 мкм. Такие колонки имеют высокую эффективность разделения. Тонкие пленки малополярных НФ отличаются меньшей термостойкостью [145]. Жидкие НФ имеют тенденцию свертываться в капельки. Этому недостатку менее подвержены смолообразные НФ, которые вообще лучше наносятся на стеклянную поверхность. Изменение толщины пленки в этом интервале мало сказывается на величине удерживания, так как в удерживание соединений существенный вклад вносит адсорбция. Вместе с тем при условии хорошо дезактивированной поверхности адсорбция не искажает форму пика. Колонки с тонкими пленками рекомендуются для анализа высококипящих соединений. Наиболее широкое применение получили пленки НФ с толщиной 0,1—0,4 мкм. Увеличение  $d_f$  для полярных НФ снижает отрицательные эффекты адсорбции, для малополярных НФ это явление мало заметно. С ростом  $d_f$  отмечается уменьшение полярности, а также кислотности (или щелочности) колонок; с увеличением  $d_f$  растет допустимая нагрузка. Увеличение  $d_f$  свыше 0,4 мкм несколько снижает эффективность разделения колонки. Для пленки полярной НФ с  $d_f$  5 мкм снижение величины  $TZ$  составляет всего 25 % [145]. Пленки с  $d_f$  более 1 мкм отлича-

ются пониженной стойкостью. Колонки со сравнительно толстыми пленками (0,6—3,0 мкм) и, следовательно, с увеличенными  $k$  рекомендуются для анализа наиболее летучих компонентов, микропримесей, высокополярных соединений.

### Приготовление высокоэффективных и термостойких капиллярных колонок

Возможность создания равномерного и устойчивого слоя НФ на внутренней поверхности капилляра определяется в первую очередь химической и геометрической структурой поверхности. Металлические капилляры, если они свободны от полимерных органических загрязнений, пригодны для получения высокоэффективных колонок. Однако адсорбционная и каталитическая активность металла ограничивает круг их применения углеводородами. Для получения высокоэффективных стеклянных колонок необходимо, чтобы поверхность стекла хорошо смачивалась НФ, т. е. должно выполняться условие превышения критическим поверхностным натяжением твердого носителя поверхностного натяжения НФ. На гладкой и чистой поверхности стекла это условие справедливо для неполярных смолообразных НФ. Свойства поверхности стекла зависят от его состава и природы веществ, сорбируемых стеклом из окружающей среды. Используют стекла двух сортов — мягкое известково-натриевое и боросиликатное. Способы модификации поверхности разрабатывают применительно к сорту стекла. Воспроизводимое улучшение смачиваемости стекла легче всего достигается созданием шероховатой поверхности. Шероховатость понижает краевой угол жидкости в соответствии с соотношением Р. Венцеля и Б. В. Дерягина  $\cos \theta' / \cos \theta = A'/A$ , где  $\theta$  и  $\theta'$  — краевые углы на гладкой и шероховатой поверхности,  $A$  и  $A'$  — площадь гладкой и шероховатой поверхности.

Если шероховатость образуется за счет канавок с поперечным сечением в форме равнобедренного треугольника с углом  $\varphi$  при вершине, то, по данным Ю. В. Горюнова, опубликованным в 1972 г., жидкость будет растекаться по канавке при условии  $\varphi < 180^\circ - 2\theta$ .

В настоящее время наибольшее применение находит способ травления поверхности известково-натриевого стекла газообразным  $\text{HCl}$ , впервые предложенный М. Новотны и К. Тесаржигом (М. Novotny, К. Tesarik, 1968 г.). Большинство исследователей считает, что оптимальные условия заключаются в нагревании запаянного с обоих концов капилляра с  $\text{HCl}$  (газ) в течение 3 ч при  $350^\circ\text{C}$ . Иногда время нагрева увеличивают до 24 ч или ведут реакцию в потоке  $\text{HCl}$  (газ) 2 ч при  $400^\circ\text{C}$ . В результате воздействия  $\text{HCl}$  на поверхности стекла образуются кристаллы  $\text{NaCl}$  [44]. Стекло становится молочно-белым. Слой кристаллов  $\text{NaCl}$  можно нанести удалением воды из пленки 10 %-ного раствора  $\text{NaCl}$  при  $80^\circ\text{C}$  [242, 294]. Приготовленные таким способом ко-

лонки с неполярными и среднеполярными НФ обладают некоторой активностью.

По Дж. Маршаллу и М. Сандерсону [196], после деполировки хлористым водородом капилляры продувают 3ч при 400 °С сухим азотом. В результате хвосты пиков полярных соединений на ОУ-101 уменьшаются и возрастает термостойкость НФ. Полярные НФ сами дезактивируют поверхность. Перед нанесением малополярных НФ поверхность дезактивируют полиэтиленгликолем (ПЭГ-20М) или силанизацией. Дезактивацию посредством нанесения неэкстрагируемого слоя ПЭГ-20М впервые применил Д. Кронин (D. Cronin) в 1974 г. Л. Бломберг [76] несколько видоизменил методику. На протравленный капилляр наносят слой 5 %-ного раствора ПЭГ-20М в хлористом метиле, отгоняют растворитель, запаивают концы и нагревают капилляр 24 ч при 280 °С; ПЭГ-20М, не вступивший в реакцию, вымывают хлористым метилом и метанолом. Р. Аррендайл и др. [62] предложили использовать для дезактивации колонок суперокс ТМ-4 (ПЭГ с молекулярной массой 4 000 000). Дж. Франкен и Р. Де Нийс [117] дезактивировали стеклянную поверхность парами ПЭГ-20М. Насадочную колонку с 5 %-ным раствором ПЭГ-20М на хромосорбе W нагревали при 250 °С и выдували из нее пары азотом в течение 12 ч в капиллярную колонку, температура которой была на 5—10 °С ниже. Дезактивированные посредством ПЭГ колонки сохраняют эффективность при работе с программированием температуры до 250 °С. Вместе с тем отмечается [38], что дезактивация колонок этим способом может изменять величины удерживания некоторых полярных соединений.

Было предложено проводить дезактивацию колонок последовательным пропуском при комнатной температуре 0,5—1 %-ного раствора HF и 1 %-ного раствора КОН или 0,1—0,5 %-ного раствора KF в метаноле [130, 203]. Модифицированные этим способом колонки особенно эффективными оказались для разделения алифатических и ароматических аминов.

Одним из самых действенных методов химической дезактивации является силанизация стеклянной поверхности, эффективно устраняющая адсорбционную и каталитическую активность колонок. Первая работа по силанизации капилляров выполнена В. И. Калмановским, А. В. Киселевым, В. Р. Лебедевым и др. в 1961 г. Силанизированные капилляры незаменимы в биохимических исследованиях реакционноспособных соединений. Для силанизации в газовой и жидкой фазах использовали гексаметилдисулан, аллилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, триметилхлорсилан, силил-8, 3-аминопропилтриэтоксисилан и другие соединения. Наиболее эффективен гексаметилдисулан. Т. Уэлш и др. [296] рекомендовали обрабатывать капилляры парами чистого гексаметилдисулана в течение 20 ч при 300 °С. К. Гроб и др. [139] развили высокотемпературную методику силилирования и получили инертную и истинно нейтральную поверхность, выдерживающую 350 °С в условиях программирования температуры. В ка-

честве силанизирующих агентов были использованы гексаметил-, дифенилтетраметил- и тетрафенилдиметилдисилазаны и трифенилсилиламин. Для получения воспроизводимых результатов стеклянный капилляр предварительно обрабатывают 12—15 ч 20 %-ной HCl при 140—150 °C (мягкое стекло) или при 160—180 °C (боросиликатное стекло). Капилляр промывают 2 %-ной HCl и затем дегидратируют поверхность стекла нагреванием в вакууме 30—40 мин при 220—250 °C. К. Гроб рекомендует кислотное выщелачивание как начальную операцию и для других способов модифицирования стеклянной поверхности. Кислота растворяет и удаляет оксиднометаллическую фазу и частично органические загрязнения, освобождает кремнеземную структуру. Поверхность разных сортов стекла становится сходной.

Для проведения силанизации через капилляр пропускают пробку чистого силанизирующего агента или раствор его в бензоле, вакуумируют капилляр, герметизируют и нагревают 8—12 ч при 400 °C. В результате взаимодействия силанольных групп с силанизирующими агентами триметил-, фенилдиметил-, дифенилметил- и трифенилсилильные группы связываются с поверхностью стекла. Чем больше фенильных групп в покрытии, тем более полярной может быть НФ, смачивающая гладкую силанизированную поверхность. Высокоэффективные колонки были получены с такими НФ средней полярности, как OV-17, UCON HB, OV-225.

Для дезактивации стекла и обеспечения смачивания поверхности полиметилфенилсилоксанами с успехом использовался гексафенилциклотрисилоксан. Силанизацию проводили 15 ч при 400 °C в присутствии NH<sub>3</sub>. Получены высокоэффективные колонки (3000—4800 теоретических тарелок на 1 м, *k*<sub>10</sub>—15) с OV-25, OV-1701 и смолообразным полиметилфенилсилоксаном, содержащим 50 % фенильных групп (J. Vuijten, L. Blomberg, K. Markides, 1982 г.).

Для приготовления эффективных колонок с дексилон-400 обрабатывают капилляры из щелочного стекла хлористым водородом 2 ч при 400 °C и силанизируют N, O-бис(триметилсилил)-трифторацетамидом или гексаметилдисилазаном при 200 °C [197]. Если силанизирование проводят смесью гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана (5 : 1), то капилляр продувают затем гелием при 320 °C для удаления NH<sub>4</sub>Cl. Максимальная температура применения колонки с дексилон-400 в изотермическом режиме 340 °C, при программировании температуры 375 °C, в комбинации с масс-спектрометром 320 °C. Зафиксированы узкие симметричные пики полиаренов с числом колец до девяти.

Травление боросиликатного стекла проводят фтористым водородом. Хорошие результаты получают с соединениями, разлагающимися с выделением HF. К. Тесаржик и М. Новотны (1968 г.), Й. Шике и др. [243] использовали 2-хлор-1,1,2-трифторэтилметилловый эфир, Ф. Онушка и др. [228] — кислый фтористый аммоний (NH<sub>4</sub>F·HF). Стенки капилляра из пирекса покрывают слоем реактива, запаивают концы и нагревают 3—8 ч при 400—480 °C.

Коричневые отложения углерода удаляют пропусканием кислорода в течение 6—10 ч при 450—480 °С. Образующиеся «усы» кремнезема имеют длину 4—10 мкм. Более мягкое травление капилляров из боросиликатного стекла на глубину 0,05—0,4 мкм можно осуществить промыванием капилляров насыщенным раствором бифторида аммония при комнатной температуре в течение 8—12 ч (Т. L. Peters, Т. J. Nestrick, L. L. Lamparski, 1982 г.).

Х. Бадингс и др. [64] разработали методику осаждения на стенках капилляров из мягкого стекла слоя аморфного оксида кремния. Капилляр обрабатывают 1 %-ной HF и 20 %-ной HCl, продувают влажным воздухом, заполняют парами SiCl<sub>4</sub>, запаивают концы и выдерживают при 450 °С 30 мин. Деактивация колонки проводят посредством ПЭГ-20М или силилированием в газовой фазе.

Колонки с шероховатой поверхностью занимают промежуточное положение между колонками с гладкими стенками (типа WCOT) и колонками с пористым слоем типа SCOT или PLOT, получаемым путем отложения частиц из достаточно инертного материала. Для этой цели пригоден силанизированный кремнезем силанокс-101. Впервые силанокс применили независимо друг от друга в 1973 г. А. Герман (А. German) и М. Блумер (М. Blumer). Эффективные колонки с силаноксом-101 получают только с неполярными НФ. Для полярных НФ используют силанизированный хромосорб R, Каб-О-Сил (аморфный кремнезем), дезактивированный бензилтрифенилфосфонийхлоридом, каолин, карбопак А (графитированная сажа). По данным Г. Горетти и др. [131, 132], карбопак А и каолин участвуют в удерживании компонентов. Однако даже с неполярными НФ носители-адсорбенты, дезактивированные ПЭГ-1500, позволяют получать достаточно симметричные пики полярных соединений. Колонки типа SCOT обладают высокой термостойкостью. Так, например, нанесенные на каолин ПЭГ-1500 и эмульфор О имели предельную температуру применения 200—210 °С, а FFAR и ПЭГ-20М—250—260 °С.

По мнению К. Гроба (1977 г.), универсальная методика обработки поверхности должна включать закрытие стеклянной поверхности инертным материалом, который должен быть гладким для нанесения неполярных НФ и шероховатым для нанесения полярных НФ. Кремнеземная поверхность катализирует распад органических молекул НФ и способствует процессу «лакообразования» малополярных силоксанов. Особенно сильно это воздействие проявляется при температуре 300—350 °С.

К. Гроб и др. [144] разработали воспроизводимый метод приготовления капиллярных колонок, основанный на осаждении слоя кристаллов карбонатов бария на внутренней поверхности. Через выщелоченный предварительно кислотой капилляр прогоняют посредством сжатого CO<sub>2</sub> пробку раствора гидроксида бария (0,2—5 %) с добавкой детергента. Между CO<sub>2</sub> и Ва(ОН)<sub>2</sub> должно быть пространство, заполненное воздухом, чтобы образование кристаллов ВаСО<sub>3</sub> происходило в пленке жидкости, а не во всем объеме

раствора. Выяснилось, что кристаллы  $\text{BaCO}_3$  вырастают исключительно на поверхности стекла, и слой соли является устойчивым. Для приготовления колонок с полярными НФ используют 5 %-ный раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , образующий шероховатую поверхность, с неполярными НФ — 0,2 %-ный раствор, дающий гладкую поверхность. Перед нанесением малополярных и среднеполярных НФ промывают колонку 0,05 %-ным раствором ПЭГ-200М или 1 %-ным раствором ПЭГ-1000 в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушат в вакууме и нагревают в потоке водорода 20 мин при 280 °С. Операцию повторяют с 0,1 %-ным раствором UCON HB-5100, эмульфора или тритона, прогревая колонку при 240 °С. К. Гроб не рекомендует проводить анализы на капиллярных колонках с  $\text{BaCO}_3$  при температуре выше 260 °С.

В последнее время разрабатываются способы химического связывания полимерных НФ со стеклом с одновременным поперечным сшиванием длинных полимерных молекул. Образующийся слой НФ нерастворим в органических растворителях и исключительно термостоек. Отмечается [168], что колонки со стабильными толстыми пленками ( $d_f \sim 2,5$  мкм) перспективны для анализа низкомолекулярных соединений и препаративной капиллярной ГХ.

С. Мадани и др. [194] проводили реакцию *in situ* в среде  $\text{NH}_3$  с первичными полиметилсилоксановыми (100→320 °С, 1 °С/мин, 320 °С, 18 ч) и полиметилфенилсилоксановыми (70→180 °С, 180 °С, 24 ч) полимерами. Колонки сохраняли свою эффективность ( $H$  0,32—0,46 мм) в условиях работы с программированием температуры до 300—320 °С в течение 9—12 мес. А. Монсенни и др. [49] выдерживали слой полиметилсилоксана в атмосфере  $\text{NH}_3$  в течение 48 ч при 320 °С. На колонке проведен количественный анализ триглицеридов (200→370 °С, 5 °С/мин) с факторами отклика для  $\text{C}_{24}$ — $\text{C}_{66}$  в интервале 0,985—1,080. Л. Бломберг и др. [74, 75] полимеризовали слой  $\alpha$ ,  $\omega$ -гидроксиполисилоксана в среде азота или аммиака при 320 °С в течение 18—20 ч. Предварительный синтез полимера с поперечными связями проводили гидролизом смеси  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  в бутаноле. Колонки с  $H$  0,41—0,54 мм применяли полгода для анализа полициклических ароматических УВ (ПАУ) в условиях программирования температуры до 300 °С. Были приготовлены также колонки с продуктами полимеризации  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  с  $\beta$ -цианэтилметилдихлорсиланом или бис( $\gamma$ -цианпропил)-дихлорсиланом. Реакцию *in situ* осуществляли в аммиаке 15 ч при 275 °С. Максимальная рабочая температура колонок составляла 275—300 °С, что значительно выше предельной температуры для силара 10С, ХЕ-60, АН-600.

К. Гроб и Г. Гроб [140] предложили другой подход для создания иммобилизованных НФ. Поперечное сшивание полисилоксановых НФ и связывание их с поверхностью стекла проводят при помощи перекисей дибензоила или дикумила, которые индуцируют образование химической связи между метильными группами соседних молекул. Для связывания НФ со стеклом поверхность стекла предварительно силанизируют, покрывая его метиль-

ными или винильными группами. Раствор НФ и перекиси (0,1—4 % от массы НФ) наносят тонким слоем на стенки капилляра, быстро нагревают колонку в потоке инертного газа (0,02—0,1 мл/мин) до 150—160 °С, выдерживают при этой температуре 1 ч, затем нагревают при 180 °С 1 ч или 12 ч при 160 °С. Фенильные и цианалкильные группы НФ затрудняют процесс поперечного сшивания. Наиболее полярными НФ, которые удалось иммобилизовать, являются OV-61 (33 % фенильных групп) и OV-1701 (7 % фенильных и 7 % цианпропильных групп). Л. Бломберг в 1981 г., применяя статический способ, иммобилизовал OV-215 с помощью перекиси дикумила.

М. Ли и др. [218] успешно провели поперечное сшивание синтезированных ими вязких полиметилфенилсилоксанов, содержащих до 70 % фенильных и 4 % винильных групп, при помощи перекиси дихлорбензола. Эффективность разделения на приготовленных таким способом колонках (12 м×0,31 мм) из плавленного силикагеля достигала 3200 теоретических тарелок на 1 м. При программировании температуры до 400 °С элюировались ПАУ с молекулярной массой более 400. Эффективные капиллярные колонки с поперечношитыми алкилполисилоксанами получены Г. Шомбургом и др. [97] облучением НФ  $^{60}\text{Co}$ -источником.

Широкое применение получили капиллярные колонки из плавленного синтетического кремнезема [8, 38, 168], что устраняет многие проблемы, возникающие из-за недостаточной инертности колонок, их плохой термостабильности и хрупкости [119, 191]. По Р. Дандено и др. [115], колонки изготавливались из аморфного кремнезема чистотой более 99,9 %. Низкое содержание неорганических примесей обуславливает большую адсорбционную и каталитическую инертность поверхности. Вследствие этого пики полярных соединений симметричны, а полимерные НФ каталитически разлагаются в значительно меньшей степени, чем на стекле. Так как плавленный кремнезем обнаруживает некоторую активность поверхности из-за присутствия силанольных групп, то колонки дезактивировали ПЭГ-20М по методу Д. Кронина (D. Cronin, 1974 г.). Приготовленная таким способом колонка 22 м×0,20 мм с SP-2100 (аналог SE-30 и OV-1) показывает 100 000 теоретических тарелок по  $n\text{-C}_{16}(k\ 9,0)$ , что соответствует  $C_{3ф} = 80\%$ . Амины, спирты и фенолы также выходили на этой колонке симметричными пиками. Для *o*-этилфенола ( $k\ 11,1$ ) эффективность составила 4200 теоретических тарелок на 1 м. О термостойкости колонки и характере разделения ПАУ можно судить по хроматограмме (рис. 3), показывающей лауэ незначительное смещение (4,5 пА) нулевой линии при программировании температуры до 280 °С.

С. Липски и др. [119] изготавливали колонки из природного кварца с содержанием оксидов металлов 10—50 млн<sup>-1</sup> и синтетического кремнезема, в котором примесей было только 0,5—1 млн<sup>-1</sup>. Для вытягивания капилляров применяли машину Дести. Электрический нагревательный элемент был заменен горелкой с пламенем кислород — пропан или кислород — водород, обеспечивающей не

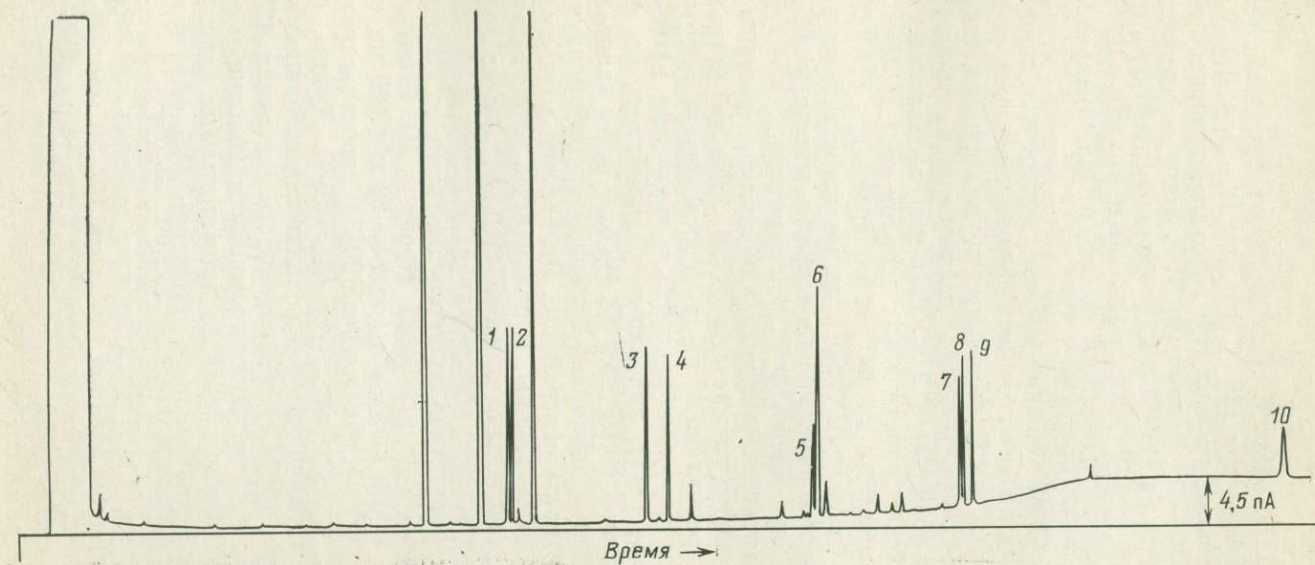


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси полиаренов. Колонка 22 м×0,20 мм из плавленного кремнезема с SP-2100, 80 °С 2 мин, 80→280 °С, 7 °С/мин [115].

1 — фенантрен; 2 — антрацен; 3 — флуорантен; 4 — пирен; 5 — бензантрацен; 6 — хризен+трифенилен; 7 — бенз(e)пирен; 8 — бенз(a)пирен; 9 — перилен; 10 — коронен

обходимую температуру 1700—2100 °С. Использовалась также вертикально смонтированная печь с графитовыми нагревательными элементами высокой чистоты, работающими в атмосфере аргона. Сразу после вытягивания капилляр покрывали термостойкой полимерной оболочкой толщиной около 0,05 мкм для увеличения прочности. Конструкции установок для вытягивания капилляров из плавленного кремнезема и оптимальные рабочие условия рассмотрены В. Преториусом и Д. Дести [230].

Несмотря на высокую чистоту поверхности, кварцевые капилляры имели слабую адсорбционную активность, которую подавляли силилированием или другими методами. Приготовленные из таких капилляров колонки с OV-101 показали хорошую термостабильность при программировании температуры до 300 °С. Получена хорошая эффективность разделения для спиртов, фенолов, аминов, стеролов, кислот. Исследователи отмечали, что колонки, модифицированные неэкстрагируемым слоем ПЭГ-20М, обнаруживали вновь признаки активности поверхности после работы при 250 °С. Кроме того, на 10—15 единиц изменялись индексы удерживания полярных соединений. Вследствие низкой энергии поверхности плавленного кремнезема полярные НФ OV-17, OV-225, силары 5С и 10С образовывали на стенках капилляров капельки, и эффективность разделения была неудовлетворительной. Качественное нанесение полярных НФ достигается только после специальной обработки поверхности [191].

В связи с этим можно заключить, что методы нанесения химически связанных НФ актуальны и для колонок из плавленного кремнезема. Кроме упоминавшейся выше работы Р. Пидена и др. [218] по приготовлению *in situ* пленки полиметилфенилсилоксановых НФ средней полярности, следует отметить также успешный опыт получения эффективных ( $C_{эф}$  92—105 %) колонок из плавленного кремнезема с поперечносвязанным полиэтиленгликолем CP<sup>tm</sup>Wax57CB (R. De Nijs, J. De Zeeuw, 1982 г.).

Представляют интерес также попытки изготовления капилляров из других достаточно инертных материалов. Так, В. Бертш и др. [71] нанесли на стенки стеклянного капилляра слой элементарного Si пиролизом SiH<sub>4</sub> при 400 °С. Несмотря на принятые меры предосторожности не удалось предотвратить частичное окисление кремния. Образовавшуюся адсорбционную активность устранили октаметилтетрасилоксаном. В. Преториус, Дж. Дэвитц и Д. Дести (V. Pretorius, J. Davidtz, D. Desty, 1981 г.) рассмотрели потенциальные возможности стекловидного углерода и наметили пути получения капилляров из этого материала.

**Методы нанесения слоя НФ.** Неподвижная фаза может быть нанесена на внутренние стенки капилляра статическим или динамическим способом. По статическому способу (M. Golay, 1958 г.) капилляр заполняют раствором НФ, закрывают с одного конца и постепенно вводят весь капилляр в горячую зону для испарения растворителя. Э. Илькова и Э. Мистрюков в 1971 г. сконструировали установку, позволяющую готовить этим способом стеклян-

ные колонки. Был предложен вариант статического способа, заключающийся в применении вакуума для удаления растворителя и требующий тщательной предварительной дегазации раствора НФ и термостатирования колонки (J. Bouche, M. Verzele, 1968 г.). В статических способах применяют 0,2—3 %-ные растворы НФ. Средняя толщина пленки НФ может быть рассчитана по формуле  $d_f = rc/200$ , где  $r$  — радиус колонки,  $c$  — объемная концентрация НФ в растворе.

Особенно хорошо наносятся на капилляры твердые НФ (M. Verzele, P. Sandra, 1972, 1975 гг.). Статические методы, по мнению многих авторов, позволяют с лучшей воспроизводимостью готовить высокоэффективные колонки по сравнению с динамическим способом.

Б. Гудвин (B. Goodvin) в 1979 г. разработал детально статическую методику нанесения SE-30 (ультрафаза) на капилляр из стекла «Пирекс». Предварительно капилляр заполняют 2 %-ным раствором N, O-бистриметилсилилацетамида в инертном растворителе, выдерживают раствор в капилляре 30 мин, промывают капилляр растворителем и высушивают. Раствор SE-30 (ультрафаза) в диэтиловом эфире (0,4 %-ный) дегазируют в вакууме при комнатной температуре, пока объем не уменьшится на 30 %, отключают вакуум и нагревают до 37 °С. С помощью слабого вакуума раствор затягивают в 50-метровый капилляр в течение 1 ч, герметизируют один конец замазкой, состоящей из вазелина и воска (5:1), втягиванием расплавленной массы на 15 см в колонку и помещают капилляр в большой вакуумный эксикатор. Медленно откачивают воздух (1,33 кПа/мин) так, чтобы фронт жидкости отступал со скоростью 1 см/мин при 20 °С. После удаления растворителя из 20 витков давление можно постепенно снизить до 13,33 кПа. Для приготовления таким способом 90-метровой колонки требуется 7 сут. Б. Гудвин предупреждает, что гарантируется высокоэффективное заполнение именно для SE-30 (ультрафаза) и растворителя диэтилового эфира. Другие силиконовые НФ и растворители могут дать худшие результаты.

Динамический способ впервые предложили Г. Дийкстра и Дж. Де Гоей в 1958 г. Сущность способа заключается в продавливании через капилляр раствора НФ. На стенках колонки остается пленка раствора НФ, из которой растворитель отгоняется потоком газ-носителя при нагревании. Пробка раствора должна проходить через капилляр с постоянной скоростью. Толщина пленки зависит от радиуса колонки, физико-химических свойств и скорости движения раствора НФ (M. Novotny, L. Blomberg, K. Bartle, 1970 г.):

$$d_f = (rc/200) (u\eta/\gamma)^{1/2},$$

где  $u$  — скорость движения раствора НФ,  $\eta$  — вязкость,  $\gamma$  — поверхностное натяжение.

Практически  $d_f$  можно рассчитать по величинам  $k$  и  $K$ , полученным на набивной колонке в той же НФ, по уменьшению длины пробки после прохождения определенной длины колонки, взвешив-

ванием колонки до и после нанесения НФ. Обычно применяют 10 %-ные растворы НФ. Значения  $u$  варьируют по данным различных авторов от 0,1 до 100 см/с. Широкое распространение получил метод, основанный на применении ртутной пробки ( $l$  2—10 см) для выдавливания раствора НФ (G. Schomburg, 1974 г.). На стекле остается очень тонкий слой раствора НФ, так что можно использовать концентрированные и, следовательно, более вязкие растворы и даже чистые НФ. Такие слои более устойчивы при отгонке растворителя. Толщину пленки можно регулировать также скоростью движения пробки, как обычно.

### Испытание капиллярных колонок и условия работы с ними

Для проверки качества капиллярных колонок К. Гроб и др. [141] предложили поверочную смесь, в которую входят, мг/л: метиловые эфиры  $n$ -кислот  $C_{10}$  42,3;  $C_{11}$  41,9 и  $C_{12}$  41,3;  $n$ -алканы  $C_{10}$  28,3 и  $C_{11}$  28,7; октанол-1 35,5; нонаналь 40; 2,3-бутандиол 53; 2,6-диметиланилин 32; 2,6-диметилфенол 32; дициклогексилламин 31,3; 2-этилгексановая кислота 38. Для неполярных колонок вместо  $n$ - $C_{11}$  применяют  $n$ - $C_{12}$  и удаляют из смеси нонаналь. Пробу объемом 1 мкл вводят в испытываемую колонку при делении потока 1 : 20 и комнатной температуре. Сразу после ввода быстро повышают температуру до 40 °С и включают температурную программу. Концентрации компонентов подобраны таким образом, чтобы высоты пиков в идеальном случае были примерно одинаковыми. В результате испытаний получают значения  $TZ$ , толщину пленки НФ (по  $V_r$  метилового эфира кислоты  $C_{12}$ ) и параметр устойчивости каждого испытываемого вещества к адсорбции. Последняя величина определяется как высота пика в процентах от высоты пика неадсорбирующегося вещества. Расчеты можно проводить по пикам практически неадсорбирующихся  $n$ -алканов и эфиров нормальных кислот.

Судя по опыту многих исследователей, некоторые капиллярные колонки работают в течение нескольких месяцев без потери разделительной способности. Однако часты случаи быстрого выхода колонок из строя. По словам Ф. Берту и В. Дреано «колонки умирают молодыми». Имеются две основные причины порчи колонок. Первая заключается в термokatалитическом разложении или окислении НФ. Такие колонки приходится выбрасывать. Особенно нестабильны, по нашим данным и данным других авторов [38, 231], кварцевые и стеклянные колонки с ПЭГ-20М. Следует тщательно следить, чтобы в газ-носитель не попадал кислород. К. Гроб (1978 г.) рекомендует закрывать эластичную мембрану регуляторов давления металлической фольгой и учитывать возможность выделения кислорода из тефлона при температуре выше 250 °С. Вторая причина связана с перемещением НФ с начального участка колонки или загрязнением его твердыми частицами мембраны или пробы. Рекомендуется удалять первые 30 см капилляра или изменять порядок подсоединения концов колонки (К. Гроб, 1972 г.;

Р. Стам, 1978 г.; F. Berthou, 1978 г.). Хроматограммы на рис. 4 показывают эффективность проведенной операции по улучшению разделения нанogramмовых количеств стероидов и изомеров прегнандиола.

Оптимальная скорость газа-носителя  $\bar{\alpha}_{\text{опт}}$  зависит от толщины пленки, коэффициентов диффузии в подвижной и неподвижной фазах, температуры и т. д. и обычно лежит в интервале 10—30 см/с.

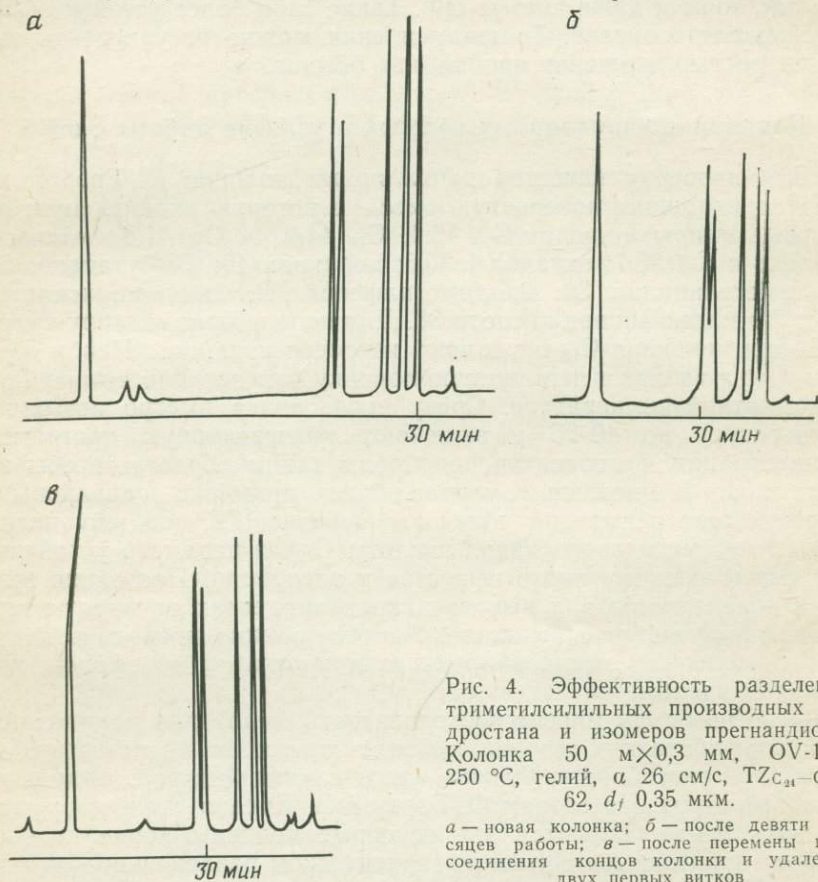


Рис. 4. Эффективность разделения триметилсилильных производных андростана и изомеров прегнандиола. Колонка 50 м×0,3 мм, OV-101, 250 °С, гелий,  $\bar{\alpha}$  26 см/с, TZ<sub>C<sub>21</sub>-C<sub>24</sub></sub> 62,  $d_f$  0,35 мкм.

*а* — новая колонка; *б* — после девяти месяцев работы; *в* — после перемены подсоединения концов колонки и удаления двух первых витков

На практике часто работают со скоростями потока, в 1,5—3 раза превышающими  $\bar{\alpha}_{\text{опт}}$ . Выигрыш во времени существенно превосходит потери в эффективности разделения. Для экспрессного разделения целесообразно использовать в качестве газа-носителя водород.

Время анализа малолетучих высокомолекулярных веществ сокращают применением хорошо дезактивированных коротких колонок. Так, на колонке из плавленного кремнезема 6 м×0,3 мм с OV-1 (60→300 °С, 300 °С, водород,  $\bar{\alpha}$  100 см/с) удалось разделить ком-

плексы этиопорфирина и октаэтилпорфирина с переходными металлами (Cu, Ni, Co, Pd, Pt) за 30 мин. Индексы удерживания соединений находились в интервале 5200—5600 [195].

Перспективна для этих целей капиллярная суперкритическая флюидная хроматография с программированием давления, развиваемая М. Новотны и др. [162]. Наивысшая эффективность разделения ( $H$  0,3 мм) была получена на колонке с  $d$  0,1 мм для пирена ( $k$  0,5). Возможности флюидной капиллярной хроматографии показаны на примере разделения ПАУ вплоть до полиарена с 11 кольцами.

### Дозирование в капиллярные колонки

Различают четыре главных способа дозирования: с делением потока, без деления потока, прямое дозирование и избирательное дозирование [245].

Способ с делением потока стал применяться с первых шагов капиллярной газовой хроматографии, так как необходимо было вводить малые пробы. По данным многих исследователей, дозатор из подходящего материала и с правильной геометрией при надлежащем нагреве области деления потоков и коммуникаций может показывать хорошую точность и воспроизводимость [231, 245]. Примером такого дозатора является дозатор фирмы «Перкин — Эльмер» (рис. 5). В качестве камеры испарения применяют стеклянные трубки длиной 60—100 мм с внутренним диаметром 2—3 мм при скорости потока через трубку не выше 200 мл/мин. Трубки частично заполняют стеклянной или кварцевой ватой, стеклянными шариками или хроматографическим сорбентом. Некоторые имеют деформированное сечение или снабжены устройством В. Дженнинга. Деактивированные наполнители и устройства улучшают гомогенизацию пробы. Промывание мембраны по способу К. Гроба устраняет ложные пики. К. Гроб мл. и др. [143, 147] считают, что при дозировании с делением потока обычен разброс в пределах 3—10 % из-за неполного испарения пробы из иглы шприца и разделения ее на аэрозоль и пар. Стеклянная вата не улучшает воспроизводимость дозирования. Часто отмечают потери высококипящих компонентов. Фракционирования пробы в игле шприца можно избежать, если вводить пробу в холодный дозатор, а затем быстро нагревать его до требуемой температуры [89, 99, 226, 245, 290]. Операцию дозирования можно проводить как с делением, так и без деления потока.

Ввод пробы без деления потока, впервые предложенный К. Гробом в 1969 г., производят с таким же дозатором (см. рис. 5) при закрытом сбросе, затем через 30—120 с сброс открывают и включают температурную программу. Избыток растворителя, как впервые показано Г. Гробом и К. Гробом мл. в 1974 г., может оказаться полезным, если он конденсируется в начальной части колонки и тем самым уменьшает начальную ширину полосы компонентов пробы. Необходимо, чтобы температура кипения раствори-

теля была близка к температуре колонки. Аналогичный эффект достигается введением соответствующего растворителя перед вводом пробы (Н. Brötell, N. Ahnfelt, N. Ehrsson e. a., 1979 г.).

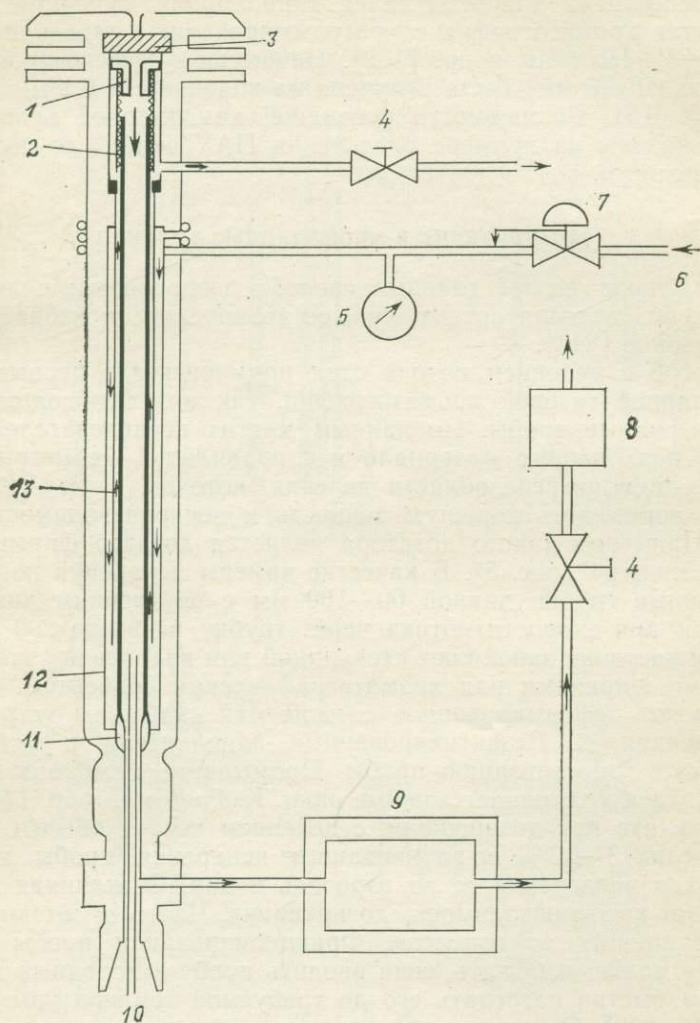


Рис. 5. Дозатор фирмы «Перкин — Эльмер».

1 — предохранительная вставка; 2 — пружина; 3 — резиновая мембрана; 4 — игольчатые вентили; 5 — манометр; 6 — вход газа-носителя; 7 — регулятор потока; 8 — включение и выключение соленоидного клапана; 9 — ловушка с молекулярными ситами; 10 — капиллярная колонка; 11 — графитовое уплотнение; 12 — стальная поверхность; 13 — трубка со стеклянной внутренней поверхностью

Методика ввода пробы без деления потока получила широкое применение в геохимических исследованиях. По нашим данным, кратковременное перекрытие сброса во время дозирования уве-

личивает в 7—10 раз чувствительность анализа изопреноидов и *n*-алканов при условии ступенчатого подъема температуры после ввода пробы и при работе с обычным серийным дозатором. Методу можно применять и при изотермическом режиме колонки. В этом случае, если не пользоваться эффектом растворителя, неизбежны потери в эффективности разделения. В анализе фракции

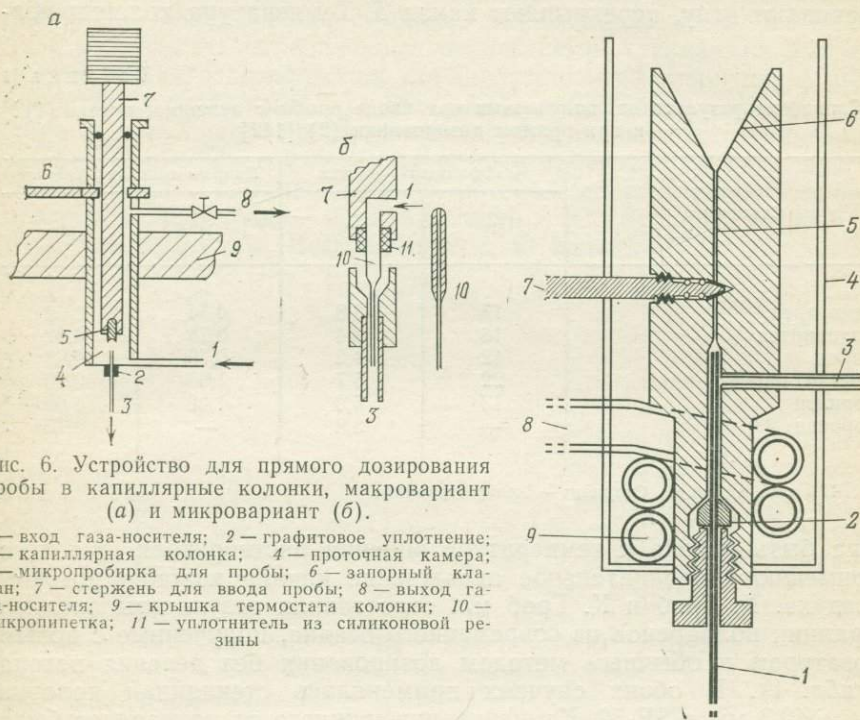


Рис. 6. Устройство для прямого дозирования пробы в капиллярные колонки, макровариант (а) и микровариант (б).

1—вход газа-носителя; 2—графитовое уплотнение; 3—капиллярная колонка; 4—проточная камера; 5—микропробирка для пробы; 6—запорный клапан; 7—стержень для ввода пробы; 8—выход газа-носителя; 9—крышка термостата колонки; 10—микропипетка; 11—уплотнитель из силиконовой резины

Рис. 7. Дозатор, предназначенный для прямого ввода пробы в колонку [142].

1—капиллярная колонка; 2—графитовые уплотнители; 3—вход газа-носителя; 4—стальной стакан; 5—канал с диаметром  $d$  0,3 мм; 6—коническое отверстие; 7—клапан для перекрывания канала; 8—медная спиральная трубка для охлаждения; 9—выход воздушного охладителя

биаренов  $C_{11}$ — $C_{13}$  на колонке с эффективностью разделения  $N$  80 000—100 000 дозирование раствора пробы в *n*-гексане в течение 20 с привело к снижению  $N$  до 55 000—83 000.

Прямое дозирование подразумевает введение жидкой пробы в капиллярную колонку без предварительного испарения, в сущности излишнего. Способ устраняет недостатки, связанные с испарением пробы. В макроварианте метода [246] микропробирку вводят посредством штока через шлюзовую камеру в проточную камеру (рис. 6). Шток опускают до тех пор, пока конец колонки не погрузится в жидкость. Под действием давления проба поступает в колонку, где растворитель быстро испаряется на первых ее витках. Небольшое количество пробы (несколько нанолитров) дози-

руют с помощью микропипетки. Из недостатков нового способа отмечается накапливание нелетучих компонентов пробы в начале колонки, смывание НФ с начального участка. Дозирование на дозаторе К. Гроба и К. Гроба мл. [142, 146] осуществляется следующим образом (рис. 7): открывают клапан 7, вводят иглу шприца в колонку, дозируют пробу объемом 0,2—8 мкл поршнем, вытаскивают иглу, переключают канал 5. Температура колонки дол-

Таблица 1

Сравнение результатов, полученных при вводе пробы с делением потока (1) и при прямом дозировании (2) [142]

Соединение	Коэффициент вариации		Поправочный коэффициент	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Фенантрен	17	3,8	0,74	0,62
Флуорантен	16	3,4	0,78	0,62
Пирен	12	4,2	0,79	0,63
Бенз (а) пирен	22	5,7	1,03	0,66
Перилен	10	5,3	1,02	0,69
Коронен	—	3,2	—	0,70

Примечание. Стандарт — 1-хлортетрадекан.

жна быть близка к температуре кипения растворителя, для чего применяют дополнительное охлаждение начала колонки потоком воздуха. К. Гроб и К. Гроб мл. сопоставили результаты анализа фракции полиаренов из современного осадка, полученные с новым дозатором и обычным методом дозирования без деления потока (табл. 1). В обоих случаях применялась стеклянная колонка 20 м×0,3 мм с SE-52. Концентрация каждого из полиаренов была на уровне 1 нг/мкл.

Прямое дозирование может сопровождаться рядом отрицательных моментов: загрязнением дозатора, образованием аномально широких или расщепленных пиков. Одной из важных причин, ухудшающих разделение, является наличие температурного градиента в начальной части колонки. Для его устранения необходимо пропускать охлаждающий газ в направлении, противоположном движению газа-носителя [169]. По опыту Р. Дженкинса (R. Jenkins, 1981) и А. Златкиса и др. [292] расщепление пиков можно устранить уменьшением дозы или использованием неполярного растворителя. Искажения пиков не происходит, если температура начальной части и всей колонки выше температуры кипения растворителя.

Г. Шомбург и др. [248] сообщили о новом способе дозирования, сочетающем преимущества ввода пробы с делением потока и прямым дозированием. По этому методу жидкую пробу вводят непосредственно в капиллярную форколону, соединенную через

тройник с аналитической колонкой. Проходя через форколону, проба испаряется, а затем в тройнике происходит деление пробы так, что основная часть ее уходит на сброс.

Избирательное дозирование осуществляют с помощью форколони, переключения потоков, обратной продувки и промежуточного улавливания «вырезанной» фракции в охлажденной ловушке. Операции переключения потоков должны проводиться без клапанов, в системах, изготовленных полностью из стекла. Посредством избирательного дозирования можно удалить растворитель и высококипящие соединения, что повышает стабильность работы детектора и сокращает время анализа. Избирательное дозирование близко соприкасается с методическими приемами многомерной газовой хроматографии, развитию которой способствовали работы многих зарубежных исследователей (G. Schomburg, 1975 г.; K. Grob, 1975 г.; W. Bertsch, 1978 г.; R. Kaizer, 1974 г. и др.).

## НОРМАЛЬНЫЕ И ИЗОПРЕНОИДНЫЕ АЛКАНЫ

## СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ АЛКАНОВ

Нормальные и изопреноидные алканы имеют повсеместное распространение: они встречаются в живых и растительных организмах, нефти, угле, почвах, породах, современных осадках и т. д.

Нормальные и изопреноидные алканы могут служить «биологическими метками». Как будет показано ниже, источники и пути образования изопреноидных и нормальных алканов довольно разнообразны. Одни алканы синтезируются живыми организмами и переходят в геоллипиды как таковые, другие — образуются из кислородсодержащих соединений в результате потери функциональных групп или части углеродного скелета.

Распознавание первоисточника каждого конкретного соединения весьма затруднительно. Считается, что изопреноидные алканы  $C_{14}$ — $C_{20}$  происходят в основном из фитола, наиболее широко распространенного природного соединения изопреноидной структуры. Наличие *n*-алканов не является признаком жизнедеятельности, так как эти соединения могут образоваться в результате и абиогенных реакций. Критерием биогенного происхождения может служить преобладание среди *n*-алканов соединений с нечетным числом атомов С. Изопреноиды обладают специфическим углеродным скелетом и эффективность их как «биологических меток» велика. Однако вообще исключить возможность абиогенного синтеза изопреноидов нельзя. Показано, что изопреноиды  $C_9$ — $C_{14}$  и, предположительно, фарнезан и пристан образуются при реакции Фишера—Тропша (М. Studier, 1972 г.), а фарнезан и фитан накапливаются в изопрене при облучении его  $\gamma$ -лучами (С. Munday, 1969 г.). Изопреноидные алканы были открыты и в метеоритах, однако считают, что наиболее вероятный их источник в последних — земное загрязнение (Е. Gelpi, 1970 г.).

Молекула изопреноидного алкана состоит как бы из насыщенных изопреновых звеньев. В регулярных изопреноидах звенья подсоединяются одинаковым образом «голова к хвосту» так, что метильные группы находятся в положениях 2, 6, 10, 14, 18... и т. д. (рис. 8). Последний изопренановый фрагмент может не иметь конечного атома С (например, пристан) или иметь один — три лишних атома (например, 2, 6, 10-триметилпентадекан). Найдены также такие изопреноидные молекулы, в которых первое метильное разветвление имеется у третьего атома, т. е. полиметилалканы ряда 3, 7, 11... В принципе регулярными изопреноидами можно назвать полиметилалканы с метильными разветвлениями, отстоящими друг от друга на три атома С, причем до первого и после последнего метильного разветвления прямая углеродная цепь

может состоять из одного — шести атомов. К нерегулярным изопреноидам относятся соединения, в которых регулярные фрагменты соединяются «хвост к хвосту» (сквалан) или «голова к голове» (3, 7, 11, 15, 17, 21, 25, 29-октаметилдотриаконтан). Для краткости в обозначениях полиметилалканов мы будем указывать число атомов С в молекуле и положение метильных групп, так например 3, 7, 11, 15, 17, 21, 25, 29-октаметилдотриаконтан запишется как  $i\text{-C}_{40}$  (3, 7, 11, 15, 17, 21, 25, 29).

Изопреноид  $i\text{-C}_{19}$  (2, 6, 10, 14) был впервые идентифицирован в жире гигантской акулы в 1917 г. (М. Tsudzimoto); позднее, в 1923 г., он был назван пристаном (I. Tayama). В 1961 г. в нефти были обнаружены пристан и фитан (R. Dean, E. Whitehead), а в 1962 г. — изопреноиды  $i\text{-C}_{14}$  (2, 6, 10) и  $i\text{-C}_{15}$  (2, 6, 10) (B. Mair).

В 1962—1963 гг. Дж. Бандорайтис (J. Bendoraitis) доказал присутствие алканов  $i\text{-C}_{14}$ — $i\text{-C}_{16}$  и  $i\text{-C}_{18}$  ряда 2, 6, 10 и  $i\text{-C}_{19}$ — $i\text{-C}_{21}$  ряда 2, 6, 10, 14 в техасской нефти, а К. Кохлoeffл (K. Kochloefl) в 1963 г. нашел в бурюгольном дегте фарнезан и пристан. В 1964 г. были выявлены изопреноиды  $i\text{-C}_{14}$ — $i\text{-C}_{20}$  в сланцах Грин-Ривер и Нонсёч (W. Meinschein, E. Barghoorn, J. Schopf, G. Cummins, W. Robinson). Повышенное внимание привлек алкан  $i\text{-C}_{17}$  (2, 6, 10), содержание которого в геологических объектах было примерно на порядок меньше, чем других 2, 6, 10-три- и 2, 6, 10, 14-тетраметилалканов  $i\text{-C}_{14}$ — $i\text{-C}_{20}$ . Присутствие  $i\text{-C}_{17}$  (2, 6, 10) в сланце Антрим было доказано в 1967 г. Э. Маккарти и М. Калвином (E. McCarthy, M. Calvin), которые объяснили аномально низкую концентрацию изоалкана необходимостью разрыва для его получения не одной, а двух углерод—углеродных связей в фитоле. К аналогичному выводу пришли М. И. Красавченко, А. А. Михновская, Н. В. Никитова и др. в 1969 г. Этими же авторами, а также Л. Н. Розенберг, И. Б. Ушаковой, И. С. Генех и др. в 1969 г. были опубликованы первые работы в Советском Союзе по определению регулярных изопреноидов в нефтях.

К. Ф. Родионова и др. [9] провели широкие исследования состава изопреноидных алканов в осадочных породах, а Г. И. Сафонова и С. П. Максимов [12] — в нефтях.

В 1969 г. были идентифицированы высшие регулярные изопреноиды  $\text{C}_{21}$ — $\text{C}_{25}$  (J. Han, M. Calvin), которые затем были обнару-

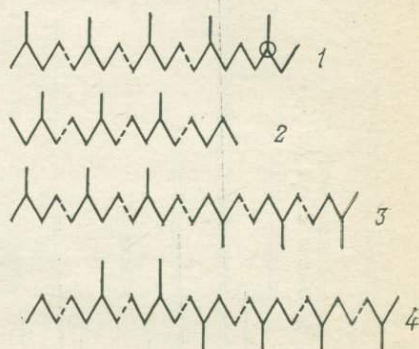


Рис. 8. Структура изопреноидных алканов.

Регулярные изопреноиды «голова к хвосту»: 1 —  $i\text{-C}_{25}$  (2, 6, 10, 14, 18); 2 —  $i\text{-C}_{19}$  (3, 7, 11) нерегулярные изопреноиды: 3 — «хвост к хвосту»  $i\text{-C}_{29}$  (2, 6, 10, 15, 19, 23); 4 — «голова к голове»  $i\text{-C}_{21}$  (2, 6, 10, 14, 17, 21).

Штрихами показана связь изопреноидных звеньев; кружком отмечен атом С, инкремент которого кратко записывается как 3 [1—2(1)—2(2)]

жены во многих нефтях и ОВ. В дальнейшем оказалось, что нефти содержат изопреноиды и с более высокой молекулярной массой. В нигерийской нефти был найден сквалан (P. Gardner, 1972 г.), а в месельском сланце — ликопан [285]. П. Хауг и Д. Кёрри (P. Haug, D. Curry) в 1974 г. обнаружили наряду с  $i-C_{16}$ — $i-C_{25}$  регулярные изопреноиды  $C_{26}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{30}$ . Х. Альбайгес [43] иденти-

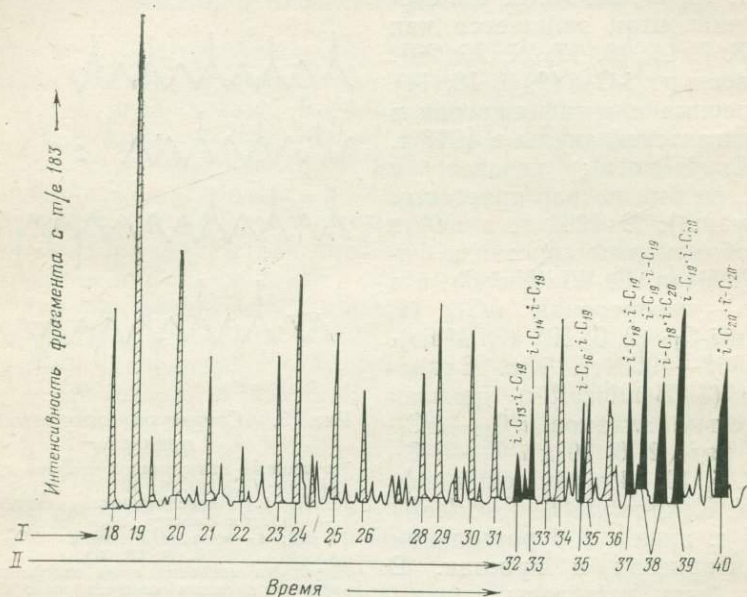


Рис. 9. Фрагментограмма насыщенных УВ калифорнийской миоценовой нефти, образующих комплекс с тиомочевинной. Колонка  $60 \times 0,5$  мм, дексил-400, программирование температуры.

*I* — число атомов С в регулярных изопреноидах; *II* — то же в нерегулярных изопреноидах, образованных из двух регулярных способом «голова к голове»; *m/e* — отношение массы к заряду

фицировал в испанских нефтях регулярные изопреноиды  $C_{20}$ — $C_{45}$  (не найдены  $i-C_{27}$ ,  $i-C_{32}$ ,  $i-C_{37}$ ,  $i-C_{42}$ ), Дж. Молдован и В. Зейферт (J. Moldovan, W. Seifert, 1979 г.) —  $i-C_{18}$ — $i-C_{36}$  (не найдены  $i-C_{27}$  и  $i-C_{32}$ ). Последними авторами было заявлено о присутствии в нефтях изопреноидов, образованных соединением двух регулярных фрагментов способом «голова к голове» (рис. 9). Радикалы фитана,  $i-C_{40}$  (3, 7, 11, 15, 18, 22, 26, 30) и двух изопреноидных углеводородов  $C_{40}$  с одним и двумя циклопентановыми кольцами обнаружены в керогене месельского сланца [201] и в простых ди- и тетраэфирах глицерина, выделенных из некоторых современных и древних осадков и нефтей [88]. Эти же вещества содержались в термофильной бактерии *Caldariella* (M. De Rosa, 1977 г.). В современных и древних осадках был найден углеводород  $i-C_{25}$  (2, 6, 10,

15, 19) — «биологическая метка» метаногенных бактерий [259, 260].

Были предприняты поиски изопrenoидных 3, 7, 11-триметилалканов. Возможность их образования обосновывалась разрывом углеродной цепи вблизи углеводородного конца молекулы фитола. В 1973 г. Ал. А. Петров показал присутствие алканов  $i-C_{11}$  (3, 7),  $i-C_{12}$  (3, 7),  $i-C_{14}$  (3, 7) и  $i-C_{16}$  (3, 7, 11) в ромашкинской нефти. П. Хауг и Д. Керри (P. Haug D. Curry) в 1974 г. получили указания на наличие в нефти изопреноидов  $i-C_{17}$  (3, 7, 11) и  $i-C_{19}$  (3, 7, 11). В мае 1973 г. в Ташкенте на конференции по теме: «Органическое вещество нефтепроизводящих пород — основной источник углеводородов нефти и газа» нами были доложены результаты исследований по идентификации алканов  $i-C_{16}$  (3, 7, 11),  $i-C_{17}$  (3, 7, 11) и  $i-C_{19}$  (3, 7, 11) в ромашкинской нефти. Идентификация проводилась по индексам удерживания, рассчитанным по структурным константам соединений [225]. Х. Альбайгес [41, 42] сообщил о присутствии в нефтях изопреноидных алканов  $C_{22}$ — $C_{39}$ , также принадлежащих к ряду 3, 7, 11...

Состав  $n$ -алканов в геолипидах стал широко изучаться после работ Н. Стивенса (N. Stevens, 1956 г.) и Э. Брея, Э. Эванса (E. Bray, E. Evans, 1961 г.). Открытие преобладания  $n$ -алканов с нечетным числом атомов С в современных осадках и отсутствие такового в нефти и древних осадках привлекло к этим соединениям пристальное внимание. В геолипидах присутствуют  $n$ -алканы от  $C_1$  до  $C_{60}$  и выше. Обычно в исследованиях ограничиваются интервалом  $n-C_{12}$ — $n-C_{35}$ . В высшей растительности присутствуют  $n$ -алканы  $C_{20}$ — $C_{35}$  со значительным преобладанием соединений с нечетным числом атомов С. Трудно найти растение, в котором было бы  $n$ -алканов.

На рис. 10 и 11 представлены характеристики распределения  $n$ -алканов в высших растениях, рассчитанные нами по данным зарубежных исследователей. Как видно из диаграмм, отношение концентраций  $n$ -алканов с нечетным и четным числом атомов С в молекуле (нч/ч) в 77 случаях из 100 больше 4 и наиболее часто в высших растениях встречаются  $n$ -алканы  $C_{31}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{27}$ . В связи с этим следует отметить, что вклад растительности в ОВ современных осадков и степень преобразованности гумусового ОВ в древних породах наиболее правильно отражаются величиной нч/ч  $n$ -алканов именно в этом интервале углеродных чисел. Поэтому

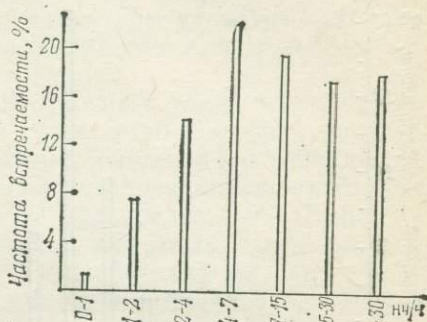


Рис. 10. Распределение  $n$ -алканов в высших растениях (149 образцов) по величине отношения концентраций соединений с нечетным и четным числом атомов С в молекуле (нч/ч)

коэффициент  $nч/ч$ , или  $CPI$ , введенный Э. Бреем и Э. Эвансом в 1961 г.,

$$nч/ч = \frac{1}{2} \left( \frac{n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}}{n-C_{25} + n-C_{23} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34}} + \frac{n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}}{n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32}} \right)$$

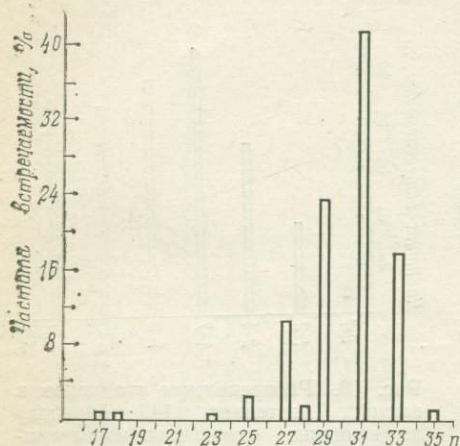


Рис. 11. Распределение  $n$ -алканов в высших растениях (192 образца) по наибольшей концентрации.

$n$  — число атомов  $C$  в молекуле  $n$ -алкана

имеет преимущество перед другими параметрами:  $2n-C_{29}/(n-C_{28}+n-C_{30})$ ,  $nч/ч$  в области  $C_{21}-C_{33}$ ,  $OPI$  и т. д.

В водорослях и фитопланктоне содержатся  $n$ -алканы преимущественно в области  $C_{15}-C_{20}$ . Во многих водорослях выделяется по концентрации алкан  $n-C_{17}$  (J. Han, E. McCarthy, M. Calvin, 1968 г.). Бактерии содержат широкий спектр  $n$ -алканов и, хотя в большинстве бактерий преобладают сравнительно низкомолекулярные  $n$ -алканы ( $C_{15}-C_{20}$ ), в некоторых видах доля средних и высших  $n$ -алканов довольно значительна. Так, в 34 % изученных штаммов микробов сумма концентраций  $n-C_{21}-n-C_{24}$  составляет от 20

до 60 % общего количества  $n$ -алканов, а в 22 % штаммов микробов 90—99 %  $n$ -алканов принадлежат к высокомолекулярным соединениям ( $C_{25}-C_{33}$ ) (P. Albro, 1969 г.; J. Davis, 1968 г.; P. Cranwell, 1976 г.; J. Han, 1969 г.). По величине  $nч/ч$   $n$ -алканов бактерии делятся на две группы. Подавляющее большинство бактерий (86 %) характеризуется преобладанием  $n$ -алканов с четным или незначительным преобладанием  $n$ -алканов с нечетным числом атомов  $C$  ( $1 < nч/ч \leq 1,2$ ) и только в 14 случаях из 100 высокомолекулярных  $n$ -алканов с нечетным числом атомов  $C$  существенно больше.

Изопреноидные алканы также встречаются в живых организмах. В высших растениях найдены изопреноиды  $C_{15}-C_{20}$  (G. Hodgson, 1967 г.; T. Lytl, J. Sever, 1973 г.; C. Brieskorn, 1965 г.; A. Douglas, G. Eglinton, 1966 г.), в животных — присутствуют пристан, алкан  $i-C_{16}$  (2, 6, 10), норпристан и фитан (J. Mold, 1963 г.; J. Ogo, D. Nooper, 1973 г.). Повышенные концентрации пристана (до 1,5—2,9 % в липидах) отмечаются в зоопланктоне (M. Blumer, M. Mullin, D. Thomas, 1963 г.), морских рыбах и животных (R. Ackman, 1968 г.). В зоопланктоне обнаружены также пристены и фитадиены (M. Blumer, 1969 г.). Пристан и фитан находили в

водорослях и бактериях (J. Han e. a., 1968 г.; P. Gearing, T. Lytle, J. Lytle, 1976 г.; J. Oro, T. Tornabene, D. Nooner e. a., 1967 г.; R. Clark, M. Blumer, 1967 г.; G. Holzer e. a., [153]). В последних представлена также широкая гамма регулярных изопреноидов  $C_{15}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{24}$ — $C_{26}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{30}$ , непредельные изопреноиды  $C_{25}$  и  $C_{29}$  и в большом количестве сквалан [153].

Несмотря на присутствие изопреноидных алканов в живых организмах, основным источником изопреноидов считают фитол. Доля его среди веществ изопреноидной структуры является наибольшей. Достаточно указать, что фитол составляет в среднем 1% от сухой массы фитопланктона.

К источникам изопреноидных УВ относятся также изопреноидные цепочки  $i-C_{20}$  в витамине К и  $\alpha$ -токофероле и полипренолы  $i-C_{30}$ — $i-C_{110}$ , встречающиеся в животных, растениях и микроорганизмах. Изопреноидные 4, 8, 12-триметилтридекановая, пристановая и фитановая кислоты найдены в водорослях (P. Cranwell, 1976 г.), в рыбах, морских и наземных животных, зоопланктоне (R. Ackman, 1967, 1969, 1974 гг.). В очень малых количествах в морских животных и микроорганизмах присутствует 3, 7, 11-триметилдодекановая кислота (J. Maclean, G. Eglinton, K. Douraghi-Zaden e. a., 1968 г.; M. Moris, 1967 г.).

В последнее время широкое внимание исследователей привлекли изопреноидные составляющие бактериальных липидов. Фитанильные группы впервые были обнаружены в галобактериях (M. Kates, 1965 г.). Там же Т. Торнабене и др. [260] нашли сквален и его гидропроизводные, а в метаногенных архебактериях — липидные фрагменты  $i-C_{20}$ ,  $i-C_{25}$ ,  $i-C_{30}$  и  $i-C_{40}$ . Сходные изопреноиды оказались в липидах термоацеофильных бактерий (T. Langworthy, 1972 г.; M. D. Rosa, 1977 г.).

Представляет интерес рассмотреть пути преобразования органических соединений в осадках. Лабораторные опыты по мягкому (20—60 °С) термическому и термokatалитическому (в присутствии глины) преобразованию фитола показали, что в восстановительных условиях фитол превращается в изофитол, фитадиены и высокомолекулярные соединения [224]. В присутствии кислорода идет процесс окислительной деструкции с образованием кетонов  $i-C_{13}$  и  $i-C_{18}$ , появляются пристены и норпристен. Затем непредельные УВ исчезают, а среди продуктов реакции преобладают изопреноидные насыщенные кислоты  $C_{11}$ ,  $C_{14}$ — $C_{17}$ ,  $C_{19}$ , фитановая кислота, спирты  $i-C_{11}$ ,  $i-C_{13}$ — $i-C_{16}$ , увеличивается количество кетонов. В опытах по лабораторной инкубации радиоактивного фитола в современном озерном осадке активность была обнаружена в фитадиенах, фитенах, фитановом альдегиде, фитановой кислоте, кетоне  $i-C_{18}$  и димерах фитола. Исследователи считают, что фитол, изофитол, фитадиены, фитановый альдегид в природных условиях могут биологически восстанавливаться в фитены, дигидрофитол, фитан, насыщенные продукты димеризации и абиологически окисляться в альдегиды  $i-C_{15}$ — $i-C_{20}$  (кроме  $i-C_{18}$ ), спирты  $i-C_{15}$ — $i-C_{20}$  (кроме  $i-C_{17}$ ), кетоны  $i-C_{13}$  и  $i-C_{18}$ , кислоты  $i-C_{15}$ — $i-C_{20}$  (кроме

*i*-C<sub>18</sub>) и окисленные димеры и тримеры фитола [224]. Наличие дигдрофитола свидетельствует о восстановительных, фитановой кислоты — об окислительных условиях. Изучение стереоизомерного состава изопреноидов современных осадков и продуктов бактериального превращения меченого фитола показало, что происходит конверсия фитола преимущественно до фитадиенов, кетона *i*-C<sub>18</sub>

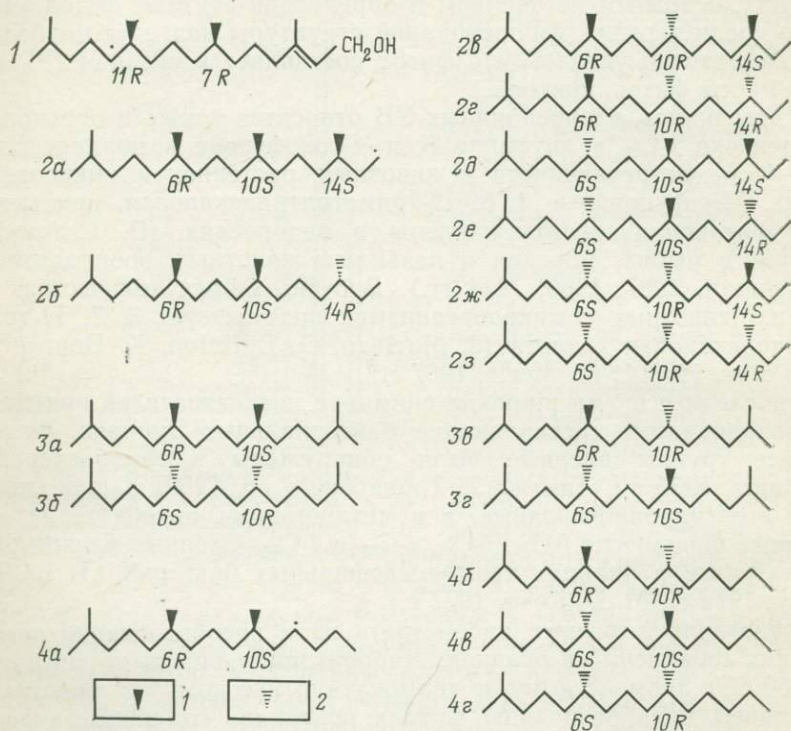


Рис. 12. Пространственная конфигурация природного фитола (1) и всех возможных стереоизомеров фитана (2, а—з), пристана (3, а—з) и норпристана (4, а—з). Слева представлены стереоизомеры, соответствующие по конфигурации происхождению из фитола.

1, 2 — метильная группа расположена соответственно ближе и дальше от наблюдателя, чем атом водорода (атом водорода, на рисунке не изображен); R, S — обозначение конфигурации хирального центра

и далее до 6, 10, 14-триметилпентадекан-2-ола, а также до дигдрофитола, пристановой и фитановой кислот [83, 84].

Важные сведения о путях преобразования ОВ в осадках можно получить из сопоставления состава стереоизомеров изопреноидных соединений в живых организмах и осадочных породах. На рис. 12 приведены структуры всех возможных стереоизомеров изопреноидных алканов. Пространственная конфигурация молекул обозначена согласно номенклатуре Кана, Ингольда и Прелога.

Если рассматривать молекулу со стороны, наиболее удаленной от заместителя с наименьшим старшинством, т. е. атома водорода, в направлении его связи, то при убывании старшинства трех оставшихся заместителей по часовой стрелке, конфигурация хирального центра обозначается как *R*, против часовой стрелки — как *S*. Старшинство заместителей в нашем случае определяется прежде всего наличием в заместителе элемента с наибольшим атомным номером — кислорода, затем числом атомов *C* в заместителе. Следует отметить, что вследствие особенностей номенклатуры стереоизомерам фитола 7*R*11*R*, пристановой кислоты 6*R*10*R*, 4, 8, 12-триметилтридекановой кислоты 4*R*8*R*, 6, 10, 14-триметилпентадекан-2-она 6*R*10*R* и т. д. будут соответствовать стереоизомеры изопреноидных алканов 10*S*6*R*.

Как показали исследования зарубежных ученых, стереохимия изопреноидов современных осадков за немногими исключениями соответствует стереохимии фитола (транс-3, 7*R*, 11*R*, 15-тетраметилгексадец-2-ен-1-ол). Следует иметь в виду, что источниками обнаруженных изопреноидов могут быть изопреноидные цепочки в витамине *K*,  $\alpha$ -токофероле и фосфолипидах галофильных бактерий, имеющие одинаковую с фитолом стереохимическую конфигурацию. Последний источник являлся существенным для изопреноидов современных осадков Мертвого моря, где обильно представлены галофильные бактерии (R. Anderson, M. Kates, M. Baedeker, I. Kaplan, 1977 г.). В отличие от фитола, имеющего двойную связь у хирального центра *C*-3, и, следовательно, образующего два изомера дигидрофитола 3*R*7*R*11*R* и 3*S*7*R*11*R* в одинаковых количествах при нестереоспецифическом восстановлении, фитанольный насыщенный фрагмент из бактерий продуцирует только один изомер 3*R*7*R*11*R*. При изучении современных осадков П. Брукс и др. [83, 84] установили, что дигидрофитол и фитановая кислота имели разное количество стереоизомеров (3*R*7*R*11*R* — от 40 до 100 %, а 3*S*7*R*11*R* — от 0 до 60 %), в связи с чем исследователи сделали вывод, что фитол восстанавливается до фитановой кислоты различными популяциями бактерий, причем одни бактерии производят изомер 3*R*7*R*11*R*, другие 3*S*7*R*11*R*. Для кетона *i*-*C*<sub>18</sub> были признаны возможными как химические, так и микробные пути образования. В сланце Грин-Ривер и продуктах его окисления заметная часть 4, 8, 12-триметилтридекановой (5 %), 3, 7, 11-триметилдодекановой (10—25 %), 6, 10, 14-триметилгептадекановой (менее 30 %) и 2, 6, 10-триметилундекановой (20—45 %) кислот, а также пристана (20 %) состояла из изомеров стереохимической конфигурации, отличной от фитола. Было сделано предположение [262, 276], что эти стереоизомеры могут происходить из неопредельных соединений или образовываться эимеризацией хиральных центров под действием температуры. Воздействие температурного фактора кажется реальным, так как фарнезан из двух нефтей представлен равными количествами всех четырех возможных стереоизомеров [264], а по нашим данным [31] пристан из трех образцов древних пород и нефти состоит примерно из рав-

ных количеств изомеров  $6R10S \equiv 6S10R$  и  $6R10R + 6S10S$ . Опыты М. Боргохайна (1971 г.) показали, что в пристане, образующемся при термическом преобразовании фитола, содержится 40 % изомеров  $6R10R$  и (или)  $6S10S$ .

Дж. Максвелл и др. [193, 206, 217] нашли, что в зоопланктоне и незрелом мессельском сланце присутствует только мезоформа пристана  $6R10S \equiv 6S10R$ . В образцах тоарских сланцев Парижского бассейна на глубине 750—500 м были установлены уже изомеры  $6R10R + 6S10S$ , причем их концентрация увеличивалась с севера на юг параллельно с увеличением зрелости ОБ. На глубине свыше 1000 м соотношение диастереомеров пристана составляло 1:1. Равное соотношение диастереомеров зафиксировано в сланце Ирати (возраст 300 млн. лет) и трех нефтях (35—55 млн. лет). Лабораторные опыты по нагреванию (201, 257, 285 °С) незрелого тоарского сланца (глубина 700 м) в течение 6—91 дня показали, что доля мезопристана в сумме изомеров существенно уменьшается при одновременном увеличении концентрации пристана в сланце. Выявлено также, что фитан из нефти штата Юта состоит из смеси всех восьми стереоизомеров с равным содержанием *R*- и *S*-конфигураций для С-10 и С-14 и с небольшим преобладанием *R*-конфигурации для С-6. Вероятно, хиральный центр С-6 менее подвержен эпимеризации в силу большей удаленности от функциональной группы.

Похожие превращения наблюдаются и для гопанов. Если в современных осадках существенно преобладают  $17\beta\text{H}$ -гопаны с одним изомером при С-22, то в нефтях содержатся лишь  $17\alpha\text{H}$ -гопаны с двумя стереоизомерами при С-22. Наличие уже в современных осадках  $17\alpha\text{H}$ -гопанов и  $17\alpha$ -гопановых кислот, отсутствующих в живых организмах, является трудно объяснимым фактом. Также необычны полученные нами результаты для двух современных морских осадков. В пристане было обнаружено 40—43 % стереоизомеров, не соответствующих фитолу. Если только анализируемые УВ не являются нефтяным загрязнением [51], то данные анализа можно объяснить предположительно следующим образом. При биохимической окислительной деструкции и дегидратации фитола образуется некоторое количество промежуточных продуктов — непредельных изопреноидных УВ с двойной связью у метильных разветвлений, расположенных в середине молекулы. Восстановление таких соединений ведет к образованию нескольких стереоизомеров. На дальнейшем этапе бо́льшая часть фитола и продуктов его микробialного превращения полимеризуется в кероген. При генерировании УВ из соединений, не связанных в кероген, в мягких условиях эпимеризации хиральных центров практически не происходит. Таким образом, в смеси первоначальных и химически новообразованных изомеров пристана, находящихся в незрелом ОБ, доля изомеров  $6R10R + 6S10S$  может быть меньше, чем в пристане из современного осадка. При термокаталитическом преобразовании керогена образуется уже смесь стереоизомеров.

Проведенные исследования и факты обнаружения в современных осадках изопреноидных кислот  $C_{15}$ — $C_{20}$  и кетона  $i-C_{18}$  (J. De Leeuw e. a. [224]; P. Brooks e. a. [84]; M. Blumer, 1967 г.; R. Ikap e. a., 1973 г.), изопреноидных алканов  $C_{14}$ — $C_{18}$  (К. Ф. Родионова [17, 24]; R. Barrick [67]; G. Hodgson, 1967, 1972 гг.; B. Simoneit, 1974 г.), а также, по нашим данным, изопреноидных алканов  $i-C_{17}$  (3, 7, 11) и  $i-C_{19}$  (3, 7, 11) (табл. 2), свидетельствуют о том, что бактерии в раннем диагенезе «разрезают» существенное количество фитола на изопреноидные фрагменты. Поэтому нет необходимости привлекать процесс термокаталитического крекинга фитола или фитана для объяснения происхождения низших изопреноидов. Отметим, что уже указывалось на возможность раннего образования изопреноидов посредством окислительной дегградации фитола и декарбоксилирования или восстановления образующихся продуктов (W. Robinson, 1965 г.; K. Kvenvolden, 1971 г.). Биологическая и термокаталитическая схемы деструкции фитола сходны в том отношении, что не способствуют образованию углеводорода  $i-C_{17}$  (2, 6, 10). В продуктах бактериального преобразования фитола и в современных осадках отсутствуют альдегид и кислота  $i-C_{18}$ , спирт  $i-C_{17}$ . Таким образом, углеводород  $i-C_{17}$  (2, 6, 10) не имеет готовых потенциальных источников, а возможности превращения кислоты  $i-C_{17}$  в него, видимо, ограничены. Это наводит на мысль, что процесс восстановления кислот в осадках маловероятен.

Из сопоставления составов изопреноидных алканов современных и древних осадков видно, что между ними нет принципиальных различий. Состав изопреноидов  $C_{14}$ — $C_{20}$ , генерируемых в осадках по мере созревания ОБ, в каждый момент будет определяться количеством тех или иных изопреноидных фрагментов в керогене и формой их связи, а также условиями протекания химических реакций. По мере изменения этих факторов будет изменяться скорость образования того или иного изопреноидного алкана. Термокаталитическое расщепление алканов можно ожидать лишь в жестких условиях при высокой температуре и наличии эффективного катализатора. В большинстве случаев этого не происходит и, как было отмечено (J. De Leeuw e. a. [224]; W. Meinschein, 1969 г.),  $i-C_{17}$  (2, 6, 10) и  $i-C_{12}$  (2, 6) не накапливаются в ОБ и нефтях по мере их созревания.

Микробы, перерабатывая спирты, кислоты и другие липиды, могут вносить в осадок весомую долю собственных УВ. Об этом свидетельствует наличие в нефтях изопреноидных алканов  $C_{21}$ — $C_{40}$ , присутствующих в бактериальных липидах. Примером влияния бактериальной деятельности может служить состав ОБ осадка возрастом 300 млн. лет, в котором доминирование  $n$ -алканов с четным числом атомов С в области  $n-C_{21}$ — $n-C_{35}$  вызвано переработкой синезеленых водорослей в сильно засоленных карбонатных осадках аэробными и анаэробными бактериями (H. Dembicki, W. Meinschein, D. Hattin, 1976 г.). Вероятно, бактериальное воздействие играло важную роль в формировании плавного распре-

Состав изопреноидов и монометилалканов современных морских осадков

Номер образца	Концентрация, %																
	<i>i</i> -C <sub>16</sub> (2, 6, 10)	<i>i</i> -C <sub>15</sub> (2)	<i>i</i> -C <sub>15</sub> (3)	<i>i</i> -C <sub>17</sub> (2, 6, 10)	<i>i</i> -C <sub>17</sub> (3, 7, 11)	<i>i</i> -C <sub>16</sub> (2)	<i>i</i> -C <sub>16</sub> (3)	<i>i</i> -C <sub>18</sub> (2, 6, 10)	<i>i</i> -C <sub>17</sub> (2)	<i>i</i> -C <sub>17</sub> (3)	<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10, 14)	<i>i</i> -C <sub>19</sub> (3, 7, 11)	<i>i</i> -C <sub>18</sub> (2)	<i>i</i> -C <sub>18</sub> (3)	<i>i</i> -C <sub>20</sub> (2, 6, 10, 14)	<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2)	<i>i</i> -C <sub>19</sub> (3)+ <i>i</i> -C <sub>21</sub> (2, 6, 10, 14)
1	1,0	0,06	0,2	1,2	0,7	0,6	0,6	11,4	1,9	2,4	26,8	4,1	2,2	3,5	29,2	—	11,7
2	0,7	—	—	0,6	0,4	0,6	0,4	8,7	2,3	2,5	26,0	5,0	4,1	5,8	41,3	—	—
3	1,4	0,1	0,3	3,3	1,9	1,7	1,6	14,3	1,9	1,9	24,6	10,5	2,1	2,2	23,4	1,2	5,6
4	0,3	—	—	1,3	1,0	1,0	—	14,5	4,2	—	29,7	4,5	3,3	—	30,3	—	—
5	1,8	0,5	—	1,9	1,3	1,7	—	15,8	3,8	—	28,0	5,9	4,6	—	25,5	3,1	6,1
6	0,7	—	—	—	—	—	—	4,1	0,9	1,0	17,1	4,7	2,5	4,9	38,9	2,1	21,0
7	0,9	—	—	0,3	0,2	0,2	0,1	6,9	1,6	2,5	27,0	1,5	1,2	4,2	38,0	0,9	9,8
8	1,3	0,2	0,3	1,1	0,5	0,6	0,3	10,1	1,6	1,1	34,9	1,4	—	—	33,5	0,7	11,1
9	1,1	0,3	0,3	0,8	0,3	0,6	0,6	8,7	1,6	1,9	32,7	3,5	2,1	3,0	34,7	—	5,2
10	0,5	0,05	0,07	0,8	0,5	0,6	0,6	9,5	1,0	1,1	28,2	4,5	2,0	2,7	33,8	1,7	8,9
11	0,5	—	—	0,2	0,1	0,2	0,2	2,6	0,5	0,5	11,7	2,6	2,2	3,2	43,3	5,6	14,7
12	0,2	—	—	0,4	0,3	0,4	0,3	7,3	1,0	—	28,1	4,2	2,3	3,1	38,5	2,3	8,8
13	1,5	0,3	0,4	1,2	0,6	0,9	0,9	10,6	—	—	26,6	4,1	1,9	2,9	34,1	3,3	7,8
14	0,8	—	—	1,5	0,7	1,2	0,8	9,0	1,7	1,2	24,4	4,7	2,5	2,6	34,4	3,1	8,1
15	1,7	0,2	0,4	1,3	0,8	1,3	0,8	8,8	0,9	1,8	26,0	4,2	1,5	3,3	30,2	—	13,6
16	2,0	0,2	0,5	1,5	0,7	0,7	1,0	11,8	0,9	2,1	25,9	4,8	1,8	3,6	22,7	4,1	9,1
17	0,4	—	—	0,4	0,3	0,3	0,3	7,0	1,3	1,3	27,1	5,4	6,7	4,4	33,5	2,7	5,0

Примечания. 1. Образцы осадков Черного моря 1—6 отобраны у берегов Крымского полуострова (глубина 0—383 см), 7—10 — устье р. Риони (0—490 см), 11—14 — в районе г. Потн (0—600 см), 15 — в районе г. Гудаута (0—10 см); образцы донных осадков 16 и 17 отобраны соответственно у берегов Перу и юго-западной Африки. 2. Здесь и далее в таблицах прочерк означает отсутствие данных.

деления *n*-алканов и в других современных и молодых осадках, изученных разными исследователями (К. Ф. Родионова и др. [17, 24]; D. Welte, E. Ebhardt, 1968 г.). Б. Симонейт и И. Каплан (B. Simoneit, I. Kaplan, 1980 г.) считают, что преобладание *n*-C<sub>19</sub>, *n*-C<sub>21</sub>, *n*-C<sub>22</sub> и плавное распределение *n*-алканов в области *n*-C<sub>18</sub>—*n*-C<sub>25</sub> отражает микробиальное изменение водорослевого детрита. Одновременное отсутствие во многих образцах преобладания *n*-C<sub>17</sub> также свидетельствует о микробиальной переработке УВ, поступивших из водорослей. На основе изучения распределения *n*-C<sub>17</sub> по разрезу современного озерного осадка и лабораторными опытами показано, что *n*-C<sub>17</sub> подвергается существенной бактериальной деградации [129]. Отмечается, что алифатические УВ почти полностью разлагаются вскоре после отложения на границе осадок—вода [227]. Остается не выясненным вопрос, в какой мере эффект бактериального воздействия обусловлен природой популяций микроорганизмов или «защитными» свойствами органического материала. Концепция об определяющей роли микробов в образовании липидных источников нефтяных УВ давно обсуждается в литературе. Важные факты в подтверждение этой концепции были приведены Г. Лиймбахом (G. Lijmbach, 1975 г.). Следует также отметить возможную роль бактерий в устранении метильных групп из молекул  $\gamma$ -каротина и хлоробактина в процессе их преобразования в алкилбензолы C<sub>10</sub>—C<sub>35</sub> [123].

По-видимому, назрела необходимость при учете роли наземного и морского ОВ в геолипидах оценивать вклад бактериальной составляющей.

#### ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Нормальные и изопреноидные алканы определяют методом ГХ во фракциях насыщенных УВ, предварительно выделенных из общего экстракта ОВ или нефтей жидкостной проявительной хроматографией. Описание методик группового разделения будет изложено в гл. IV, посвященной стеранам и тритерпанам. Фракцию метано-нафтенных УВ концентрируют, отгоняя растворитель, и доводят до постоянной массы. В этом случае неизбежны потери легких УВ. Нами была разработана методика выделения, концентрирования и количественного определения *n*-алканов C<sub>10</sub>—C<sub>35</sub> и изопреноидов C<sub>14</sub>—C<sub>20</sub> в хлороформном экстракте пород, исключая потери [34]. Пробу, состоящую из 5 мл хлороформного экстракта ОВ и 0,2 мл стандартного раствора сквалана (0,1 мг) и 1,4-дициклогексилбутана (0,1 мг) в гептане, наносят на колонку 60 см×6 мм с сухим силикагелем L (зернение 40—100 мкм) и вытесняют хлороформом со скоростью 12 мл/ч. Добавляемый в пробу гептан необходим для образования четкой зоны насыщенных УВ и является своего рода «носителем», который особенно эффективен при выделении микроколичеств соединений. Первую

порцию жидкости, выходящей из колонки (около 0,3 мл), отбирают и анализируют на капиллярном хроматографе с программированием температуры. Преимуществом методики является экспрессность, четкое отделение алканов от аренов вследствие образования резкой стационарной границы между зонами и концентрирование насыщенных УВ в 10—15 раз. Операция удаления избытка растворителя становится излишней.

Нормальные алканы можно селективно удалить из фракции комплексообразованием с мочевиной или адсорбцией на молекулярных ситах 5А. Следует иметь в виду, что выделение карбамидом *n*-алканов при 25 °С сопряжено с большими потерями соединений с углеродным числом меньше 16, при 0 °С вместе с *n*-алканами осаждается дополнительное количество изоалканов (В. Е. Шефтер, 1978 г.; J. Marquart, 1968 г.). Изопреноидные алканы концентрируют выделением нерастворимого комплекса с тиомочевиной или посредством термодиффузии. Дальнейшую очистку осуществляют жидкостной хроматографией на колонке с  $Al_2O_3$ , элюируя изопреноиды пентаном [41], или на колонке с LH-20 с элюентом ацетоном (Ал. А. Петров, 1973 г.). Указанные операции применяют обычно в работах по обнаружению изопреноидов с неизвестной ранее структурой.

При выделении микроколичеств алканов из анализируемых образцов, например из современных осадков, следует считаться с потерями. Так, установлено, что с активированного  $Al_2O_3$  при соотношении проба/адсорбент 1:1000 не вымываются гептаном полностью *n*-алканы с *n* более 25 (Е. Evans, G. Kenny, W. Meinschein, E. Bray, 1957 г.).

Дж. Фаррингтоном и Б. Триппом [111] проведены детальные исследования по точности анализа алканов в современных осадках. Экстракцию осуществляют тремя способами. По первому способу влажный осадок экстрагируют 3 раза по 24 ч смесью бензола и метанола (1:1). Затем добавляют кислый раствор NaCl, отделяют бензольный слой, воднометанольный слой экстрагируют пентаном. Объединенный экстракт сушат над  $Na_2SO_4$ . После отгонки растворителя при комнатной температуре экстракт омыляют кипячением со смесью 0,5 н. КОН в бензоле и метаноле и воды (1:1) в течение 2 ч. Воду в количестве 25 % от раствора КОН добавляют для предотвращения переэтерификации эфиров. Органические соединения выделяют экстракцией и испарением растворителей, как было указано выше, освобождают от серы на колонке с активированной медью и элюируют предельные и непредельные УВ пентаном из колонки (1 объем колонки), заполненной силикагелем и алюмогелем (1:1), дезактивированными 5 %  $H_2O$  при соотношении проба/адсорбент 1:100. Полученную фракцию выпаривают досуха на ротационном испарителе, растворяют в 50—200 мкл сероуглерода и хроматографируют. Второй способ отличался от первого тем, что вначале промывают влажный осадок 2 раза 1 н. HCl, затем водой. Третий способ, широко приме-

няемый в последнее время для определения «связанных» соединений, заключается в щелочном гидролизе осадка. Образец нагревают с обратным холодильником со смесью бензола и 0,5 н. КОН в метаноле, фильтруют, смешивают с  $\text{CH}_3\text{OH}$  и 1 н.  $\text{HCl}$ , опять фильтруют и промывают на фильтре осадок метанолом и пентаном. Из фильтрата выделяют органические соединения и разделяют их жидкостной хроматографией (ЖХ), как при первом способе. Дж. Фаррингтон и Б. Трипп пришли к выводу, что описан-

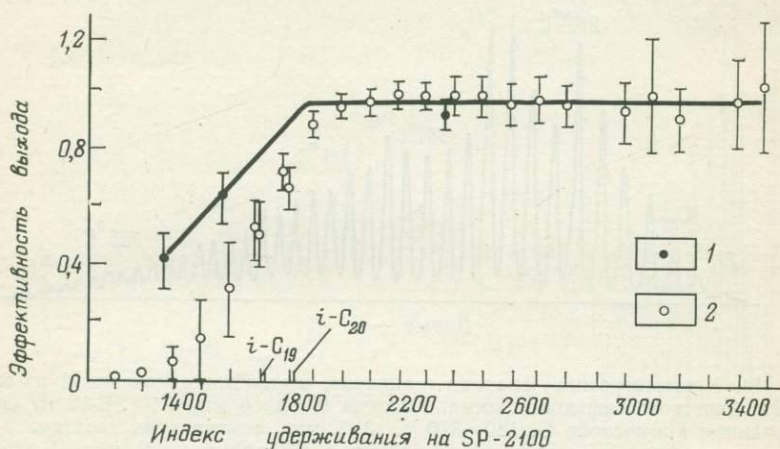


Рис. 13. Выход нормальных и изопреноидных алканов и 3-метилалканов в анализе насыщенных УВ [67].

1 — 3-метилалканы, добавленные в исходный осадок; 2 — УВ, добавленные в предварительно проэкстрагированный осадок (стандарты добавляются в осадок перед экстракцией)

ные способы экстракции дают близкие выходы УВ. Коэффициент вариации суммарной концентрации насыщенных УВ в четырех-пяти пробах, отобранных из одного образца гомогенизированного осадка, оказался равным 22—43 %. Выход УВ был проверен анализом образца, в который было добавлено  $10 \text{ млн}^{-1}$  топливного масла, состоящего преимущественно из УВ  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{20}$ . Анализ показал присутствие лишь  $2,9 \text{ млн}^{-1}$  добавленных УВ. Наиболее вероятная причина потерь связана с испарением. Точность анализа была проверена другими исследователями по первому способу Дж. Фаррингтона [67]. Растворители удаляли посредством вакуума при комнатной температуре, пока давление не падало до 0,67 кПа. Выход УВ проверялся также и по индивидуальным соединениям (рис. 13). Полнота выделения линейно повышалась от  $n$ - $\text{C}_{14}$  до  $n$ - $\text{C}_{19}$ , выход  $n$ - $\text{C}_{20}$ — $n$ - $\text{C}_{35}$  был постоянным в пределах  $95 \pm 11$  %. По слепым опытам найдено, что растворители и материалы завышали результаты анализа на 5 % по сравнению со средней концентрацией УВ в исследуемых современных морских осадках.

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НОРМАЛЬНЫХ И ИЗОПРЕНОИДНЫХ АЛКАНОВ

Нормальные алканы вследствие большой разницы в температуре кипения гомологов хорошо разделяются ГХ на любой НФ. В органической геохимии *n*-алканы — первые соединения, которые стали анализироваться с помощью ГХ. Не было проблемы в предварительном отделении *n*-алканов от УВ другого строения. Фрак-

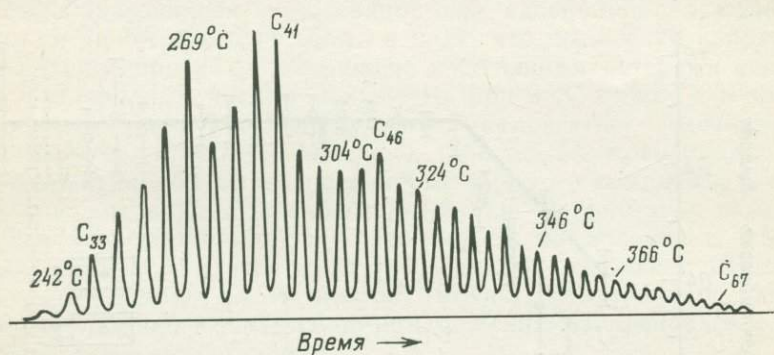


Рис. 14. Хроматограмма фракции *n*-алканов, выделенных мочевиной из микрокристаллического нефтяного воска. Колонка 0,6 м × 6 мм, 3 % SE-52 на силинизированном хромосорбе G, 130—370 °С, 3 °С/мин, температура дозатора 340 °С, объемная скорость газа-носителя гелия  $v$  65 мл/мин,  $q$  2 мкл (F. Ludwig, 1965 г.)

ция *n*-алканов эффективно отделялась от изо- и циклоалканов посредством образования комплекса с карбамидом или селективной адсорбции на молекулярных ситах 5А. Внедрение в практику ГХ термостойких силиконовых НФ и программирования температуры позволило проводить анализ широкой фракции *n*-алканов, включающей низко- и высокомолекулярные соединения. Примером может служить анализ карбамидной фракции микрокристаллического воска (F. Ludwig, 1965 г.). Как видно из рис. 14, удалось получить информацию о составе *n*-алканов вплоть до *n*-C<sub>69</sub>. Колонки с 3 % SE-52 кондиционировались в потоке гелия 10, 4 и 1 ч при температуре соответственно 300, 350 и 375 °С. По-видимому, НФ взаимодействовала с твердым носителем и практически не испарялась, так что анализ можно было проводить в течение 5 мес.

Программирование температуры во время опыта требует выполнения ряда дополнительных операций. Сигнал должен записываться с применением компенсационной схемы регистрации и двух параллельно подключенных идентичных хроматографических колонок. В противном случае наблюдается сильное смещение нулевой линии, что приводит к увеличению ошибки количественного анализа и трудности распознавания наличия неразделенного «горба» в определенной части хроматограммы. Кроме того, при-

существование примесей органических веществ в газе-носителе, выделяемых главным образом резиновой мембраной дозатора или разрушаемыми в дозаторе нелетучими компонентами пробы, вызывает появление на хроматограмме ложных пиков. В изотермическом варианте перечисленные недостатки отсутствуют. Однако плохое разделение компонентов в начале хроматограммы и прогрессиру-

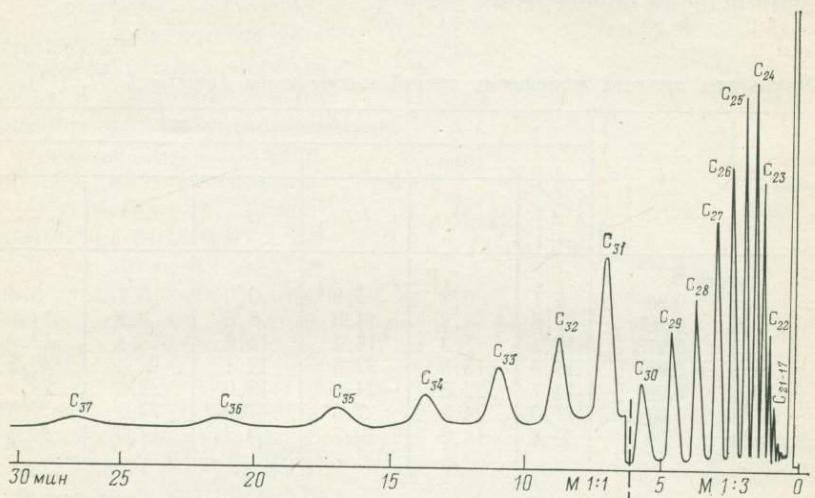


Рис. 15. Разделение широкой фракции *n*-алканов в изотермическом режиме. Колонка 1 м×4 мм, 10 % SE-30 на хромосорбе W (зернение 0,250—0,177 мм), 280 °С

ющее увеличение времени удерживания с ростом углеродного числа ( $t_r \sim e^{cn}$ ) существенно ограничивают применение методик анализа широких фракций *n*-алканов при постоянной температуре.

Нами были проведены исследования по выявлению максимальных возможностей изотермического варианта. Работа выполнялась на хроматографе ПАХВ-03 с катарометром. Неподвижную фазу наносили обычным способом на хромосорб W или целит-545 (зернением 0,25—0,177 мм). Исследовались колонки размером 1 м×4 мм с 1, 3, 5 и 10 % апиезона L при 220—280 °С, с 10 % реоплекса-400 при 180—230 °С, с 5 и 10 % SE-30 при 250—280 °С. Скорость газа-носителя гелия изменялась от 10 до 500 см<sup>3</sup>/мин. В качестве основных характеристик, определяющих эффективность анализа, были использованы время анализа ( $t_{drn-C_{32}}$ ) и критерий разделения пары *n*-C<sub>23</sub>—*n*-C<sub>24</sub>. Для анализа смесей *n*-алканов C<sub>17</sub>—C<sub>37</sub> нами рекомендуются колонки с 10 % реоплекса-400 при 230 °С, с 5 % апиезона L при 280 °С и с 10 % SE-30 при 280 °С. Колонки с 10 % НФ обладали высокой разделительной способностью (*H* 0,6—0,7 мм) и меньшим по сравнению с мало загруженными колонками падением коэффициента селективности для первых членов гомологического ряда. Колонки с 1—3 % НФ оказались малоэффективными.

На рис. 15 приведена хроматограмма фракции *n*-парафинов C<sub>17</sub>—C<sub>37</sub>, выделенных из ОВ. Время анализа при скорости течения 50 мл/мин. составляет 27 мин. По эталонным смесям были определены поправочные коэффициенты *k<sub>i</sub>* индивидуальных соединений. Состав модельных смесей рассчитывали методом нормировки с использованием параметра *V<sub>ар</sub>h* (*h* — высота пика) (табл. 3). Средняя ошибка определения ±2,5 %.

Таблица 3

Результаты анализа модельных смесей *n*-парафинов (опыты I, II, III)

Компонент	<i>k<sub>i</sub></i>	Массовое содержание, %					
		Взято			Найдено		
		I	II	III	I	II	III
C <sub>20</sub>	0,96	6,1	6,8	5,9	6,0	6,7	5,8
C <sub>21</sub>	0,965	7,8	8,9	14,6	8,5	9,5	14,8
C <sub>22</sub>	0,975	11,4	7,3	14,4	11,2	7,4	13,9
C <sub>23</sub>	0,98	11,6	15,8	22,8	12,1	16,3	23,2
C <sub>24</sub>	0,99	14,7	22,5	24,3	15,0	22,4	24,6
C <sub>32</sub>	1,04	17,5	24,5	7,3	17,0	23,5	7,5
C <sub>34</sub>	1,06	30,8	14,2	10,7	30,2	14,3	10,5

Получение в одном опыте величин удерживания для 15—21 членов гомологического ряда *n*-алканов позволило достоверно определить характер зависимости  $\lg t_r$  от углеродного числа, являющийся в настоящее время предметом дискуссии. Линейная зависимость  $\lg t_r$  от *n* предполагает постоянство отношений приведенных объемов удерживания соседних членов гомологического ряда (рис. 16). Для каждой точки на графике указана величина среднего квадратичного отклонения. «Мертвый» объем колонки определяли по времени удерживания воздуха. В качестве проб использовали фракции *n*-парафинов, выделенных из ОВ пород. Как видно из рис. 16, величина отношения приведенного времени удерживания уменьшается с ростом числа атомов С в молекуле алкана, асимптотически приближаясь к некоторому пределу. На полярной фазе реоплекс-400 изменение отношения  $t_{r_{i+1}}/t_{r_i}$  заметнее, чем на неполярных. Таким образом, зависимость  $\lg V_r$  от *n* не является строго линейной. Оценка влияния наблюдаемой нелинейности на точность определения индексов Ковача по интерполированным значениям величин удерживания *n*-парафинов приведена в табл. 4.

Интерполированные значения индексов Ковача рассчитывают по уравнению

$$I_x = 100n + 100y (\lg V_{r_x} - \lg V_{r_n}) / (\lg V_{r_{n+y}} - \lg V_{r_n}),$$

где  $V_{r_x}, V_{r_n}, V_{r_{n+y}}$  — приведенное время удерживания соответственно *n*-алкана, индекс которого рассчитывается, и *n*-алканов,

используемых в качестве первого и второго стандартов (второй стандарт имеет на  $y$  атомов С больше, чем первый).

Интерполяция приводит к завышенным результатам, которые тем больше, чем шире интервал интерполяции и полярнее НФ. Ошибка уменьшается с увеличением молекулярной массы  $n$ -парафинов.

С развитием высокоэффективной капиллярной хроматографии отпала необходимость в предварительном отделении фракции  $n$ -алканов от изо- и циклоалканов. Концентрация индивидуальных  $n$ -алканов в общей фракции насыщенных УВ нефтей и древних осадков обычно значительно больше других соединений, и ошибки за счет наложения пиков  $n$ -алканов на пики других соединений несущественны. Трудности возникают лишь при анализе УВ современных осадков, в которых могут присутствовать в большом количестве некоторые изоалканы, изоалканы и УВ с одним или двумя циклами. Возможны также ошибки анализа в интервале  $n$ -C<sub>28</sub>— $n$ -C<sub>35</sub>, где алканы могут образовывать совместные пики со стеранами и тритерпанами. В этой области хроматограммы обычно заканчивается температурная программа и разделение продолжается в изотермических условиях. Влияние различных температурных режимов на величины удерживания затрудняет идентификацию  $n$ -алканов.

Не решена проблема анализа  $n$ -алканов в сильно биodeградированных нефтях. Значительный фон неразделенных нафтеннов препятствует уверенному определению  $n$ -алканов методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС). Попытки выделения  $n$ -алканов с помощью молекулярных сит 5А окончились неудачей.

Изопреноиды C<sub>14</sub>—C<sub>25</sub> в настоящее время методом ГХ определяют совместно с  $n$ -алканами. Объектом анализа являются фракции насыщенных УВ, выделяемые из нефтей или ОВ, или сырые нефти. Обычно применяют программирование температуры. Удобной для анализа изопреноидов НФ является апиезон L. Так, в 1969 г. впервые в нефтях были обнаружены изопреноиды C<sub>22</sub>—C<sub>25</sub> методом препаративной ГЖХ с использованием аналитической колонки с апиезоном L (30 м×0,25 мм, 90→300 °С, 2 °С/мин, гелий,

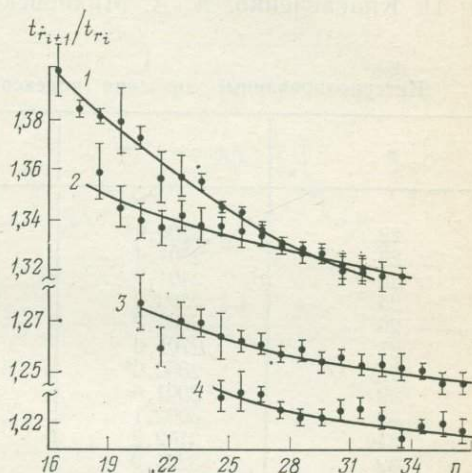


Рис. 16. Зависимость величины отношения приведенного времени удерживания соседних членов гомологического ряда  $n$ -парафинов от числа атомов С в молекуле.

1 — реоплекс-400, 220 °С; 2 — апиезон L, 280 °С; 3 — SE-30, 280 °С; 4 — E-301, 300 °С

2,5 мл/мин) в комбинации с масс-спектрометром (J. Nap, M. Calvin). Идентификация проводилась по масс-спектрам на основе общих представлений о фрагментации молекул по связям у метильных групп и сравнения с масс-спектрами изопреноидных алканов  $C_{14}$ — $C_{20}$ . Капиллярная колонка с апиезоном L ( $N$  40 000,  $50 \text{ м} \times 0,35 \text{ мм}$ ,  $75 \rightarrow 225 \text{ }^\circ\text{C}$ , водород,  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) была применена М. И. Красавченко, А. А. Михновской, Н. В. Никитовой и др. в

Таблица 4

Интерполированные значения индексов удерживания  $n$ -парафинов

$n$	Апиезон L $280 \text{ }^\circ\text{C}$	SE-30 $280 \text{ }^\circ\text{C}$	Реоплекс-400 $220 \text{ }^\circ\text{C}$
22	2200,0*	2196,1	2200,0*
23	2301,4	2298,0	2302,4
24	2401,8	2400,0*	2404,8
25	2502,2	2501,5	2503,5
26	2602,2	2602,8	2602,8
27	2701,6	2703,5	2700,0*
28	2800,0*	2802,8	2801,5
29	2901,6	2902,7	2902,5
30	3002,1	3001,2	3002,8
31	3102,2	3100,0*	3101,4
32	3201,9	3198,9	3200,0*
33	3300,5	3300,6	—
34	3400,0*	3402,0	—
35	—	3502,8	—
36	—	3600,0*	—
37	—	3699,0	—

\* Стандартные значения индексов Ковача.

1969 г. при идентификации изопреноидных алканов  $C_{11}$ — $C_{20}$  в нефтяной фракции насыщенных УВ с температурой кипения  $150$ — $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ал. А. Петров, А. Л. Цедилина, С. Д. Пустильникова и др. в 1973 г. показали присутствие в нефтяных фракциях насыщенных УВ с  $t_{\text{кип}}$   $180$ — $400 \text{ }^\circ\text{C}$  регулярных изопреноидных алканов  $C_{21}$ — $C_{25}$ , а также алканов  $i$ - $C_{11}$  (3, 7),  $i$ - $C_{12}$  (3, 7),  $i$ - $C_{13}$  (3, 7),  $i$ - $C_{14}$  (3, 7),  $i$ - $C_{16}$  (3, 7, 11) на колонке  $60 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$  с апиезоном L ( $100 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Идентификация в последних двух работах основывалась на совпадении хроматографических пиков компонентов нефтей с пиками синтезированных эталонов. Для серийных анализов нефтей были рекомендованы стальные или медные капилляры с апиезоном L длиной  $25$ — $35 \text{ м}$  с эффективностью разделения  $N$   $20\,000$ — $30\,000$  (рис. 17) [2]. Температуру колонки повышают в процессе разделения от  $100$  до  $310$ — $320 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В качестве газа-носителя рекомендуется водород. Названные авторы полагают, что методика позволяет анализировать нефракционированные нефти.

Широко применяются в исследованиях  $n$ -алканов и изопреноидов капиллярные колонки с полиметилсилоксанами и полиметил-

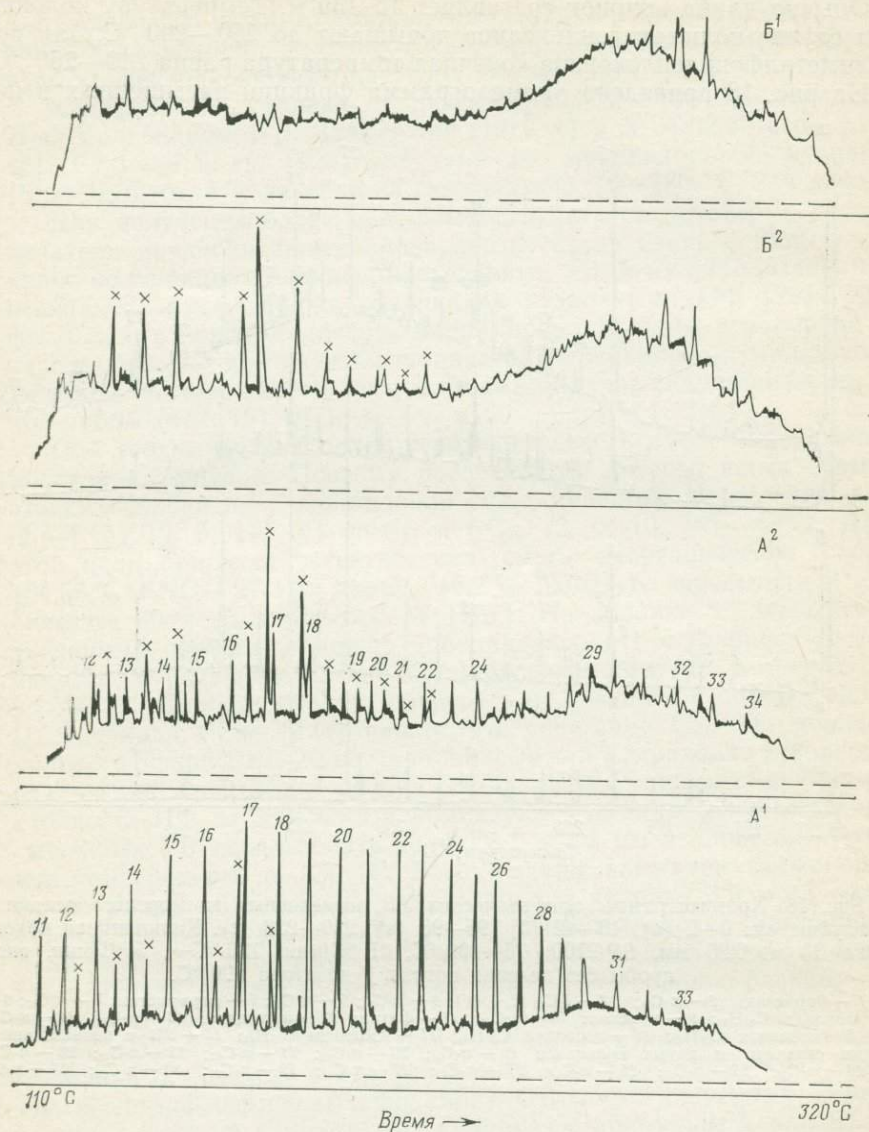


Рис. 17. Хроматограммы нефтей различных химических типов. Медная капиллярная колонка  $25 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$ ,  $N 20\ 000$ , апиезон L,  $100 \rightarrow 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C/мин}$  [2].

Типы нефтей: A<sup>1</sup> — метановые; A<sup>2</sup> — метано-нафтеновые; B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup> — нафтеновые. Цифры соответствуют числу атомов C в молекуле нормальных алканов; крестиком обозначены изопреноидные алканы

фенилсилоксанами: OV-1, OV-101, SP-2100, SE-30, SE-52, OV-17. Обычно длина колонок составляет 15—35 м. Температуру колонки в случае полиметилсилоксанов повышают до 260—290 °С, для полиметилфенилсилоксанов конечная температура равна 240—260 °С. На рис. 18 приведена хроматограмма фракции насыщенных и не-

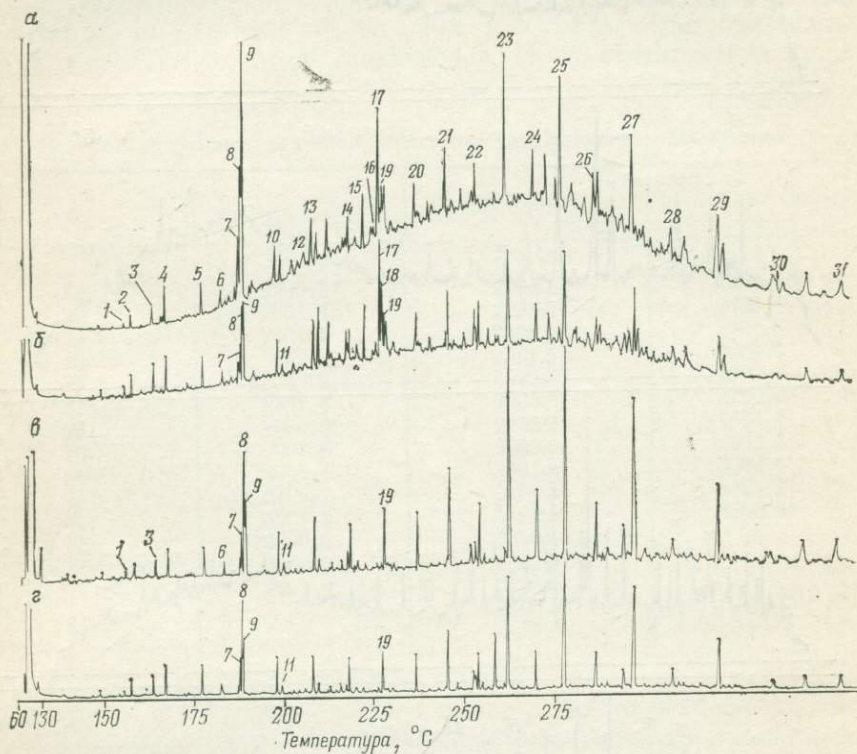


Рис. 18. Хроматограммы алифатических УВ, выделенных из морского осадка с глубин, см: 0—2 (а), 40—42 (б), 95—98 (в), 230—233 (г). Капиллярная колонка 30 м×0,25 мм, SP-2100; 75→130 °С, 15 °С/мин, 130 °С→, 5 °С/мин, ввод пробы без деления потока,  $t$  дозатора 290 °С.

1 — фарнезан; 2 —  $n$ -C<sub>14</sub>; 3 —  $i$ -C<sub>16</sub> (2, 6, 10); 4 —  $n$ -C<sub>16</sub>; 5 —  $n$ -C<sub>16</sub>; 6 — норпристан; 7 —  $n$ -C<sub>17</sub>; 8 — изоалкан C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>; 9 — пристан; 10 —  $n$ -C<sub>18</sub>; 11 — фитан; 12 — фитадиеп; 13 —  $n$ -C<sub>19</sub>; 14 —  $n$ -C<sub>20</sub>; 15 — изоалкен C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>; 16 — изоалкен C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>; 17 — изоалкен C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>; 18 — УВ с ненасыщенными связями и двумя кольцами; 19 —  $n$ -C<sub>21</sub>; 20 —  $n$ -C<sub>22</sub>; 21 —  $n$ -C<sub>23</sub>; 22 —  $n$ -C<sub>24</sub>; 23 —  $n$ -C<sub>25</sub>; 24 —  $n$ -C<sub>26</sub>; 25 —  $n$ -C<sub>27</sub>; 26 —  $n$ -C<sub>28</sub>; 27 —  $n$ -C<sub>29</sub>; 28 —  $n$ -C<sub>30</sub>; 29 —  $n$ -C<sub>31</sub>; 30 —  $n$ -C<sub>32</sub>; 31 —  $n$ -C<sub>33</sub>

насыщенных УВ, показывающая качество разделения изопреноидов и  $n$ -алканов на капиллярной колонке с SP-2100 [67]. Высокая разделительная способность колонки позволяет фиксировать пик изоалкана C<sub>20</sub> между  $n$ -C<sub>17</sub> и пристаном. Время удерживания  $n$ -C<sub>33</sub> составляет 47 мин. Некоторые исследователи используют колонки типа SCOT с OV-1 или SE-30 длиной 15 м и диаметром 0,5 мм. По мнению О. Зафириу (О. Zafiriou, 1973 г.), колонки SCOT имеют больший срок службы и разделяют без перегрузки

большие пробы, чем колонки WCOT. Отмечаются потери в колонке SCOT и ухудшение разделения *n*-алканов выше C<sub>24</sub>, если дозируемое количество каждого компонента составляет нанограммы [111]. Некоторые колонки улучшают свои характеристики после ввода проб концентрированного раствора сырой нефти.

Капиллярные колонки с дексилем-300 и -400 применялись Дж. Молдованом и В. Зейфертом (1979 г.) и Х. Альбайгесом [41, 42]. Р. Филп и др. [223] работали на микронабивной колонке (6 м × 0,75 мм, 3 % дексила на газохроме Q, 70 → 280 °C, 2 °C/мин).

Для получения более надежных результатов некоторые исследователи предпочитают анализировать состав изопреноидных алканов во фракциях сланцев, насыщенных УВ, и их пиролизатах на нескольких капиллярных колонках с различными НФ [29]. Эффективность применения двух капиллярных колонок с полярной и неполярной НФ для идентификации УВ в современном осадке убедительно подтверждается результатами анализа гидрогенизированной пробы (рис. 19) [67].

Для геохимических целей особую важность имеет определение пристана и фитана. Поэтому представляет интерес поиск термостойких сорбентов с повышенной селективностью разделения для пар *i*-C<sub>19</sub> (2, 6, 10, 14) — *n*-C<sub>17</sub> и *i*-C<sub>20</sub> (2, 6, 10, 14) — *n*-C<sub>18</sub>. Для этой цели пригодна эвтектическая смесь неорганических солей (54,55 % KNO<sub>3</sub>, 27,3 % LiNO<sub>3</sub>, 18,2 % NaNO<sub>3</sub>), нанесенная в количестве 30 % на хромосорб W [257]. На колонке 3,7 м × 2 мм с указанным сорбентом можно проанализировать *n*-алканы C<sub>4</sub>—C<sub>40</sub>, пристан и фитан за 40 мин при программировании температуры до 300 °C. Сорбент следует оберегать от контакта с парами воды. П. Чиччиоли и др. [134] нашли, что сочетание 1,5—8 % полифенилового эфира PPE-20 на карбопаке А или С приводит к полному разделению пристана и фитана с *n*-алканами и повышению термостойкости НФ до 380 °C, и рекомендуют для анализа фракции насыщенных УВ использовать колонку 2 м × 2 мм и программирование температуры до 350 °C. Заслуживают внимания также опыты по разделению фитана и пристана на колонке 3,5 м × 3 мм с 4 % СКТФТ 50-х (политрифторпропилметилсилоксан, трифторпропила 25 %) на хромосорбе Р [26]. Можно предположить, что и в этом случае осуществляется вариант адсорбционно-распределительной хроматографии.

По разработанной нами методике количественное определение нормальных C<sub>12</sub>—C<sub>35</sub> и изопреноидных C<sub>14</sub>—C<sub>20</sub> (кроме C<sub>17</sub>) алканов в метано-нафтенных фракциях ОВ и отбензиненных нефтях осуществляют на капиллярных колонках с апиезоном L или SE-30 в комбинированном температурном режиме. Для анализа проб, содержащих существенно большие количества изопреноидов C<sub>14</sub>—C<sub>20</sub> по сравнению с другими изоалканами и нафтенами, достаточны колонки с апиезоном L длиной 10—20 м, обеспечивающие число разделения  $TZ_{C_{14}-C_{18}}$  40—60. Начальную стадию анализа проводят при постоянной температуре 130—160 °C и линейной скорости газа-носителя гелия 20—60 см/с до появления на

хроматограмме  $n$ - $C_{18}$ , что обеспечивает надежную идентификацию изопреноидов по табличным значениям индексов удерживания. Время удерживания  $n$ - $C_{18}$  составляет 25—60 мин (рис. 20). После выхода пика  $n$ - $C_{18}$  включают температурную программу (1,5—2 °C/мин). Конечная температура колонки 275—300 °C. Если на

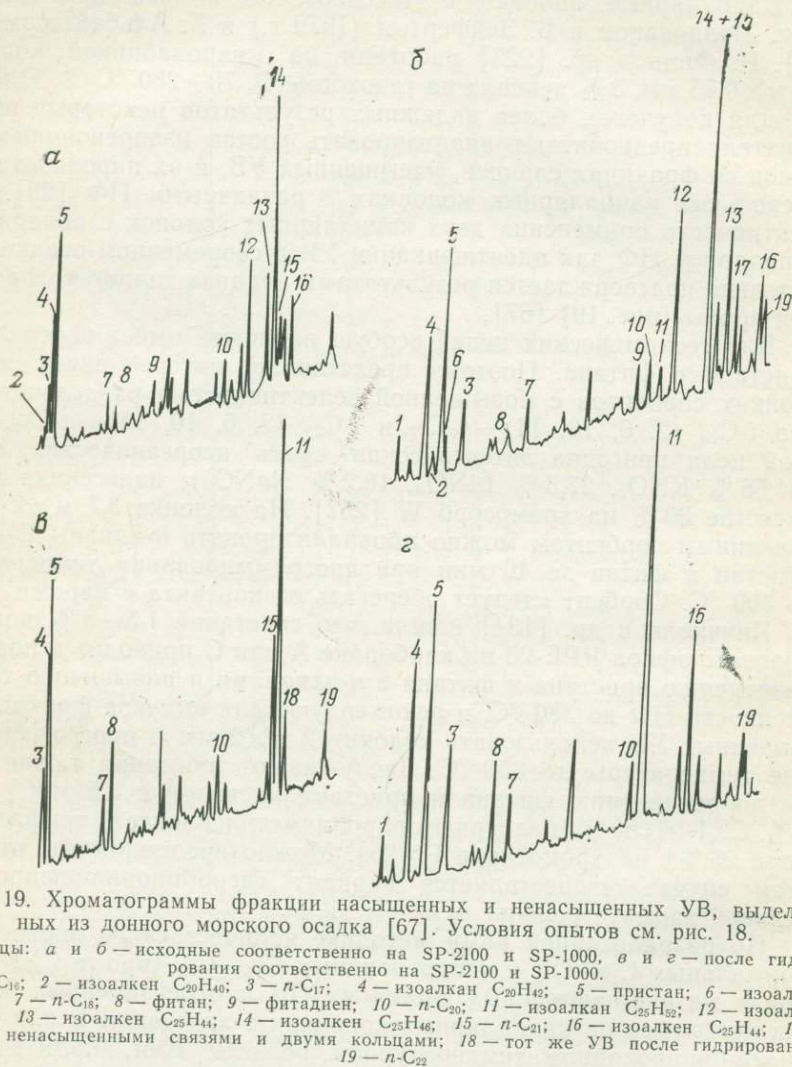


Рис. 19. Хроматограммы фракции насыщенных и ненасыщенных УВ, выделенных из донного морского осадка [67]. Условия опытов см. рис. 18.

Образцы: а и б — исходные соответственно на SP-2100 и SP-1000, в и г — после гидрирования соответственно на SP-2100 и SP-1000.

1 —  $n$ - $C_{16}$ ; 2 — изоалкен  $C_{20}H_{40}$ ; 3 —  $n$ - $C_{17}$ ; 4 — изоалкен  $C_{20}H_{42}$ ; 5 — пристан; 6 — изоалкен  $C_{20}H_{40}$ ; 7 —  $n$ - $C_{18}$ ; 8 — фитан; 9 — фитадиеп; 10 —  $n$ - $C_{20}$ ; 11 — изоалкен  $C_{25}H_{52}$ ; 12 — изоалкен  $C_{25}H_{46}$ ; 13 — изоалкен  $C_{25}H_{44}$ ; 14 — изоалкен  $C_{25}H_{46}$ ; 15 —  $n$ - $C_{21}$ ; 16 — изоалкен  $C_{25}H_{44}$ ; 17 — УВ с ненасыщенными связями и двумя кольцами; 18 — тот же УВ после гидрирования; 19 —  $n$ - $C_{22}$ .

данной колонке необходимо получить больше хроматографических пиков в пределах температурной программы, то ступенчато повышают давление газа-носителя на входе в колонку, увеличивая  $\alpha$  до 80—100 см/с. При работе с колонкой с SE-30 (L 15—30 м) выполняются те же операции.

Для проведения детального анализа насыщенных УВ в области  $n\text{-C}_{12}$ — $n\text{-C}_{18}$  необходимо предварительно выделить метано-нафтеновую фракцию с температурой кипения 150—350 °С. Применяют

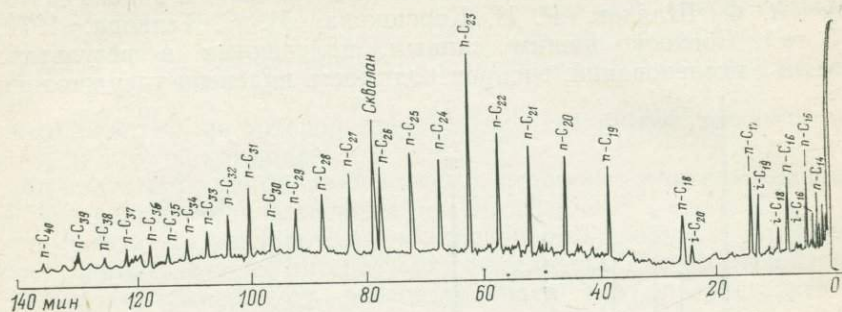


Рис. 20. Хроматограмма насыщенных УВ нефти. Капиллярная колонка 10 м × 0,3 мм, апиезон L, 130 °С, 130→305 °С, 2 °С/мин, гелий, α 55 см/с

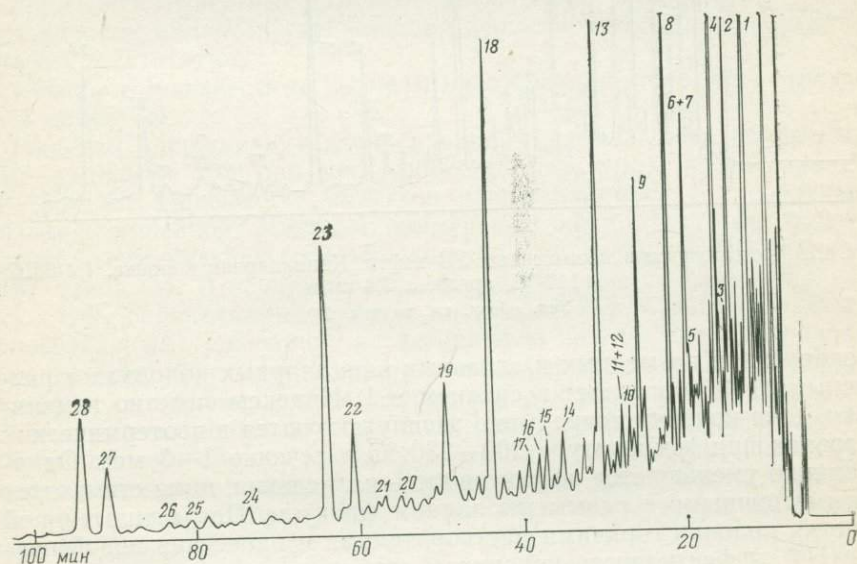


Рис. 21. Хроматограмма насыщенных УВ нефти. Стальная капиллярная колонка 50 м × 0,3 мм, апиезон L, 200 °С, гелий, α 13 см/с.

1 —  $n\text{-C}_{12}$ ; 2 —  $i\text{-C}_{14}$  (2, 6, 10); 3 —  $i\text{-C}_{13}$  (3); 4 —  $n\text{-C}_{15}$ ; 5 —  $i\text{-C}_{14}$  (2); 6 —  $i\text{-C}_{15}$  (2, 6, 10); 7 —  $i\text{-C}_{14}$  (3); 8 —  $n\text{-C}_{14}$ ; 9 —  $i\text{-C}_{16}$  (2, 6, 10); 10 —  $i\text{-C}_{15}$  (2); 11 —  $i\text{-C}_{16}$  (3, 7, 11); 12 —  $i\text{-C}_{15}$  (3); 13 —  $n\text{-C}_{15}$ ; 14 —  $i\text{-C}_{17}$  (2, 6, 10); 15 —  $i\text{-C}_{18}$  (2); 16 —  $i\text{-C}_{16}$  (3); 16 —  $i\text{-C}_{17}$  (3, 7, 11); 18 —  $n\text{-C}_{16}$ ; 19 —  $i\text{-C}_{18}$  (2, 6, 10); 20 —  $i\text{-C}_{17}$  (2); 21 —  $i\text{-C}_{17}$  (3); 22 —  $i\text{-C}_{19}$  (2, 6, 10, 14); 23 —  $n\text{-C}_{17}$ ; 24 —  $i\text{-C}_{19}$  (3, 7, 11); 25 —  $i\text{-C}_{18}$  (2); 26 —  $i\text{-C}_{18}$  (3); 27 —  $i\text{-C}_{20}$  (2, 6, 10, 14); 28 —  $n\text{-C}_{18}$

более длинные колонки (L30—90 м) с  $TZ_{C_{12}-C_{15}}$  100—180. Так как и на более эффективных колонках получают многокомпонентные пики, то достоверные результаты достигаются последовательным хроматографированием пробы на трех капиллярных колонках,

заполненных апиезоном L, SE-30 и полярными НФ ДЭГА-ПЭ, 1,4-бутандиолсукцинат (1,4-БДС) и т. д. (рис. 21, 22).

Достоверная идентификация изопреноидных алканов возможна в изотермических условиях по табличным значениям индексов Ковача (А. Ф. Шляхов, Р. И. Корешкова, М. С. Телкова, 1972, 1975 гг.). Согласно нашим данным, полученным в результате 10-летних исследований, воспроизводимость индексов удерживания

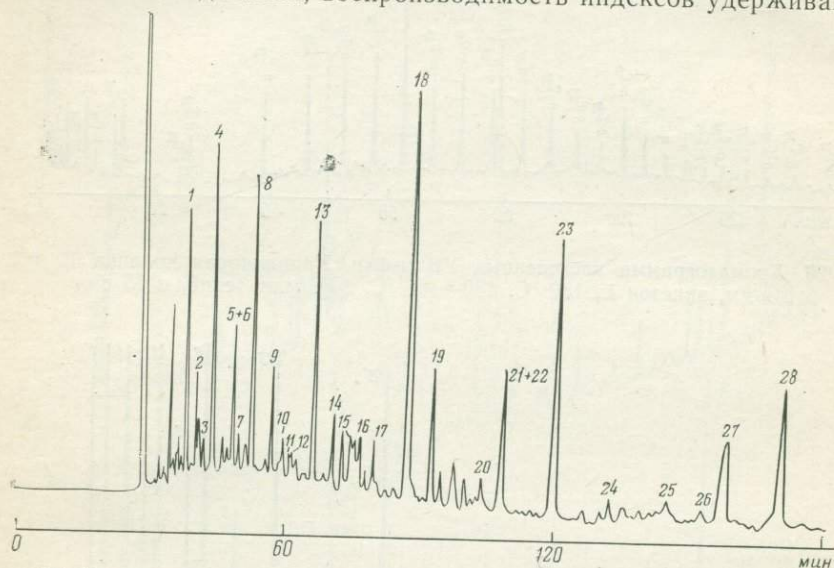


Рис. 22. Хроматограмма насыщенных УВ нефти. Капиллярная колонка, 1,4-БДС, 140 °С, аргон,  $\alpha$  3,4 см/с.  
Усл. обозн. см. на рис. 21

изопреноидов на медных и стальных капиллярных колонках с различными НФ составляет в среднем  $\pm 1$ . Индексы заметно изменяются, если колонки непрерывно эксплуатируются в изотермических условиях при температуре 200—230 °С в течение 1—3 мес. Одновременно уменьшается эффективность разделения, пики становятся асимметричными с размытым задним фронтом. После тщательной очистки колонки горячими растворителями и нанесения новой порции НФ эффективность колонки и стабильность величин удерживания иногда восстанавливаются, но колонка после регенерации имеет меньший срок «жизни». Не рекомендуется заполнять капилляры различными НФ, так как растворители не смывают их полностью, вследствие чего индексы удерживания меняют свои значения. Появление асимметричных передних фронтов и соответственное увеличение значений удерживания вызываются перегрузкой колонки, т. е. в области больших концентраций скорость движения максимума пика будет определяться криволинейным участком изотермы распределения. Уменьшение пробы, увеличение температуры колонки или толщины пленки НФ снижает перегрузку колонки.

Воспроизводимое получение индексов удерживания в соответствии с табличными значениями позволяет ограничиться минимальным количеством эталонных веществ для проведения идентификации. Информация об индексах удерживания и температурных коэффициентах индексов удерживания изо- и циклоалканов, обычно присутствующих в анализируемых образцах, дает возможность:

выявлять вероятные многокомпонентные хроматографические пики;

находить НФ, на которой определяемое соединение не накладывается на другой компонент;

выбирать НФ, комбинация которых позволяет получить наиболее достоверные количественные результаты;

рассчитывать разделительную способность колонки, требующуюся для разделения интересующих исследователя компонентов;

выбирать температуру, обеспечивающую наиболее эффективное разделение;

уточнять идентификацию проведением анализа при нескольких температурах;

применять известные хроматографические зависимости для предсказания индексов удерживания веществ, табличные значения которых отсутствуют;

вычислять неизвестные индексы удерживания, исходя из структуры молекулы.

Индексы удерживания изопреноидных алканов были измерены нами на шести НФ при нескольких температурах в интервале 100—230 °С: зависимость индексов удерживания от температуры оказалась линейной. Методом наименьших квадратов были определены температурные коэффициенты индексов удерживания  $\Delta I/\Delta T$  (табл. 5). В первом приближении с ростом условной полярности НФ, определяемой суммой пяти констант Мак-Рейнольдса, положительные значения коэффициента  $\Delta I/\Delta T$  изопреноидов уменьшаются, переходят в отрицательные, возрастающие по абсолютной величине, а индексы удерживания уменьшаются. При детальном рассмотрении можно видеть, что газохроматографическое поведение изопреноидов зависит и от химической природы НФ. Характер изменения индексов удерживания в зависимости от температуры позволяет предусмотреть влияние температуры на отделение изопреноидов от других соединений.

Возможность идентификации изопреноидов алканов по табличным значениям индексов удерживания является в настоящее время предметом дискуссии. В табл. 6 сведены данные о величинах индексов удерживания, определенных разными исследователями. Результаты показывают, что даже в условиях программирования температуры колебания значений индексов в основном наблюдаются в пределах  $\pm 2$  единиц. Индексы Ковача изопреноидов могут оказаться полезными при идентификации высокомолекулярных соединений (табл. 7).

Важное значение для анализа изопреноидов имеют сведения об индексах удерживания монометилалканов, являющихся по-

стоянными компонентами нефтей и ОВ (табл. 8). Величины индексов метилалканов слабо зависят от температуры, их изменение в интервале 100—200 °С не превышает 2 единиц. С увеличением молекулярной массы изоалкана значения индексов уменьшаются. Изменения практически отсутствуют у 2-метилалканов. С перемещением метильной группы к середине цепи влияние мо-

Индексы удерживания и температурные коэффициенты индексов

Соединение	n-C <sub>32</sub>		SE-30 (217)*		Апиезон L (143)*	
	I	ΔI/ΔT	I	ΔI/ΔT	I	ΔI/ΔT
i-C <sub>11</sub> (2, 6)	—	—	1026,0	+0,053	1018,5	+0,045
i-C <sub>12</sub> (2, 6)	—	—	1119,1	+0,058	1112,0	+0,070
i-C <sub>13</sub> (2, 6)	—	—	1215,5	+0,049	1207,0	+0,041
i-C <sub>14</sub> (2, 6, 10)	1268,0	+0,0528	1274,8	+0,039	1260,4	+0,013
i-C <sub>15</sub> (2, 6, 10)	1374,2	+0,1057	1378,9	+0,050	1366,3	+0,030
i-C <sub>16</sub> (2, 6, 10)	1457,2	+0,0795	1462,6	+0,031	1448,8	+0,011
i-C <sub>17</sub> (2, 6, 10)	1545,8	+0,0584	1554,6	+0,044	1540,0	+0,013
i-C <sub>18</sub> (2, 6, 10)	1639,8	+0,0215	1650,2	+0,052	1632,7	0,0
i-C <sub>19</sub> (2, 6, 10, 14)	1697,4	+0,0481	1709,4	+0,028	1686,6	0,0
i-C <sub>20</sub> (2, 6, 10, 14)	1800,4	+0,0611	1813,6	+0,052	1790,9	+0,014
i-C <sub>21</sub> (2, 6, 10, 14)	—	—	1893,3	—	1871,5	—
i-C <sub>22</sub> (2, 6, 10, 14)	—	—	1984,1	—	1959,2	—

\* В скобках указана полярность НФ.

\*\* Измерено при 160 °С.

лекулярной массы нарастает. Для полярных НФ отмеченная тенденция более заметна. Интересно, что индексы 3-метилалканов с углеродным числом более 10 практически не зависят от природы НФ. Индексы 2-метилалканов уменьшаются с ростом полярности НФ. Разность индексов 3- и 2-метилалканов в зависимости от природы НФ варьирует в пределах 7—18 единиц.

### Предсказание индексов удерживания изопреноидных алканов на основе химической структуры молекулы

Расчеты индексов удерживания на основе структуры молекулы проводились многими исследователями. Как правило, рассчитывались индексы сравнительно низкомолекулярных УВ (до С<sub>10</sub>). На основе кодов инкрементов связей и взаимодействий, определенных из низкокипящих соединений посредством ЭВМ, могут быть вычислены индексы удерживания изопреноидных алканов [271]. Методика предусматривает вычисление индексов любых изоалканов. Ниже сравниваются расчетные и экспериментальные значения индексов удерживания изопреноидов на апиезоне L [271].

Соединение	Экспериментальные данные	Расчетные данные
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (2, 6, 10)	1446,4	1443,9
<i>i</i> -C <sub>17</sub> (2, 6, 10)	1538,7	1534,2
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10, 14)	1681,9	1689,0
<i>i</i> -C <sub>20</sub> (2, 6, 10, 14)	1786,6	1794,0

Таблица 5

удерживания изопреноидных алканов на различных НФ при 200 °С

Полифениловый эфир (1226)*		ДЭГА-ПЭ (2820)*		1,4-БДС (2700)*	
	$\Delta I/\Delta T$	<i>I</i>	$\Delta I/\Delta T$	<i>I</i>	$\Delta I/\Delta T$
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
1243,5	-0,0009	1231,2	-0,070	1238,3	-0,124
1352,3	+0,0108	1346,7	-0,049	1352,4	-0,069
1433,2	-0,0158	1422,8	-0,079	1427,5	-0,161
1522,4	-0,0163	1509,9	-0,103	1516,9	-0,166
1616,4	-0,0243	1602,5	-0,112	1609,0	-0,196
1664,5	-0,0228	1645,9	-0,137	1654,9	-0,254
1772,5	+0,0107	1759,3	-0,121	1766,9	-0,214
—	—	1839,3**	—	—	—
—	—	1928,4**	—	—	—

Вычисление расчетных параметров по веществам близкой структуры обеспечит, вероятно, более точное совпадение.

Пусть индекс удерживания изоалкана складывается из инкрементов удерживания, соответствующих определенным атомам С, которые в молекуле будем подразделять на первичные, вторичные и третичные. Инкремент удерживания, соответствующий данному атому С, включает характеристику: 1) данного атома, 2) атомов С, непосредственно связанных с данным атомом, и 3) атомов С, отстоящих от данного атома через один атом. Например, инкремент удерживания атома С, отмеченного кружком на рис. 8, в молекуле *i*-C<sub>25</sub> (2, 6, 10, 14, 18) определяется как третичный атом, связанный: с первичным атомом С, с вторичным атомом С, имеющим также связь с первичным атомом, и с вторичным атомом С, имеющим другую связь также с вторичным атомом. Кратко инкремент удерживания записывается как 3 [1—2(1)—2(2)]. Структура изопреноидных алканов включает 18 различных инкрементов. Для их расчета необходимы величины индексов удерживания 17 веществ, так как 2[2(2)—2(2)]=100. Однако вследствие сходства структур соединений сумму инкрементов изопреноид-

Воспроизводимость величин индексов удерживания изопреноидных алканов на апиезоне L

Соединение	Индексы удерживания
<i>i</i> -C <sub>11</sub> (2, 6)	1014,0 <sup>1*</sup> , 1018,5 <sup>2*</sup> , 1017 <sup>7*</sup>
<i>i</i> -C <sub>12</sub> (2, 6)	1105,0 <sup>1*</sup> , 1112,0 <sup>2*</sup> , 1109 <sup>7*</sup> , 1146 <sup>8*</sup>
<i>i</i> -C <sub>13</sub> (2, 6)	1202,9 <sup>1*</sup> , 1207,0 <sup>2*</sup> , 1206 <sup>4*</sup> , 1205 <sup>7*</sup> , 1236 <sup>8*</sup>
<i>i</i> -C <sub>14</sub> (2, 6, 10)	1259,1 <sup>1*</sup> , 1260,4 <sup>2*</sup> , 1263 <sup>4*</sup> , 1261 <sup>7*</sup> , 1256 <sup>8*</sup>
<i>i</i> -C <sub>14</sub> (3, 7)	1320 <sup>3*</sup> , 1310 <sup>4*</sup>
<i>i</i> -C <sub>15</sub> (2, 6, 10)	1363,3 <sup>1*</sup> , 1366,3 <sup>2*</sup> , 1368 <sup>4*</sup> , 1365 <sup>5*</sup> , 1365 <sup>7*</sup> , 1358 <sup>8*</sup> , 1367,6 <sup>9*</sup> , 1366,0 <sup>10*</sup> , 1369,3 <sup>11*</sup>
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (2, 6, 10)	1447,5 <sup>1*</sup> , 1448,8 <sup>2*</sup> , 1450 <sup>4*</sup> , 1448 <sup>5*</sup> , 1449 <sup>7*</sup> , 1442 <sup>8*</sup> , 1446,4 <sup>15*</sup>
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (3, 7, 11)	1469,8 <sup>2*</sup> , 1468 <sup>4*</sup> , 1470 <sup>3*</sup>
<i>i</i> -C <sub>17</sub> (2, 6, 10)	1538,7 <sup>1*</sup> , 1540,0 <sup>2*</sup> , 1533 <sup>4*</sup> , 1538 <sup>5*</sup> , 1538 <sup>7*</sup> , 1540 <sup>8*</sup> , 1538,7 <sup>15*</sup>
<i>i</i> -C <sub>18</sub> (2, 6, 10)	1632,7 <sup>1*</sup> , 1632,7 <sup>2*</sup> , 1633 <sup>4*</sup> , 1638 <sup>5*</sup> , 1632 <sup>7*</sup> , 1634 <sup>8*</sup>
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10, 14)	1686,6 <sup>1*</sup> , 1686,6 <sup>2*</sup> , 1684 <sup>4*</sup> , 1685 <sup>5*</sup> , 1685 <sup>7*</sup> , 1687 <sup>8*</sup> , 1692 <sup>12*</sup> , 1688 <sup>14*</sup> , 1681 <sup>15*</sup>
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10)	1720 <sup>3*</sup> , 1727 <sup>4*</sup> , 1727 <sup>5*</sup>
<i>i</i> -C <sub>20</sub> (2, 6, 10, 15)	1785 <sup>5*</sup>
<i>i</i> -C <sub>20</sub> (2, 6, 10, 14)	1789,5 <sup>1*</sup> , 1790,9 <sup>2*</sup> , 1792 <sup>4*</sup> , 1789 <sup>5*</sup> , 1789 <sup>7*</sup> , 1793 <sup>8*</sup> , 1790 <sup>6*</sup> , 1792 <sup>13*</sup> , 1791 <sup>14*</sup> , 1786,6 <sup>15*</sup>
<i>i</i> -C <sub>20</sub> (2, 6, 11, 15)	1792 <sup>4*</sup>
<i>i</i> -C <sub>21</sub> (2, 6, 10, 14)	1871,5 <sup>2*</sup> , 1870 <sup>3*</sup> , 1867 <sup>4*</sup> , 1870 <sup>5*</sup> , 1872 <sup>6*</sup> , 1872 <sup>7*</sup> , 1890 <sup>8*</sup>
<i>i</i> -C <sub>21</sub> (2, 6, 10, 15)	1893 <sup>*</sup>
<i>i</i> -C <sub>22</sub> (2, 6, 10, 14)	1959,2 <sup>2*</sup> , 1970 <sup>3*</sup> , 1957 <sup>4*</sup> , 1959 <sup>5*</sup> , 1960 <sup>6*</sup> , 1960 <sup>7*</sup>
<i>i</i> -C <sub>23</sub> (2, 6, 10, 14)	2050 <sup>3*</sup> , 2050 <sup>4*</sup> , 2051 <sup>5*</sup> , 2052 <sup>6*</sup> , 2052 <sup>7*</sup>
<i>i</i> -C <sub>24</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2110 <sup>3*</sup> , 2105 <sup>4*</sup> , 2103 <sup>5*</sup> , 2106 <sup>6*</sup> , 2105 <sup>7*</sup>
<i>i</i> -C <sub>24</sub> (2, 6, 10, 14)	2140 <sup>3*</sup> , 2146 <sup>5*</sup>
<i>i</i> -C <sub>25</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2240 <sup>3*</sup> , 2210 <sup>4*</sup> , 2208 <sup>6*</sup> , 2208 <sup>7*</sup>
<i>i</i> -C <sub>25</sub> (2, 6, 10, 15)	2203 <sup>5*</sup>
<i>i</i> -C <sub>25</sub> (2, 6, 10, 14, 19)	2200 <sup>3*</sup>

Авторы и условия опытов: <sup>1\*</sup>А. Ф. Шляхов [255], 100 °С; <sup>2\*</sup>А. Ф. Шляхов [255], 200 °С; <sup>3\*</sup>Ал. А. Петров (1973 г.), программирование температуры; <sup>4\*</sup>Ал. А. Петров [19], программирование температуры; <sup>5\*</sup>J. Albaiges (1977 г.), 150–200 °С; <sup>6\*</sup>J. Albaiges [43], программирование температуры; <sup>7\*</sup>J. Albaiges [41, 42], *i*-C<sub>11</sub>–*i*-C<sub>20</sub>, 200 °С, *i*-C<sub>21</sub>–*i*-C<sub>25</sub>, 270 °С; <sup>8\*</sup>A. Douglas (1971 г.), температурные условия не указаны; <sup>9\*</sup>N. Andersen (1969 г.), 155 °С; <sup>10\*</sup>R. Louisetti (1971 г.), 175 °С; <sup>11\*</sup>R. Louisetti (1971 г.), 200 °С; <sup>12\*</sup>W. Jounghblood (1971 г.), температурные условия не указаны; <sup>13\*</sup>M. Kates (1965 г.), 197 °С; <sup>14\*</sup>R. Ackman (1971 г.), температурные условия не указаны; <sup>15\*</sup>E. Takács, 200 °С.

ного звена ( $I_{н.зв}$ )  $3[1-2(2)-2(2)]+2\cdot 2[2(2)-3(1,2)]+2[2(3)-2(3)]+1[3(2,2)]$  можно вычислить из уравнений

$$I_{н.зв} = I_{i-C_n(2,6,10)} - I_{i-C_{n-5}(2,6)} = I_{i-C_{n+5}(2,6,10,14)} - \\ - I_{i-C_n(2,6,10)} = I_{i-C_{n+10}(2,6,10,14,18)} - I_{i-C_{n+5}(2,6,10,14)} = \dots \text{ и т. д.,}$$

где  $n=14, 15, \dots$

Расчет по данным табл. 5 показывает, что  $I_{н.зв}$  уменьшается с ростом молекулярной массы изопреноида. Эта зависимость должна учитываться при расчете индексов Ковача высших изопреноидов по приведенным уравнениям (табл. 9). С помощью инкре-

Индексы удерживания высокомолекулярных алканов  
на апиезоне L и дексиле-300 [41, 43]

Соединение	Апиезон L		Дексил-300 270 °C
	130→300 °C, 2 °C/мин	270 °C	
<i>i</i> -C <sub>26</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2293	2293	2304
<i>i</i> -C <sub>28</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2470	2470	2490
<i>i</i> -C <sub>29</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22)	2523	2523	2543
<i>i</i> -C <sub>30</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22)	2627	2627	2645
<i>i</i> -C <sub>30</sub> (2, 6, 10, 15, 19, 23)	2630*	—	—
<i>i</i> -C <sub>31</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22)	2710	2711	2722
<i>i</i> -C <sub>33</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22)	2870	2885	2906
<i>i</i> -C <sub>33</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22, 26)	2937	2937	2957
<i>i</i> -C <sub>35</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22, 26)	3039	3040	3060
<i>i</i> -C <sub>36</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22, 26)	3153	3125	3137
<i>i</i> -C <sub>38</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22, 26)	3288	3298	3319
<i>i</i> -C <sub>39</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30)	3350	3350	3370
<i>i</i> -C <sub>40</sub> (2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30)	3444	3454	3473
<i>i</i> -C <sub>40</sub> (2, 6, 10, 14, 19, 23, 27, 31) (ликопан)	3445*	—	3471**

\* Данные Ал. А. Петрова [19], программирование температуры.

\*\* Данные Б. Кимбла [285], 280 °C.

ментов удерживания можно показать справедливость следующих уравнений:

$$I_{i-C_{20}}(2, 6, 10, 14) - I_{i-C_{19}}(2, 6, 10, 14) = I_{i-C_{15}}(2, 6, 10) - I_{i-C_{14}}(2, 6, 10) =$$

$$= I_{i-C_{n+1}}(3, 7, 11) - I_{i-C_n}(2, 6, 10) = I_{i-C_{n+6}}(3, 7, 11, 15) - I_{i-C_{n+5}}(2, 6, 10, 14),$$

где  $n = 15, 16, 17, 18$ .

Таблица 8

Средние величины индексов удерживания монометилалканов на апиезоне L<sup>1</sup>

Соединение	Индекс Ковача	Соединение	Индекс Ковача	Соединение	Индекс Ковача
<i>i</i> -C <sub>12</sub> (2)	1162,5	<i>i</i> -C <sub>16</sub> (3)	1569,3	<i>i</i> -C <sub>16</sub> (5)	1546,8
<i>i</i> -C <sub>13</sub> (2)	1262,3	<i>i</i> -C <sub>13</sub> (4)	1255,6	<i>i</i> -C <sub>12</sub> (6)	1147,3
<i>i</i> -C <sub>14</sub> (2)	1361,7	<i>i</i> -C <sub>14</sub> (4)	1355,0	<i>i</i> -C <sub>13</sub> (6)	1246,0
<i>i</i> -C <sub>15</sub> (2)	1460,7	<i>i</i> -C <sub>15</sub> (4)	1455,0	<i>i</i> -C <sub>14</sub> (6)	1344,6
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (2)	1562,3	<i>i</i> -C <sub>16</sub> (4)	1556,0	<i>i</i> -C <sub>15</sub> (6)	1443,5
<i>i</i> -C <sub>12</sub> (3)	1170,5	<i>i</i> -C <sub>12</sub> (5)	1151,3	<i>i</i> -C <sub>16</sub> (6)	1542,4
<i>i</i> -C <sub>13</sub> (3)	1269,9	<i>i</i> -C <sub>13</sub> (5)	1248,9	<i>i</i> -C <sub>17</sub> (6)	1642,2
<i>i</i> -C <sub>14</sub> (3)	1369,9	<i>i</i> -C <sub>14</sub> (5)	1348,5	<i>i</i> -C <sub>18</sub> (7)	1737,0
<i>i</i> -C <sub>15</sub> (3)	1469,7	<i>i</i> -C <sub>15</sub> (5)	1446,8	<i>i</i> -C <sub>18</sub> (8)	1738,5

<sup>1</sup> Рассчитаны автором по данным других исследователей (Ал. А. Петров, 1973 г.; В. А. Захарченко, 1973 г.; А. Matukuma, 1963 г.; S. Rappoport, T. Gaumann, 1973 г.) и собственным результатам.

Индексы удерживания изопреноидных алканов, рассчитанные по

Соединение	Аппезон L			
	100 °C		200 °C	
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (3, 7, 11)	1466,3	1466,4	1470,6	1470,1
<i>i</i> -C <sub>17</sub> (3, 7, 11)	1550,6	1551,4	1553,1	1553,9
<i>i</i> -C <sub>18</sub> (3, 7, 11)	1641,6	1641,8	1643,0	1644,1
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (3, 7, 11)	1735,6	1735,2	1737,0	1737,4
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 10, 14)	—	1770,6	—	1773,2
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 14)	—	1775,7	—	1778,4
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10)	—	1728,0	—	1728,9
<i>i</i> -C <sub>21</sub> (2, 6, 10, 14)	1872,0	1874,2	1872,2	1874,1
<i>i</i> -C <sub>22</sub> (2, 6, 10, 14)	1961,7	1963,3	1962,5	1963,0
<i>i</i> -C <sub>23</sub> (2, 6, 10, 14)	2054,7	2055,2	2054,4	2054,7
<i>i</i> -C <sub>24</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2107,8	2111,6	2107,6	2109,6
<i>i</i> -C <sub>25</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2210,2	2215,3	2211,4	2215,0

Вычисленные по этим уравнениям индексы удерживания 3, 7, 11-триметилалканов приведены в табл. 9 и 10.

Нами разработан также способ расчета индексов удерживания изопреноидов на основе константы Винера *W*, которая определяется как сумма произведений числа атомов С, находящихся на одной стороне от каждой связи углерод — углерод, на число атомов С, находящихся на другой стороне от этой связи. На графике, построенном в координатах  $\delta I_{\text{изо}}^n - 100 \Delta W_i/n^2$  ( $\delta I_{\text{изо}}^n$  — разность индексов удерживания между *n*-алканом и изопреноидом, имеющими

Рассчитанные (*I*) по инкрементам удерживания (*a*) и по структурным константам алка

Соединение	Аппезон L, 200 °C				
	<i>I</i>		<i>II</i>		
	<i>a</i>	<i>б</i>	[255]	[19]	[41]
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (3, 7, 11)	1469,7*	1469,4*	1469,8*	1469	—
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10)	—	1728,7*	—	1727	—
<i>i</i> -C <sub>21</sub> (2, 6, 10, 14)	1872,2	1874,1	1871,5	1868,5	1871,3
<i>i</i> -C <sub>22</sub> (2, 6, 10, 14)	1962,5	1963,0	1959,2	1957	1959,8
<i>i</i> -C <sub>23</sub> (2, 6, 10, 14)	2054,4	2054,7	—	2050	2051,8
<i>i</i> -C <sub>24</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2107,6	2109,6	—	2107,5	2104,7
<i>i</i> -C <sub>25</sub> (2, 6, 10, 14, 18)	2211,4	2215,0	—	2210	2208

\* Индексы удерживания измерены и рассчитаны для 180 °C.

\*\* То же для 170 °C.

Таблица 9

инкрементам удерживания (а) и по структурным константам (б)

SE-30				ДЭГА-ПЭ			
100 °С		200 °С		100 °С		200 °С	
а	б	а	б	а	б	а	б
1475,9	1475,9	1483,1	1483,0	1463,2	1462,8	1460,1	1459,8
1562,0	1561,3	1567,0	1566,5	1542,5	1542,7	1536,2	1535,4
1652,3	1652,8	1658,8	1657,9	1631,9	1632,3	1623,3	1624,1
1747,3	1746,9	1754,5	1752,0	1725,5	1725,2	1715,9	1716,3
—	1780,3	—	1786,0	—	1759,0	—	1754,9
—	1784,9	—	1790,6	—	1764,6	—	1761,0
—	1741,2	—	1744,9	—	1709,1	—	1698,0
1894,3	1893,2	1896,8	1896,7	1849,6	1850,7	1833,9	1834,2
1984,4	1983,5	1988,6	1987,0	1938,1	1938,9	1919,8	1921,3
2079,3	2076,2	2076,2	2079,7	2031,0	2030,1	2011,4	2011,7
2140,3	2139,0	2143,3	2142,8	2076,4	2077,8	2054,1	2056,3
2242,3	2242,0	2247,5	2247,2	2187,8	2190,7	2166,8	2171,0

по  $n$  атомов С в молекуле,  $\Delta W_i$  — разность констант Винера этих соединений), на прямую линию укладывались точки, соответствующие изопреноидам  $i$ -C<sub>16</sub> (2, 6, 10),  $i$ -C<sub>17</sub> (2, 6, 10),  $i$ -C<sub>18</sub> (2, 6, 10). Изопреноиды с двумя метильными группами в положении 2 (если считать с обоих концов молекулы) и метильной группой в положении 3 имели существенные отклонения. Были введены соответствующие поправочные коэффициенты и полученные уравнения записывались следующим образом для различных НФ при разной температуре:

Таблица 10

(б) и экспериментальные (II) значения индексов удерживания изопреноидных нов

SE-30, 200 °С				ДЭГА-ПЭ, 160 °С		
I		II		I		II
а	б	[255]	Х. Альбайгес, 1977 г.	а	б	[255]
1480,9**	1480,9**	1480,4**	—	1461,3	1461,0	1460,7
—	1744,9**	—	1750	—	—	—
1896,8	1896,7	1893,3	1900	1840,2	1840,8	1839,3
1988,6	1987,0	1984,1	1990	1927,1	1928,3	1928,4
2084,2	2079,7	—	2084	—	—	—
2143,3	2142,8	—	2142	—	—	—
2247,5	2247,2	—	—	—	—	—

1) апиэзон L, 100 и 200 °С

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,638 (100 \Delta W_i/n^2 + 4,57k - 0,3l) - 39,4 \text{ и}$$

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,724 (100 \Delta W_i/n^2 + 4,62k - 0,5l) - 44,4;$$

2) SE-30, 100 и 200 °С

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,1335 (100 \Delta W_i/n^2 + 4,10k - 0,6l) - 27,6 \text{ и}$$

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,145 (100 \Delta W_i/n^2 + 4,00k - 1,05l) - 31,4;$$

3) ДЭГА-ПЭ, 100 и 200 °С

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 5,03 (100 \Delta W_i/n^2 + 5,47k - 1,05l) - 42,8 \text{ и}$$

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 5,494 (100 \Delta W_i/n^2 + 5,15k - 1,5l) - 51,5;$$

4) 1,4-БДС, 110 и 150 °С

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,5135 (100 \Delta W_i/n^2 + 5,41k - 0,66l) - 31,7915 \text{ и}$$

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,9278 (100 \Delta W_i/n^2 + 5,17k - 1,125l) - 41,8450;$$

5) *n*-дотриаконтан, 120 и 150 °С

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,273 (100 \Delta W_i/n^2 + 4,421k - 0,19l) - 26,71 \text{ и}$$

$$\delta I_{\text{изо}}^H = 4,4776 (100 \Delta W_i/n^2 + 4,29k - 0,52l) - 36,54,$$

где *k* и *l* — число метильных групп в положении соответственно 2 и 3, причем отсчет ведется с обоих концов молекулы, так что две метильные группы пристан, например, имеет в положении 2, а изоалкан *i*-C<sub>16</sub> (3, 7, 11) — в положении 3.

Среднее отклонение вычисленных по этим уравнениям индексов Ковача 2, 6, 10-триметилалканов, пристана и фитана от экспериментальных значений составляет: для апиэзона L 0,5, SE-30 0,6, ДЭГА-ПЭ 0,6. Вычисленные индексы удерживания сопоставлены для некоторых неподвижных фаз с экспериментальными значениями индексов, полученными нами и другими авторами по эталонным УВ. Наблюдаемое совпадение с учетом различных температурных условий получения сравниваемых величин является удовлетворительным.

Метод расчета индексов удерживания изопреноидных алканов ряда 3, 7, 11, 15..., предложенный нами [255], был использован Х. Альбайгесом [41] для вычисления индексов высокомолекулярных изопреноидов C<sub>21</sub>—C<sub>39</sub> на апиэзоне L и дексиле -300. Данные табл. 11 показывают хорошую сходимость рассчитанных и экспериментальных параметров удерживания. Для расчета индексов удерживания регулярных изопреноидных алканов C<sub>14</sub>—C<sub>40</sub> на апиэзоне L и дексиле Х. Альбайгесом [42] были выведены эмпирические уравнения, отражающие зависимость *I* от параметра молекулярной связанности  $\chi$  (M. Randic, 1975 г.). Среднее отклонение вычисленных значений индексов удерживания от экспериментальных равнялось для апиэзона L +1,1, для дексила ±2,7. Использование возможности предсказания индексов удерживания существенно облегчило идентификацию ранее неизвестных соединений по масс-спектральным характеристикам.

## Количественный анализ

Количественный анализ нормальных и изопреноидных алканов приводят по площадям пиков методом внутреннего или внешнего стандарта. Площади пиков, фиксируемые пламенно-ионизационным детектором (ПИД), соответствуют массовому содержанию алканов (в процентах). Для идеальной хроматографической системы площадь пика, приходящаяся на единицу массы, одинакова

Таблица 11

Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) значения индексов удерживания  
изопреноидных полиметилалканов ряда 3, 7, 11... [41]

Соединение	Аппезон L		Дексил-300	
	I	II	I	II
<i>i</i> -C <sub>21</sub>	1892	1894	—	—
<i>i</i> -C <sub>24</sub>	2156	2155	—	—
<i>i</i> -C <sub>26</sub>	2314	2313	2328	2329
<i>i</i> -C <sub>27</sub>	2396	2395	2410	2408
<i>i</i> -C <sub>29</sub>	2576	2572	2591	2593
<i>i</i> -C <sub>31</sub>	2734	2731	2747	2747
<i>i</i> -C <sub>32</sub>	2813	2814	2823	2823
<i>i</i> -C <sub>34</sub>	—	—	3006	3008
<i>i</i> -C <sub>36</sub>	—	—	3164	3164
<i>i</i> -C <sub>39</sub>	—	—	3424	3423

для всех компонентов. Возможное фракционирование пробы в дозаторе и адсорбционные потери в колонке, дозаторе и коммуникация обуславливают необходимость проверки факторов отклика как для низкомолекулярных, так и для высокомолекулярных соединений.

По разработанной нами методике в качестве внутреннего стандарта использовался сквалан. Присутствие весьма небольших количеств сквалана в нефтях и ОВ практически не сказывается на точности анализа. Для анализа современных осадков требуется дополнительная проверка, так как по данным Г. Матсумото и Т. Ханиа (G. Matsumoto, T. Hana, 1980 г.) сквалан — неперменный компонент промышленных загрязнений. В анализируемый образец вводят стандартный раствор сквалана в гептане с концентрацией 1 мг/мл. Выдерживается соотношение — на 30 мг образца 0,5 мл раствора стандарта. В микрошприц на 10 мкл отбирают сначала 0,2—0,4 мкл растворителя — гептана, затем 2 мкл пробы. Проба вводится в дозатор, нагретый до 260—280 °С и обеспечивающий деление потоков в соотношении 1:20÷1:60. Предварительно определяются значения поправочного коэффициента  $f_i$  для индивидуальных соединений по модельным смесям. Калибровку повторяют после завершения цикла исследований. Средние значения  $f_i$  рассчитывают по уравнению  $f_i = c_i S_{ст} / (S_i c_{ст})$ , где  $c_i$  и  $c_{ст}$  —

концентрации, а  $S_i$  и  $S_{ст}$  — площади пиков соответственно  $i$ -го компонента и стандарта в модельной смеси, и наносят на график в координатах  $f_i-n$  (рис. 23). Калибровочные коэффициенты изопреноидных алканов находят по графику в соответствии с их индексами удерживания. Концентрацию компонентов в исследуемых образцах рассчитывают по формуле  $c_i = f_i S_i q_{ст} / (S_{ст} q)$ , где  $q_{ст}$  —

масса добавленного стандарта сквалана,  $q$  — масса образца. В качестве стандартов можно использовать  $n$ -алканы, присутствующие в пробе. В этом случае снимают две хроматограммы: чистого образца и образца с добавленным стандартом. Концентрацию компонентов рассчитывают по формуле  $c_i = 100 f_i q_{ст} / [f_{ст} (S_{ст}^* / S_i^* - S_{ст} / S_i) q]$ , где  $q_{ст}$  — масса добавленного в образец стандарта  $n$ -алкана,  $S_{ст}^*$ ,  $S_i^*$  и  $S_{ст}$ ,  $S_i$  — площади пиков стандарта и  $i$ -го компонента на хроматограммах соответственно образца с добавкой стандарта и чистого образца.

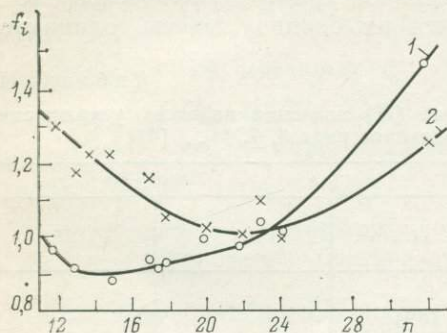


Рис. 23. Калибровочные кривые.

1 — «Цвет-2», колонка 20 м×0,3 мм, апиезон L, 150 °С, 150→280 °С, 2 °С/мин, аргон; 2 — ЛХМ-8МД, колонка 13,3 м×0,3 мм, апиезон L, 150 °С, 150→280 °С, 2 °С/мин, гелий

Концентрацию  $n$ -алкана, используемого в качестве стандарта, определяют по уравнению

$$c_{ст} = \frac{100 q_{ст}}{[S_i S_{ст}^* / (S_{ст} S_i^*) - 1] q}$$

Средняя относительная ошибка анализа со стандартом скваланом, определенная по эталонным смесям, составила для  $n$ -C<sub>14</sub>— $n$ -C<sub>24</sub> 7%, а для  $n$ -C<sub>12</sub>— $n$ -C<sub>13</sub> и  $n$ -C<sub>32</sub> 11%. Доверительный интервал (с  $P=0,95$ ) результатов анализа образцов нефтей по трем-четырем измерениям колебался в пределах, %: для  $i$ -C<sub>16</sub>— $i$ -C<sub>20</sub>±14,  $n$ -C<sub>14</sub>— $n$ -C<sub>27</sub>±15,  $n$ -C<sub>12</sub>— $n$ -C<sub>13</sub>±20,  $n$ -C<sub>28</sub>— $n$ -C<sub>32</sub>±22,  $i$ -C<sub>14</sub>— $i$ -C<sub>15</sub>±30. Уменьшение фактора отклика ПИД с ростом молекулярной массы  $n$ -алкана наблюдали зарубежные исследователи (J. Marquart, 1968 г.; A. Spears, 1969 г.; S. McPherson, 1966 г.). Р. Кларк (R. Clark) в 1974 г. получил калибровочную кривую с линейным уменьшением фактора отклика с 5500 единиц площади на единицу массы для  $n$ -C<sub>13</sub> до 1500 для  $n$ -C<sub>36</sub>. Использовалась колонка 1,9 м×3,2 мм с 1,5% RTV-502 на хромосорбе G, 60→332 °С, 6 °С/мин. По данным В. А. Закупры и др. [6] при работе на набивной колонке  $f_i$  составлял для  $n$ -C<sub>12</sub> 0,73, для  $n$ -C<sub>32</sub> 2,12. На величину поправочных коэффициентов могут оказать влияние наличие «мертвых» объемов в микрошприце и, как следствие этого, неполное испарение высококипящих компонентов пробы (R. Poulsen, 1971 г.), а также объем дозы (T. Doran, 1968 г.).

М. Фабр и др. [110] анализировали нефть, из которой *n*-алканы предварительно были удалены молекулярными ситами 5А, а затем добавлены в концентрации 0,02—2,27 %. Условия анализа: колонка 25 м×0,5 мм, OV-17, 130→250 °С, 3 °С/мин, температура детектора 230 °С, дозатора 240 °С, *q* 0,2—0,5 мкл, газ-носитель азот, *v* 2,5 мл/мин, внутренние стандарты *n*-C<sub>19</sub> и *n*-C<sub>22</sub>. Фактор отклика на единицу площади нашли постоянным для всех соединений. Для *n*-алканов C<sub>13</sub>—C<sub>15</sub>, массовое содержание которых составило 0,15—1,37 % на нефть, получили хорошее совпадение истинных и измеренных концентраций. Углеводороды *n*-C<sub>26</sub> и *n*-C<sub>27</sub> с концентрацией соответственно 0,03 и 0,02 % дали завышенные в 2—3 раза результаты. Концентрации *n*-C<sub>28</sub> (1,67 %) и *n*-C<sub>32</sub> (1,66 %) оказались заниженными по сравнению с истинными—2,12 и 2,27 %. Авторы метода гарантируют ошибку меньше 10 % при определении суммы *n*-алканов в образце массой 15 мг. Дж. Фаррингтон [111] отметил потери УВ в области высокой молекулярной массы (более C<sub>24</sub>) на колонке SCOT при программировании температуры. Количество каждого *n*-алкана в пробе было меньше 10 нг.

Представляют интерес результаты межлабораторной проверки данных по содержанию пристана в липидах рыб [111]. Три лаборатории применяли разные аналитические методики выделения фракции насыщенных УВ и ГХ на набивных колонках. Средние концентрации и стандартные отклонения пристана имели значения, мкг/г: в образцах липидов печени трески А 271±4,5 и Б 35,7±3,5, в муске тунца 2,4±1,5. В одной из лабораторий сравнивалась воспроизводимость методов внутреннего и внешнего стандарта. Получено, что по методу внутреннего стандарта концентрация пристана составляла 270±30 мкг/г, по методу внешнего стандарта 261±24 мкг/г. Была определена воспроизводимость количественного анализа нормальных и изопреноидных алканов в современных морских осадках (см. рис. 19) [67]. Применялась абсолютная калибровка по площадям пиков с учетом факторов отклика для индивидуальных соединений. Коэффициент вариации при трех измерениях одной пробы составлял ±9 %. Воспроизводимость аналитической методики в целом проверялась анализом шести проб, взятых из одного образца гомогенизированного осадка, и составляла ±14 % для индивидуальных соединений в области *n*-C<sub>14</sub>—*n*-C<sub>35</sub>.

Отношения концентраций нормальных и изопреноидных алканов определяются более точно. По нашим данным коэффициент вариации величин отношений  $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$ ,  $i\text{-C}_{19}/n\text{-C}_{17}$ ,  $i\text{-C}_{20}/n\text{-C}_{18}$ ,  $i\text{-C}_{18}/i\text{-C}_{19}$ , вычисленный по трем измерениям, колеблется в пределах ±4,2—4,9 %. О. Зафириу (O. Zafiriou, 1973 г.) измерял те же отношения в двух нефтях на колонке 15 м×0,5 мм с OV-101 типа SCOT с коэффициентами вариации ±0,7—6,1 %. В заключение отметим, что при использовании высот пиков в количественном анализе в условиях программирования температуры следует принимать во внимание существенное изменение ширины пика для некоторых компонентов. Так, например, ширина пиков изопреноид-

ных алканов вследствие частичного разделения диастереомеров на высокоэффективных колонках будет значительно больше ширины пиков *n*-алканов.

### Препаративная газовая хроматография

Препаративная ГХ интенсивно применяется в исследованиях, в которых обосновываются структуры вновь открытых соединений или изучаются стереоизомерный или изотопный состав индивиду-

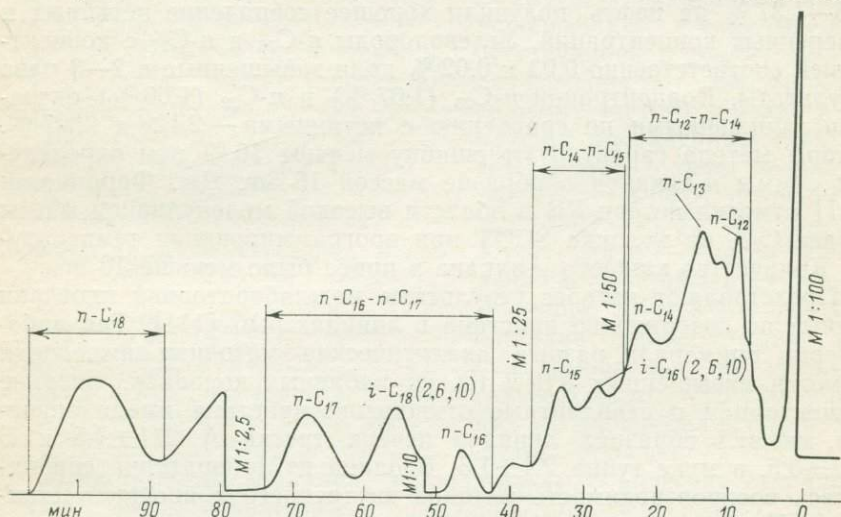


Рис. 24. Препаративная хроматограмма фракции ухтинской нефти. Колонка 1,8 м × 6 мм, 60 % Е-301 на хроматоне N, 194 °С,  $v$  67 см<sup>3</sup>/мин

альных соединений. Так как разделительная способность аналитических набивных колонок, применяемых для микропрепаративного разделения, недостаточна для удовлетворительного отделения компонентов от соединений с близкими временами удерживания, то процесс проводят на двух или более колонках с различными по селективности НФ. Обычно выбирают неполярную и полярную НФ: например, SE-30 и ПЭГ-20М (J. Bendoraitis, 1962, 1963 гг.), OV-1 или SE-30 и полифениловый эфир (D. Waples, D. Welte, P. Hayg, 1974 г.; P. Brooks e. a. [264]), SE-30 и 1,4-БДС (J. Han, M. Calvin, 1969 г.). Подробные сведения о технике проведения микропрепаративной ГХ и выборе условий оптимального разделения компонентов приведены в обзоре М. Х. Лунского и др. (1980 г.). Разработанная нами методика выделения индивидуальных *n*-алканов  $C_{12}$ — $C_{18}$  и изопреноидов  $C_{14}$ — $C_{20}$  из метано-нафтенных фракций нефтей включает три стадии [32]. На первой стадии производят разделение образца на узкие фракции: *n*- $C_{12}$ —*n*- $C_{14}$ , *n*- $C_{14}$ —*n*- $C_{15}$ , *n*- $C_{16}$ —*n*- $C_{17}$ , *n*- $C_{18}$ . С целью повышения производительности первую стадию осуществляют на колонке с большим содержанием НФ, что обеспечивает удовлетворительное разделение при нанесении проб объемом 500—1000 мкл (рис. 24). Следует отметить, что

при нанесении больших проб исходной смеси значительно возрастают времена удерживания индивидуальных соединений, что вызвано влиянием компонентов пробы на хроматографические свойства НФ. На второй стадии выделяют индивидуальные соединения, на третьей — проводят очистку веществ (рис. 25). Объектом

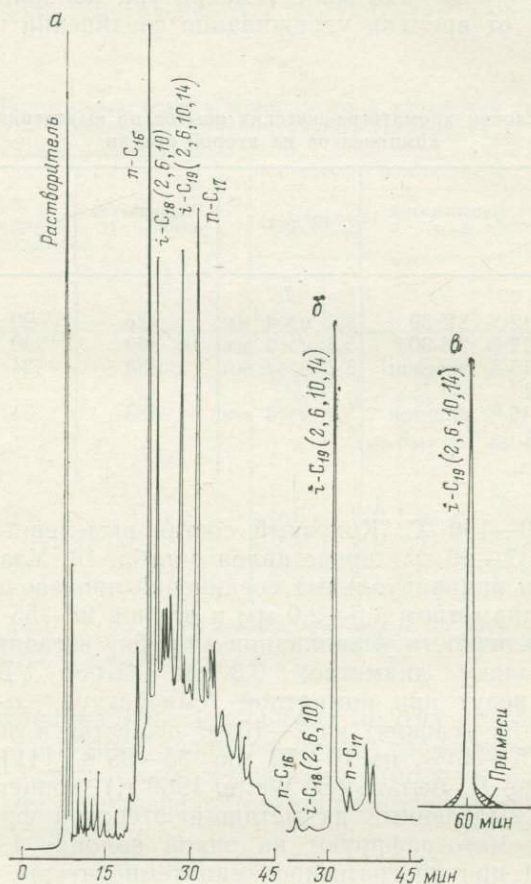


Рис. 25. Аналитические хроматограммы фракций, содержащих пристан, отобранных на первой (а), второй (б) и третьей (в) стадиях выделения. Колонка 57 м×0,3 мм, 1,4-БДС, 145 °С (а), 140 °С (б), 120 °С (в)

разделения, поступающим на вторую стадию, являются узкие по температуре кипения фракции веществ. Поэтому можно осуществить более выгодный компромисс между качеством разделения и производительности процесса, т. е. снизить температуру колонки и работать при оптимальной скорости газа-носителя. Выбор неподвижных фаз для второй и третьей стадий производится на основе величин индексов удерживания выделяемых компонентов и

основных мешающих примесей. Подобранные экспериментально оптимальные условия разделения представлены в табл. 12.

Общей методической особенностью выделения компонентов на третьей стадии является использование колонки 3,8 м×4 мм с 30 % ДЭГА-ПЭ на хроматоне N (зернение 0,25—0,177 мм),  $v = 32$  см<sup>3</sup>/мин,  $q = 50$ —125 мкл. Температура колонки выбиралась в зависимости от времени удерживания соединений и изменялась

Таблица 12

Условия хроматографических опытов по выделению компонентов на второй стадии

Фракция	Неподвижная фаза	Колонка	Температура колонки, °С	$v$ , см <sup>3</sup> /мин	Продолжительность опыта, мин
$n$ -C <sub>12</sub> — $n$ -C <sub>14</sub>	12 % SE-30	3,6 м×4 мм	126	29	125
$n$ -C <sub>14</sub> — $n$ -C <sub>15</sub>	12 % SE-30	3,6 м×4 мм	160	30	100
$n$ -C <sub>16</sub> — $n$ -C <sub>17</sub>	15 % апиезон	3,2 м×4 мм	188	34	100
$n$ -C <sub>18</sub>	L 15 % апиезон L	3,2 м×4 мм	193	34	120

в пределах 80—150 °С. Конечный состав выделенных продуктов (в количестве 7—26 мг) представлен в табл. 13. Улавливание узких фракций и индивидуальных соединений производят в стеклянных трубках диаметром 1,5—2,0 мм и длиной 28—55 см. Для увеличения эффективности улавливания в трубку вставляют металлическую проволоку диаметром 0,3 мм. Отбор УВ в области  $n$ -C<sub>16</sub>— $n$ -C<sub>18</sub> ведут при комнатной температуре,  $n$ -C<sub>12</sub>— $n$ -C<sub>15</sub> — при 0 °С. В этих условиях из 2—10 мг вещества в ловушках конденсируется 75—75 %, из 10—50 мкг 85—95 % [11].

По методике Д. Вельте (D. Welte, 1969 г.), концентрат  $n$ -алканов C<sub>17</sub>—C<sub>33</sub>, выделенный из метано-нафтеновой фракции нефти мочевиной, хроматографируют на одной колонке 1,8 м×4,5 мм с 10 % OV=1 при программировании температуры. Нормальные алканы очищаются от метилалканов в ловушке, представляющей собой кварцевую трубку 7,5 см×5 мм с молекулярными ситами 5А. После 10—15 опытов в трубке набирается 3 мг вещества и ее переносят в линию для сжигения  $n$ -алканов до CO<sub>2</sub> и последующего масс-спектрального анализа изотопов углерода.

В выделенных соединениях был измерен изотопный состав углерода [7]. Как видно из табл. 13, индивидуальные компоненты заметно различаются по изотопному составу. Диапазон вариаций значений  $\delta^{13}\text{C}$  составляет 2,0‰ для кембрийской красноборской нефти и 2,7‰ для девонской западнотэбукской нефти. По данным Д. Вельте (1968 г.), три изученные им нефти имели более выдержанный изотопный состав  $n$ -алканов C<sub>17</sub>—C<sub>33</sub> с максимальным

различием  $\delta^{13}\text{C}$  индивидуальных соединений 1,1—1,7‰. При сопоставлении полученных результатов с изотопным составом исходных фракций ( $\delta^{13}\text{C}$  западнотэбукской нефти 28,2‰, красноборской — 27,8‰), можно заключить, что различие в изотопном составе некоторых индивидуальных соединений значительно больше. Вследствие этого открываются дополнительные возможности при проведении генетического сопоставления нефтей и изучении

Таблица 13

Чистота выделенных компонентов и изотопный состав конечных индивидуальных соединений

Соединение	Массовое содержание, %				$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	
	Исходная фракция		Конечная фракция			
	ЗТ	КБ	ЗТ	КБ	ЗТ	КБ
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	3,8	—	88,0	—	-26,2	—
<i>i</i> -C <sub>15</sub> (2, 6, 10)	3,0	1,0	92,6	—	—	—
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	—	—	—	—	-24,0	—
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	1,8	13,6	91,1	94,4	-26,0	-27,8
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (2, 6, 10)	—	—	—	—	-24,0	—
<i>i</i> -C <sub>18</sub> (2, 6, 10)	0,7	5,1	89,6	92,7	-24,5	-26,7
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10, 14)	0,6	8,0	89,3	94,7	-26,7	-26,0
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	0,9	9,0	90,4	93,9	-25,1	-25,8
<i>i</i> -C <sub>20</sub> (2, 6, 10, 14)	0,3	2,2	—	84,0	—	—
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	0,5	6,1	—	93,2	-24,5	-27,7

Примечания. 1. ЗТ и КБ — нефти, отобранные на месторождениях соответственно Западно-Тэбукском и Красноборском. 2. Содержание фитана в конечной фракции после дополнительной очистки составляет 95,6%.

путей их миграции. В исследованных нефтях не наблюдаются закономерные изотопные различия между изопреноидами и *n*-алканами. Данные по изотопному составу гомологов показывают, что их образование не определяется взаимопревращением высших гомологов в низшие.

Газовая хроматография стереоизомеров изопреноидных соединений

Как уже указывалось, изопреноидные алканы имеют стереоизомеры, число которых ( $2^n$ ) определяется числом хиральных атомов С в молекуле. Для газохроматографического разделения стереоизомеров можно применять два метода. Первый метод основан на применении оптически неактивных НФ. Вещества разделяются на пары энантиометров или индивидуальные диастереомеры. Разделение энантиометров и определение абсолютной стереохимии соединений возможно при хроматографировании производных с хиральным реагентом. Во втором методе используют оптически ак-

тивные НФ. На практике второй метод широко используется в анализе аминокислот. Для разделения изопреноидных соединений оптически активные НФ не применялись.

Впервые разделение стереоизомеров пристана было осуществлено Дж. Максвеллом и др. [276]. Эффективная стальная капиллярная колонка с 1,4-БДС (100 м×0,25 мм, 100 °С) разделяла пристан, содержащий все изомеры, на два пика 6R10R+6S10S и 6R10S (мезоформа) (рис. 26). Был проанализирован также при-

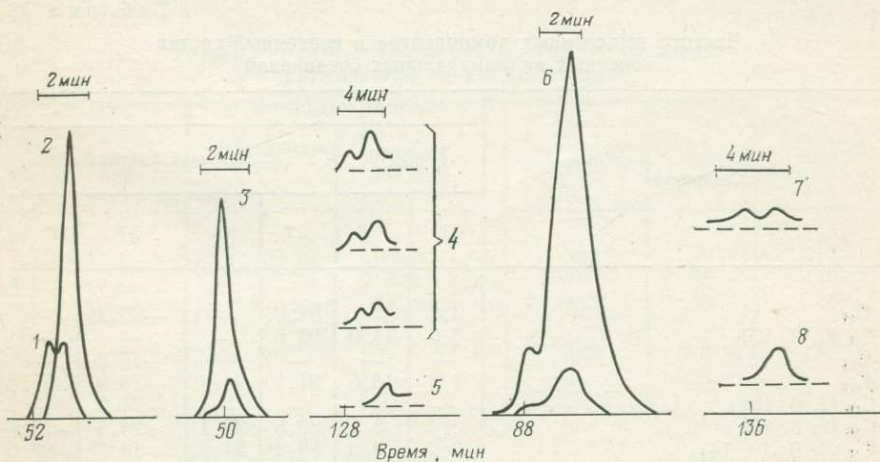


Рис. 26. Хроматограммы стереоизомеров изопреноидных алканов (A. S. Mackenzie e. a. [206]; J. R. Maxwell e. a. [276]; R. L. Patience e. a., 1980 г.; R. E. Cox e. a., 1972 г.).

1 — синтетический пристан, все изомеры; 2 — пристан из жира акулы, 6R10S; 3 — пристан из сланца Грин-Ривер; 4 — пристан из тоарских сланцев; 5 — мезопристан; 6 — фитан из сланца Грин-Ривер; 7 — фитан из нефти Розель-Пойнт; 8 — фитан из фитола, 6R10S14S+6R10S14R

стан, выделенный из сланца Грин-Ривер препаративной ГХ. Анализ пристана и продукта его окисления 4, 8, 12-триметилтридекановой кислоты показал, что отношение  $6R10S/(6R10R+6S10S)$  равно 4.

Дж. Максвелл и др. [206, 217] использовали более эффективные стеклянные капиллярные колонки 100 м×0,25 мм для разделения стереоизомеров изопреноидных соединений. Анализ пристана проводили на смеси (3:1) диэтиленгликольсукцината (ДЭГС) и полиэтиленгликольсукцината (ПЭГС), 40→80 °С, 2 °С/мин, фитана — на ДЭГС, 80 °С, газ-носитель гелий (см. рис. 26, 4, 7). К. Гроб и Г. Гроб в 1979 г. показали, что фитан и пристан из дизельного топлива разделяются на два пика на колонке 45 м×0,32 мм с OV-1 ( $d_f$  0,15 мкм, 120 °С→, 1,5 °С/мин). Ф. Берту и М. Фрикорт [70] оптимизировали условия разделения и испытали более полярные полисилоксановые НФ. На колонке 50 м×0,3 мм с OV-1 (стеклянный капилляр модифицирован  $CaCO_3$ , ПЭГ-20М, трито-

ном X-305,  $d_f$  0,15 мкм,  $60\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 0,5\text{--}0,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) получены двойные пики для присутствующих в нефтях фитана, пристана, норпристана и алкана  $i\text{-C}_{17}$  (2, 6, 10). На более полярных НФ SE-52 и OV-73 был получен дублет также и для алкана  $i\text{-C}_{16}$  (2, 6, 10).

Х. Борвицки и Г. Шомбург [80] нашли, что на неполярной НФ изоалкане  $\text{C}_{87}\text{H}_{176}$  можно разделить диастереомеры норпристана и

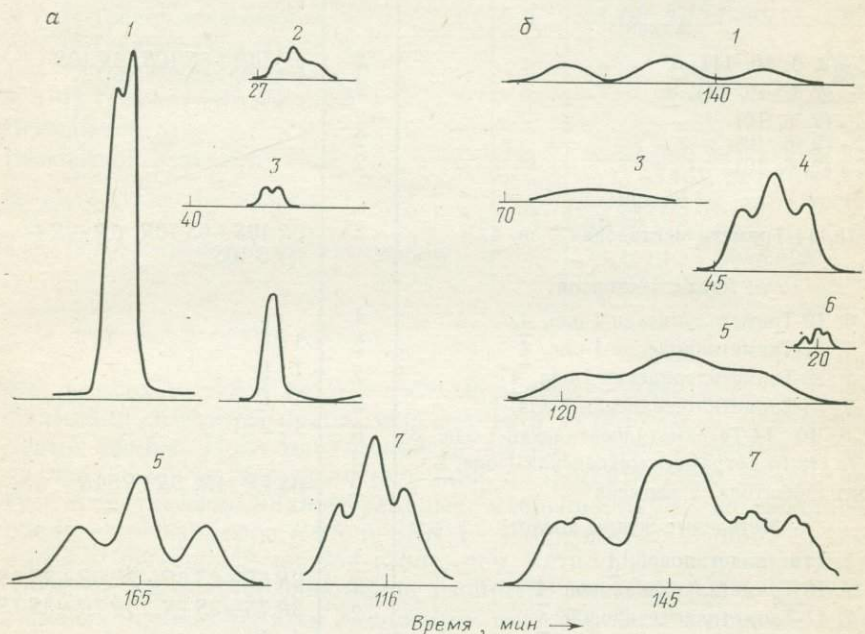


Рис. 27. Хроматограммы стереоизомеров синтетических изопреноидных кислот (все изомеры). По Р. Акману и др. [39], П. Бруксу и др. [83], И. Мак-Лину и др. (1968 г.).

*a* — метиловые эфиры; *б* — (—)-метиловые эфиры. Изопреноидные кислоты: 1—4, 8, 12-триметилтридекановая; 2 — пристановая; 3—5, 9, 13-триметилтетрадекановая; 4—3, 7, 11-триметилдodeкановая; 5—4, 8, 12, 16-тетраметилпентадекановая; 6—2, 6, 10-триметилундекановая; 7 — фитановая

пристана ( $v_{\text{ротн}}$  1,0085,  $R$  1,051,  $t_{dr}$  210 мин), если снизить температуру анализа до  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Условия опыта: капиллярная колонка из щелочного стекла, предварительно протравленная газообразными  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ ,  $140\text{ м} \times 0,27\text{ мм}$ , водород,  $\alpha$  35 см/с,  $N$  295000 для  $k$  20,1. Диастереомеры норпристана и пристана разделялись также на колонках с OV-101 ( $100\text{ м} \times 0,27\text{ мм}$ ,  $N$  217000 для  $k$  17,4) при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и с ПЭГ-20М ( $85\text{ м} \times 0,27\text{ мм}$ ,  $N$  131000 для  $k$  38,4) при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Во всех трех случаях на хроматограммах нефтяной фракции фитан образовал два симметричных пика.

Стереоизомеры изопреноидных кислот (рис. 27), спиртов и кетонов разделяются значительно легче (табл. 14). Для изопреноид-

Разделение стереоизомеров изопреноидных соединений (составлено по данным разных авторов [31, 39, 70, 80, 83, 84, 206, 217, 261, 262, 263, 264, 276])

Соединение	Число пиков	Последовательность выхода или соотношение площадей пиков
Алканы		
<i>i</i> -C <sub>19</sub> (2, 6, 10, 14), <u>3*</u>	2	6R 10R+6S 10S, 6R 10S
<i>i</i> -C <sub>20</sub> (2, 6, 10, 14), <u>8</u>	2	
<i>i</i> -C <sub>18</sub> (2, 6, 10)	2	
<i>i</i> -C <sub>17</sub> (2, 6, 10)	2	
<i>i</i> -C <sub>16</sub> (2, 6, 10)	2	
Кетоны		
6, 10, 14-Триметилпентадекан-2-он, <u>4</u>	2	6R 10S+6S 10R, 6R 10R+ +6S 10S
Ацетаты спиртов		
2, 6, 10-Триметилундекан-1-ола, <u>4</u>	1	
3, 7, 11-Триметилдодекан-1-ола, <u>4</u>	2	1:1
4, 8, 12-Триметилтридекан-1-ола, <u>4</u>	2	1:1
5, 9, 13-Триметилтетрадекан-1-ола, <u>4</u>	2	1:1
2, 6, 10, 14-Тетраметилпентадекан-1-ола, <u>8</u>	3	1:2:1
2, 7, 11, 15-Тетраметилгексадекан-1-ола, <u>8</u>	3	
Дигидрофитола, 2 изомера	2	3S 7R 11R, 3R 7R 11R
Метилвые эфиры кислот		
4, 8-Диметилдекановой, <u>4</u>	1	
2, 6, 10-Триметилундекановой, <u>4</u>	2	2R 6S+2S 6R, 2R 6R+2S 6S
3, 7, 11-Триметилдодекановой, <u>4</u>	2	3R 7S+3S 7R, 3R 7R+3S 7S
2, 6, 10-Триметилдодекановой, <u>8</u>	2	1:1
4, 8, 12-Триметилтридекановой, <u>4</u>	2	4R 8S+4S 8R, 4R 8R+4S 8S
5, 9, 13-Триметилтетрадекановой, <u>4</u>	2	5R 9S+5S 9R, 5R 9R+5S 9S
6, 10, 14-Триметилпентадекановой, <u>4</u>	2	6R 10S+6S 10R, 6R 10R+ +6S 10S
Пристановой, <u>8</u>	3	?+?, ?+?+2R 6S 10S+ +2S 6R 10R, 2R 6R 10R+ +2S 6S 10S
Фитановой, <u>8</u>	3	?+?, ?+?+3R 7S 11S+ +3S 7R 11R, 3R 7R 11R+ +3S 7S 11S
4, 8, 12, 16-Тетраметилгептадекановой, <u>8</u>	3	?+?, ?+?+4R 8S 12S+ +4S 8R 12R, 4R 8R 12R+ +4S 8S 12S
5, 9, 13, 17-Тетраметилоктадекановой, 2 изомера	2	5S 9R 13R, 5R 9R 13R
(—)-Метилвые эфиры кислот		
3-Метилпентановой, <u>2</u>	2	1:1
4-Метилпентановой, <u>2</u>	2	1:1

Соединение	Число пиков	Последовательность выхода или соотношение площадей пиков
4, 8-Диметилнонановой, <u>2</u>	2	4R, 4S
4, 8-Диметилдекановой, <u>4</u>	2	1 : 1
2, 6, 10-Триметилундекановой, <u>4</u>	3	2S 6R, 2R 6S+2S 6S, 2 R 6R
3, 7, 11-Триметилдодекановой, <u>4</u>	3	3S 7R, 3R 7S+3S 7S, 3R 7R
2, 6, 10-Триметилдодекановой, <u>8</u>	3	1 : 2 : 1
4, 8, 12-Триметилтридекановой, <u>4</u>	3	4R 8S, 4R 8R+4S 8R, 4S 8S
5, 9, 13-Триметилтетрадекановой, <u>4</u>	1	
Пристановой, <u>8</u>	1	
Пристановой, 4 изомера	3	2S 6R 10R, 2R 6S 10S+ +2S 6S 10S, 2R 6R 10R
Фитановой, 8	6	?, 3S 7R 11R, ?+?, ?+?, ?, 3R 7R 11R
4, 8, 12, 16-Тетраметилгептадекановой, <u>8</u>	3	?+?, ?+?+4R 8R 12R+ +4S 8R 12R, ?+?

\* Число всех возможных изомеров.

ных кислот имеется возможность получения более детальной информации. Кислоты можно переводить в метиловые и (—)-метиловые эфиры. Последовательность выхода стереоизомеров у них различна. Хроматографические пики. (—)-метиловых эфиров могут представлять индивидуальные стереоизомеры; коэффициент разделения изомеров *RRR* и *SRR* (—)-метиловых эфиров пристановой и фитановой кислот выше, чем метиловых эфиров. Однако сложные смеси стереоизомеров изопреноидных кислот в виде метиловых эфиров делятся лучше (см. рис. 27). Таким образом, данные анализа метиловых и (—)-метиловых эфиров существенно дополняют друг друга.

Вследствие неполного разделения сложных смесей стереоизомеров соединений с несколькими хиральными центрами полную стереохимическую характеристику определяют по отдельным фрагментам молекулы. В качестве примера может служить расшифровка состава стереоизомеров нефтяного фарнезана [264]. Концентрат фарнезана получают отгонкой фракции с  $t_{кип}$  109—115 °С при 0,87 кПа, удалением аренов на колонке с силикагелем, а *n*-алканов на молекулярных ситах 5А. Очистку фарнезана проводят препаративной ГХ последовательным разделением на колонках 6 м × 9,5 мм с SE-30, эпикотом-1001 и полифениловым эфиром. Чистота фарнезана, выделенного из одной нефти, составляла 95 %, из другой 85 %. Франезан окисляют оксидом хрома (VI) в ледяной уксусной кислоте при 70 °С, добавляют воду, экстрагируют органические соединения гексаном, гидролизуют продукты реакции в 8 %-ном метанольном растворе КОН кипячением с обратным холодильником, подкисляют, экстрагируют кислоты, метилируют их смесью фтористого бора с метанолом или диазометаном, очищают

моноэфиры методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле с 10 %  $\text{AgNO}_3$ . Метилловые эфиры переводят в (—)-ментило-вые эфиры гидролизом в 3 %-ном растворе КОН и взаимодействием полученных кислот с тионилхлоридом и L-ментолом. Разделение эфиров методом ГХ осуществляют на капиллярной колонке  $100 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$  с 1,4-БДС при  $120^\circ \text{С}$ . Эффективность разделения, рассчитанная по метилпальмитату, отвечала  $N$  120 000 при  $140^\circ \text{С}$ . Однако разделительная способность колонки оказалась недостаточной для определения стереохимии 2, 6, 10-триметилдодекановой и 4, 8-диметилдекановой кислот. Метилловые эфиры синтетических кислот с полным набором стереоизомеров давали на хроматограмме соответственно два и один пик вместо четырех и двух, (—)-ментилловые — три и один вместо восьми и четырех.

Информация о стереохимии хирального центра фарнезана при С-6 получена из хроматограммы (—)-ментилового эфира 4, 8-диметилнонановой кислоты. Дублет пиков в соотношении 1:1 означает, что стереоизомеры с конфигурацией 6R и 6S присутствуют в равных количествах. Аналогичную картину наблюдали для (—)-ментилловых эфиров 3-метилпентаановой и 4-метилгексановой кислот. Таким образом, у фарнезана конфигурации 10R и 10S также равновероятны. Фарнезан в двух нефтях оказался состоящим из одинаковых количеств четырех изомеров: 6R10R, 6R10S, 6S10R, 6S10S. Следует учитывать обстоятельство, что хроматографические пики имеют небольшие хвосты, и поэтому близко расположенный позднее элюирующийся пик имеет большую высоту, чем на самом деле [264].

Как показано Р. Акманом [39], стереоизомеры (—)-ментилловых эфиров изопреноидных кислот RR и RRR элюируются последними за исключением кислот с первой метильной группой в положении 4, для которых наибольшие  $V_r$  имеют изомеры SS и SSS. Коэффициент разделения стереоизомеров SRR и RRR увеличивается с приближением эфирной связи к хиральному центру. Так, значения отношений приведенных объектов удерживания метилловых эфиров кислот стереоизомеров RRR и SRR уменьшаются в ряду: 3, 7, 11, 15-тетрамethylгексадекановая кислота (1,0136) — 4, 8, 12, 16-тетрамethylгептадекановая кислота (1,0103) — 5, 9, 13, 17-тетрамethylоктадекановая кислота (1,0099).

В проведенных нами исследованиях по ГХ стереоизомеров изопреноидных алканов вначале была изучена селективность неподвижных фаз. Работы выполнялись на газовом хроматографе «Цвет-2» с ПИД, деление потока 1:30, газ-носитель аргон, температура дозатора  $280^\circ \text{С}$ , детектора  $200^\circ \text{С}$ . По Р. Акману (Р. Askman, 1969 г.), (—)-ментилловые эфиры пристановой кислоты частично разделялись на апиэзоне L. Однако на колонке  $50 \text{ м} \times 0,3 \text{ мм}$  с апиэзоном L при  $120^\circ \text{С}$  ( $N$  100 000) разделения стереоизомеров пристана достигнуто не было. Было зафиксировано лишь увеличение ширины полос для изопреноидных алканов. Незначительное разделение стереоизомеров синтетического фитана нами наблюдалось на колонке  $100 \text{ м} \times 0,3 \text{ мм}$  с полифениловым эфиром. Наилуч-

шие результаты были получены с 1,4-БДС (производство ЧССР). Неподвижная фаза наносилась на стальную колонку 57 м×0,3 мм динамическим способом с помощью 10 %-ного раствора 1,4-БДС в хлороформе. Разделение диастереомеров пристана отмечалось при оптимальных условиях —  $\alpha$  3,6 см/с, 110 °С. Разделительная способность колонки характеризовалась  $TZ_{C_{17}-C_{18}}$  28,3 и  $N$  89 000. Время удерживания фитана составляло 480—490 мин. Вследствие

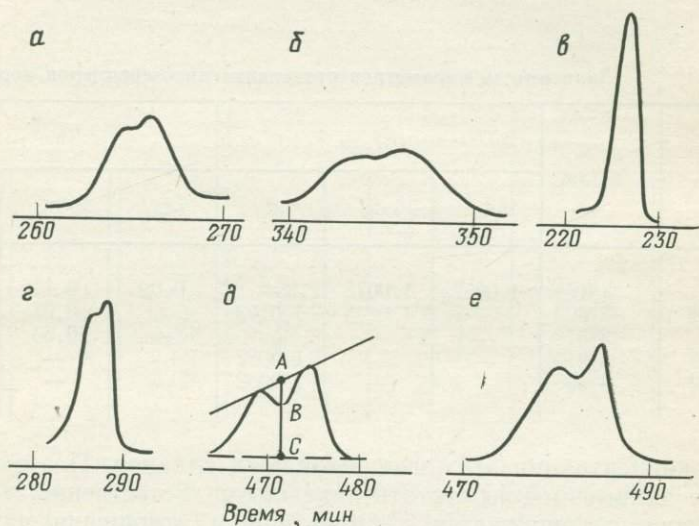


Рис. 28. Эффективность разделения стереоизомеров изопреноидных алканов ромашкинской нефти и синтетического фитана. Колонка 57 м×0,3 мм, 1,4-БДС. а —  $i-C_{18}$  (2, 6, 10), 102 °С,  $\alpha$  4,1 см/с; б —  $i-C_{19}$  (2, 6, 10, 14), 102 °С,  $\alpha$  4,1 см/с; в —  $i-C_{18}$  (2, 6, 10), 110 °С,  $\alpha$  3,6 см/с; г —  $i-C_{19}$  (2, 6, 10, 14), 110 °С,  $\alpha$  3,6 см/с; д —  $i-C_{20}$  (2, 6, 10, 14), 110 °С,  $\alpha$  3,6 см/с; е — синтетический фитан, 111 °С,  $\alpha$  4 см/с

высокой вязкости и сравнительно большой толщины пленки НФ значение оптимальной линейной скорости газа-носителя было довольно мало. Разделение  $K_B$ , характеризующееся величиной отношения  $AB/AC$  (рис. 28), улучшалось с понижением температуры колонки (табл. 15). При температуре менее 100 °С происходила кристаллизация НФ, и анализ становился невозможным. Анализы выполняли при максимальной чувствительности регистрирующей и записывающей аппаратуры (шкала усилителя  $0,25 \cdot 10^{-12}$  А, потенциометр на 1 мВ). С увеличением количества вводимой пробы резко возрастало размывание переднего фронта пика. В соответствии с литературными данными [276], первый пик пристана интерпретировался как стереоизомер 6R10R и (или) 6S10S. Относительную концентрацию диастереомеров определяли по высотам пиков. По трем опытам рассчитывались средние значения (см. табл. 15). Воспроизводимость анализа составляла 10 %. Было проанализировано пять образцов ОВ осадков и один нефти. Разделению подвергали фракции жидких насыщенных УВ, выделенные из

экстракта ОВ методом ЖХ на составной колонке с алюмогелем и силикагелем и освобожденные от *n*-алканов с углеродным числом 20 и выше и других твердых УВ кристаллизацией в ацетоновом растворе при  $-5^{\circ}\text{C}$ . По нашим измерениям, отношение концентраций стереоизомеров  $6R10R+6S10S$  и  $6R10S$  не было меньше 0,7. Трудно допустить присутствие какого-либо насыщенного УВ в области удерживания пристана и фитана в концентрации, близ-

Зависимость параметров разделения диастереомеров норпристана,

Температура колонки, $^{\circ}\text{C}$	$\alpha$ , см/с	$V_r$ отн			$K_B$		
		<i>i</i> -C <sub>18</sub>	<i>i</i> -C <sub>19</sub>	<i>i</i> -C <sub>20</sub>	<i>i</i> -C <sub>18</sub>	<i>i</i> -C <sub>19</sub>	<i>i</i> -C <sub>20</sub>
102	4,1	1,0052	1,0075	—	0,02	0,11	—
110	3,6	—	1,0035	1,0103	—	0,07	0,34
110	3,5	—	—	—	—	0,03	0,30
120	3,9	—	—	1,0082	—	—	0,15
129	3,5	—	—	1,0062	—	—	0,07

кой к концентрации этих изопреноидных алканов. Поэтому полученные данные можно считать надежными. Естественно, достоверность анализа снижается с уменьшением отношения пиков как за счет возможного присутствия других алканов с близкими  $V_r$ , так и за счет ухудшения разделения.

Конфигурация пиков фитана оказалась сходной у исследованных образцов и синтетического фитана (соотношение высот пиков  $h_1/h_2$  составляет 0,84). Более подробная детализация данных пока невозможна. В заключение отметим, что при  $102^{\circ}\text{C}$  в одной хроматограмме нефти было отмечено разделение норпристана на два пика.

### Изоалканы неизопреноидной структуры

Изоалканы неизопреноидной структуры не имеют такого повсеместного распространения, как изопреноиды. Кроме 2-, 3-, 4-, 5- и 6-метилалканов, обычно присутствующих в нефтях и ОВ, заслуживают внимания 7- и 8-метилгептадеканы, обнаруженные в синезеленых водорослях Дж. Ханом и др. (J. Han, E. McCarthy, M. Calvin, 1968 г.) и Р. Филпом и др. [223], а в парафинистых нефтях Ал. А. Петровым [19]. П. Хауг и Д. Керри (P. Haug, D. Curry, 1974 г.) упоминают о присутствии в костариканской нефти 7- и 8-метилгексадеканов. В некоторых современных и древних осадках и нефтях найдены ди- и тетраэфиры глицерина, содержащие радикалы 2-метилтетрадекана и 13, 16-диметиллоктаозана [88]. В. М. Макушина и др. [16] открыли в нефтях Восточной Сибири

УВ  $C_{19}$ — $C_{30}$ , генетически принадлежащие к гомологическим рядам 12-метилалканов  $C_{11}$ — $C(C)$ — $R'$  ( $R' = C_6$ — $C_{17}$ ) и 13-метилалканов  $C_{12}$ — $C(C)$ — $R''$  ( $R'' = C_5$ — $C_{16}$ ). Компоненты с  $R'' = C_6$ — $C_{10}$  и  $R'' = C_5$ — $C_{11}$ , по их мнению, являются продуктами деструкции истинных представителей гомологических рядов. Концентрация найденных изоалканов составляет 10—90 % от концентрации *n*-алканов, элюирующихся в этой же области. Как и в случае 7- и 8-метилгеп-

Таблица 15

пристана и фитана от условий хроматографического опыта

$h_1/h_2$			$TZ$		$N$	
$i-C_{18}$	$i-C_{19}$	$i-C_{20}$	$C_{16}$ — $C_{17}$	$C_{17}$ — $C_{18}$	$C_{17}$	$C_{18}$
0,85	0,89	—	28,2	—	85 000	—
—	0,85	0,72	27,9	28,3	89 000	85 000
—	0,86	0,74	26,2	27,4	81 000	77 000
—	—	0,82	24,3	26,2	91 000	96 000
—	—	0,85	22,7	24,1	100 000	90 000

тадеканов, каждый хроматографический пик представляет собой эквимольную смесь двух изомеров. Вероятный биологический источник метилалканов — 12, 13-метилтетрадекановая кислота и ее высшие гомологи.

Другим реликтовым соединением, обнаруженным в концентрации 0,9 и 1,4 % в двух нефтях, является ботриоксан-2, 3, 6, 7, 10, 13, 16, 17, 20, 21-декаметил-10-этилкозан [205]. Присутствие ботриоксана в нефтях связывают с ботриоксеном ( $C_{34}H_{58}$ ) — компонентом водоросли *Botryococcus braunii*. На капиллярной колонке с OV-101 ботриоксан элюируется между *n*- $C_{28}$  и *n*- $C_{29}$ . Наиболее важными спектральными характеристиками являются ионы с *m/e* 238, 294 и 448, образующиеся при разрыве связей у четвертичного атома С.

Как известно, в современных морских осадках присутствуют в сравнительно больших количествах изоалканы и изоалкены. П. Гиринг и др. [158], исследуя современные осадки Мексиканского залива, попытались разобраться в сложной системе пиков в области значений *I* 2050—2150. Газохроматографический анализ проводили на колонке 2 м×3 мм с 4 % FFAP на анакроме AS при программировании температуры от 90 до 225 °С и далее в изотермическом режиме. Компоненты в указанном интервале индексов удерживания были выделены из фракции насыщенных и ненасыщенных УВ препаративной ГХ и изучались на хромато-масс-спектрометре. Показано, что главное соединение  $C_{25}H_{48}$  с индексом удерживания 2075 после гидрирования изменяет его на 2015. Всего было определено присутствие 20 компонентов с разветвленной или

циклической структурой, среди которых преобладали  $C_{25}H_{48}$ ,  $C_{23}H_{44}$ ,  $C_{25}H_{46}$ ,  $C_{25}H_{44}$ ,  $C_{25}H_{50}$ . Точная структура соединений не установлена. Показано также присутствие изоалкана  $C_{20}H_{42}$  с  $I$  1640. Два циклоалкена  $C_{25}$  в больших количествах найдены Дж. Фаррингтоном, Б. Триппом (1977 г.) и П. Бёмом, Дж. Куинном [77]

Таблица 16

Индексы удерживания УВ неизопреноидной структуры, измеренные при программировании температуры

Соединение	SP-2100 OV-101	SP-1000 FFAP	Ссылка
Изоалкан $C_{20}H_{42}$	1708	1641	[67]
Изоалкан $C_{20}H_{42}$	—	1640	[158]
Изоалкан $C_{20}H_{42}$	1712	1675	[94]
Изоалкан $C_{20}H_{40}$	1698	1653	[67]
Изоалкан $C_{20}H_{40}$	1702	1674	"
$C_{20}H_{36}$	1975	2085	[94]
$C_{20}H_{34}$	2045	2210	"
$C_{24}H_{42}$	2410	2585	"
Циклогексен $C_{25}H_{48}$	2025	2030	[77]
То же, насыщенный аналог	2125	2020	"
Изоалкен, или циклоалкен $C_{25}H_{48}$	—	2075	[158]
То же, насыщенный аналог	—	2015	"
Изоалкен $C_{25}H_{46}$	2090	—	[227]
То же, насыщенный аналог	2109	—	"
Изоалкен $C_{25}H_{46}$	2044	2042	[67]
Изоалкен $C_{25}H_{46}$	2090	2100	"
Изоалкен $C_{25}H_{44}$	2078	2134	"
Изоалкен $C_{25}H_{44}$	2124	2192	"
Насыщенный аналог изоалкенов $C_{25}H_{46}$ и $C_{25}H_{44}$	2109	2020	"
Циклоалкен с бициклическим ядром $C_{25}H_{44}$	2080	2170	[77]
То же, насыщенный аналог	2145	2065	"
Циклоалкен с четырьмя двойными связями $C_{25}H_{42}$	2170	2330	"
То же, насыщенный аналог	2110	2010	"
Изоалкен с одним кольцом $C_{30}H_{52}$	2509	—	[227]
То же, насыщенный аналог	2524	—	"
Изоалкен с двумя кольцами $C_{30}H_{52}$	2558	—	"
То же, насыщенный аналог	2550	—	"

в осадках континентального склона у восточного побережья США. Пики УВ располагаются на хроматограмме в области значений  $I$  2000—2100 (колонка 15 м SCOT, OV-101, программирование температуры). На более эффективных капиллярных колонках с SP-2100 и SP-1000 (см. рис. 18, 19) в комбинации с масс-спектрометром, в современных осадках из пролива Пюджет (США) были выявлены изоалкан  $C_{20}H_{42}$ , два его мононенасыщенных аналога, два ациклических изоалкена с четырьмя двойными связями и ненасыщенными УВ  $C_{25}$  с двумя кольцами [67]. Все че-

тыре изоалкена обладают одинаковым углеродным скелетом. Предполагается для этих семи ациклических УВ общее происхождение из морских организмов. Индексы удерживания УВ неизопреноидной структуры, а также непредельных изопреноидов, обнаруживаемых в современных осадках и морских организмах, представлены в табл. 16 и 17.

Таблица 17

Индексы удерживания непредельных изопреноидов и пристана, измеренные при программировании температуры (М. Blumer, 1965, 1969 гг.)

Соединение	RTV-502	ПЭГ-20М	Эмульфор О	Апнезон L	FFAP
Пристен с метиленовой группой в положении 6	1730	1737	—	—	—
Пристен-1	1731 1730*	1754	—	—	—
Пристен-2	1743 1742*	1764	—	—	—
Пристан	1712 1709*	1675	1677	1692	1669
Пристадиен-5, 10	—	1796	1764	1710	1897
Пристадиен-2, 10	—	1832	1796	1732	1835
Пристатриен-2, 6, 10	1775	1885	1837	1736	1887
Фитадиен с метиленовой группой в положении 3 и непредельной связью в положении 1	1841	1919	—	—	—
цис-Фитадиен-1, 3	1863	1951	—	—	—
транс-Фитадиен-1, 3	1878	1979	—	—	—
Фитадиен-2, 4	1812	1786	—	—	—

\* Данные С. Лартера (S. Larter, 1979 г.) на OV-101.

### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СОСТАВА НОРМАЛЬНЫХ И ИЗОПРЕНОИДНЫХ АЛКАНОВ

Геохимическая информативность распределения *n*-алканов в гомологическом ряду и соотношений концентраций изопреноидов, сравнительная легкость аналитического определения и повышенное содержание их в нефтях и ОВ послужили причиной широкого изучения этих соединений во многих научных и производственных организациях.

Источниками *n*-алканов в геологических пробах являются *n*-алканы, присутствующие в живых организмах и образующиеся из различных соединений на стадии катагенеза. Высшие растения приносят в осадки *n*-алканы  $n-C_{20}$ — $n-C_{35}$  с большим преобладанием соединений, имеющих нечетное число атомов С в молекуле. Эфиры восков растений, а также жирные кислоты и спирты пре-

образуются в *n*-алканы, принадлежащие к этой же области. Поэтому относительное количество *n*-C<sub>25</sub>—*n*-C<sub>31</sub> в ряду *n*-алканов интерпретируется как вклад наземной растительности в ОВ осадка или нефть. По-видимому, преобладание *n*-алканов с нечетным числом атомов С в современных и молодых осадках объясняется поступлением *n*-алканов в осадки с отмершими организмами, а не декарбоксилированием кислот. Как правило, в породах отсутствует корреляция между составами *n*-алканов и нормальных жирных кислот (W. Van Hoveen, J. Maxwell, M. Calvin, 1969 г.; P. Arpino, 1973 г.; P. Hatcher, B. Simoneit, S. Gerchakov, 1977 г.).

Водоросли содержат в основном *n*-алканы C<sub>12</sub>—C<sub>20</sub>, причем во многих видах водорослей доминирующее положение занимают алканы *n*-C<sub>15</sub>, *n*-C<sub>19</sub> и особенно *n*-C<sub>17</sub>. Основные нормальные жирные кислоты водорослей — это *n*-C<sub>16</sub>, *n*-C<sub>18</sub> и *n*-C<sub>14</sub>. Во многих образцах ОВ и нефтей наблюдается бимодальное распределение *n*-алканов, вызванное поступлением материала из двух основных источников — наземного и морского. Возможно, *n*-алканы средней молекулярной массы C<sub>20</sub>—C<sub>24</sub> отражают вклад бактериальных липидов в общую сумму ОВ.

С ростом катагенетической преобразованности ОВ и генерации УВ преобладание алканов с нечетным числом атомов С постепенно исчезает. Новообразованные *n*-алканы имеют более плавное распределение. Декарбоксилирования кислот по простому механизму, заключающемуся в потере карбоксила, вероятно, не происходит. Сложное сочетание радикальных реакций с многократным повторением процессов окисления и декарбоксилирования приводит к образованию некоторого набора *n*-алканов. Влияют на конечный состав УВ и каталитические свойства пород. Глинистые минералы способствуют преимущественному образованию соединений, имеющих на один атом С меньше по сравнению с кислотой; карбонаты уменьшают углеродную цепочку на два атома (J. Yurg, E. Eisma, 1964 г.; A. Shimoyama, W. Johns, 1972 г.). Примерно та же картина выравнивания состава наблюдается в случае нормальных спиртов. Нагревание смеси спиртов *n*-C<sub>16</sub>ОН, *n*-C<sub>18</sub>ОН и *n*-C<sub>22</sub>ОН в атмосфере водорода привело к появлению в продуктах реакции не только *n*-алканов C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> и C<sub>22</sub>, но и C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> и C<sub>21</sub> (A. Douglas, 1977 г.). В опытах Х. Альбайгеса (1977 г.) основным *n*-алканом, образующимся при нагревании *n*-C<sub>22</sub>ОН в вакууме, оказался *n*-C<sub>21</sub>, в присутствии же монтмориллонита главным компонентом был *n*-C<sub>20</sub>. В обоих случаях синтезировалось небольшое количество *n*-алканов C<sub>16</sub>—C<sub>25</sub>. Лабораторные опыты по пиролизу керогена показали, что продуцируемые алканы могут характеризоваться незначительным преобладанием соединений с нечетным числом атомов С (D. Welte, 1965 г.), но чаще всего для *n*-алканов пиролизата характерно  $n_{ч/ч} \leq 1$  (К. Э. Уров, 1976; R. Ishiwatari, B. Rohrback, I. Kaplan, 1978 г.).

В некоторых молодых и древних породах, как правило карбонатных или эвапоритовых, условия образования и состав исходных кислородсодержащих соединений сочетаются таким образом, что

синтезируются преимущественно *n*-алканы с четным числом атомов С (D. Welte, 1973 г.; B. Tissot, R. Pelet, J. Roucache, A. Combaz, 1977 г.).

С увеличением «зрелости» ОВ новообразование УВ с более короткими цепочками усиливается, и максимум концентрационного распределения *n*-алканов смещается в сторону легких соединений. Общая конфигурация кривой и плавный характер распределения

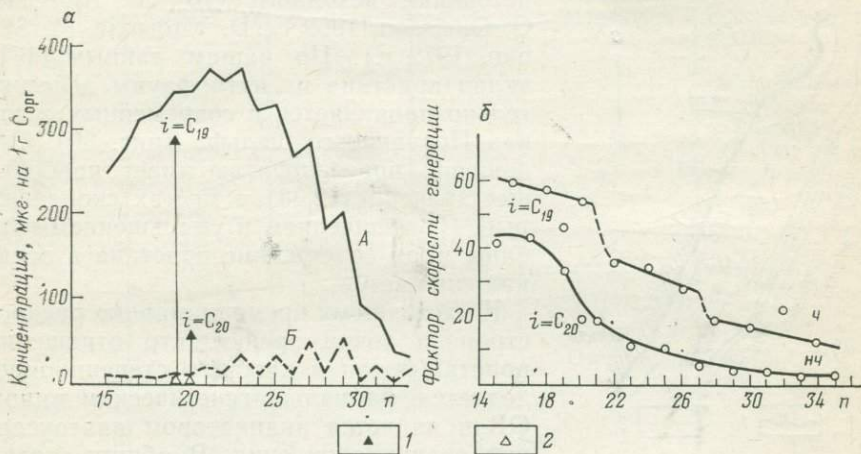


Рис. 29. Генерирование *n*-алканов и изопреноидов при созревании ОВ с керогеном третьего типа по классификации Б. Тиссо и др. (1974 г.) [187].

а — изменение концентрации соединений в битумоиде в зависимости от степени «созревания» для образцов (Западная Гренландия, палеоцен) с показателем отражения витринита  $R^o$ , %: А — 1,08; Б — 0,51; б — скорость генерации *n*-алканов и изопреноидов с четным (г) и нечетным (нг) числом атомов С в молекуле.  
 1 и 2 — концентрация пристана и фитана соответственно в образцах А и Б. Фактор скорости генерации определяется как отношение концентраций УВ в образцах А и Б

*n*-алканов в области  $C_{25}—C_{33}$  напоминает уже кривую распределения нефтяных УВ. Некоторые закономерности таких преобразований исследовал Д. Лейтхойзер [187], который предложил новый подход к изучению процесса, основанный на сопоставлении абсолютных количеств нормальных и изопреноидных алканов, содержащихся в ОВ различной степени «зрелости». Сравнивают образцы, имеющие кероген одного типа. Из графиков (один из которых приведен на рис. 29) можно получить представление о количестве генерированных индивидуальных УВ и скорости генерации. Так, в рассматриваемом случае скорость генерации пристана более чем в 2 раза превышает таковую для фитана, скорости генерации *n*-алканов убывают в ряду  $n-C_{16}—n-C_{20} > n-C_{22}—n-C_{28} > n-C_{28}—n-C_{34}$ . Д. Лейтхойзер объясняет замеченную особенность тем, что  $n-C_{16}—n-C_{20}$  образуются из свободных кислот,  $n-C_{22}—n-C_{28}$  — из кислот, связанных в эфиры,  $n-C_{28}—n-C_{34}$  — из спиртов, связанных в эфиры.

Из параметров, определяемых составом изопреноидных алканов, наибольшее применение находит отношение пристан/фитан.

На начальном этапе исследований изопреноидов М. Блумер в 1965 г. обнаружил в современных осадках пристан и заключил, что фитан образуется на более поздних стадиях эволюции ОВ. Присутствие сравнительно больших количеств пристана в зоопланктоне, рыбах, морских животных и малых количеств в водорослях позволило исследователям сделать вывод о том, что преобладание пристана над фитаном в ОВ и нефтях свидетельствует о морском источнике исходного ОВ (P. Albrecht, G. Ourisson, 1969 г.; D. Vitorovic, M. Sapan, 1972 г.). По нашим данным [17], вклад пристана из ихтиофауны действительно проявляется в современных осадках Перуанского шельфа (рис. 30). Отношение пристан/фитан имеет наибольшее значение (2,38) в местах скопления рыб. С увеличением и уменьшением глубины моря содержание пристана в осадках снижается.

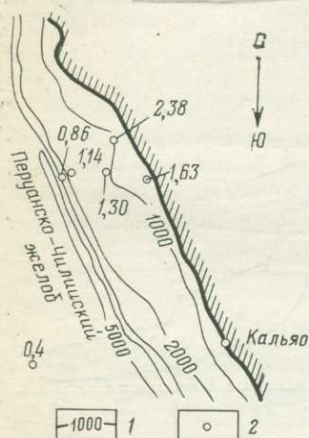


Рис. 30. Изменение величины отношения пристан/фитан в зависимости от глубины моря и географического расположения пробы [17].

1 — изобаты, м; 2 — пункты отбора проб

К настоящему времени широко распространена точка зрения, что отношение пристан/фитан в какой-то степени определяется фациально-генетическим типом ОВ и является индикатором палеоусловий осадконакопления. В общих чертах процесс преобразования фитола представляется следующим образом. В окислительных условиях, которые характерны для седиментации осадков с наземным ОВ, фитола окисляется в фитановую кислоту. Последующее дикарбоксилирование фитановой кислоты приводит к образованию пристана и, следовательно, к высокому значению отношения пристан/фитан. Таким образом, для нефтей и ОВ с большим вкладом наземной растительности характерно преобладание пристана над фитаном, для нефтей и ОВ, исходным материалом для которых служили морские организмы, — преобладание фита на над пристаном. Работы в этом направлении проводили многие зарубежные исследователи (J. Brooks, 1969 г.; T. Powell, D. McKirdy, S. Snowdon, 1973, 1975, 1978 гг.; M. Rashid, 1979 г.; R. Mathews, R. Jons, 1972 г. и др.). В табл. 18 сопоставлены признаки палеообстановки и значения отношения пристан/фитан. Качественным признаком восстановительной обстановки является высокая концентрация серы и порфиринов. Как видно, отношение пристан/фитан лишь в общих чертах отражает фациально-генетический тип захороняемого ОВ. В течение геологической истории это отношение может изменяться в результате термического созревания ОВ и других процессов.

Как было установлено многими исследователями (Н. Д. Гуляева, О. А. Арефьев, В. А. Соколов, Ал. А. Петров, 1976 г.;

## Характеристика нефтей и ОВ и палеоусловия осадкообразования [214]

Возраст осадков (тыс. лет) или пород	Сера в сухом осадке, %	Порфирины в ОВ, мкг/г	Пристан Фитан	Осадки	Среда
<b>ОВ современных и морских осадков</b>					
2 000	—	—	0,93	Морские	Восстановительная
5 000	—	460	0,54	„	„
10 000	0,4	—	1,1	„	Окислительно-восстановительная
56 000	—	—	0,74	„	„
80 000	—	1,8	1,04	„	„
100 000	—	1,8	1,5	„	„
130 000	0,9	82	0,61	„	„
270 000	1,3	—	0,83	„	„
3 000	0,8	—	0,85	„	Восстановительная
9 300	0,7	—	0,60	Озерно-морские	„
14 000	0,35	—	1,04	Озерные	Окислительная
16 500	0,4	—	1,09	„	„
20 000	0,02	—	1,43	„	„
22 830	0,06	—	1,20	„	„
<b>ОВ пород</b>					
Эоцен	0,3—1,26	55	0,53	„	Восстановительная
„	0,75—2,8	50	0,68	„	„
Юра	1,34	5	2,4	Морские	Окислительная
Мел	0,41	55 900	0,45	Морские	Восстановительная
„	0,17	2 730	0,55	„	„
„	2,07	65	0,6	„	Окислительно-восстановительная
„	1,22	6	0,3	„	„
<b>Нефти</b>					
Эоцен	5,13	3 720	0,50	„	Восстановительная
„	4,38	3 540	0,50	„	„
Мел	3,01	628	0,66	„	„
„	—	220	0,70	„	„
Мiocен	1,59	570	1,2	„	„
Мел	0,25	4	2,0	Морские	Окислительно-восстановительная
Девон	0,47	40	1,4	„	„
Мел	0,12	2	1,9	Дельтовые	Окислительная
„	0,11	2	2,9	„	„

J. Brooks, K. Gould, J. Smith, 1969 г.; J. Connan, 1973 г.; M. Radke, R. Schaefer, D. Leythaeuser, M. Taichmuller, 1980 г.), величина отношения пристан/фитан с ростом степени преобразованности угля сначала возрастает, а затем уменьшается. Сходная зависимость проявилась по разрезу однородной толщи в бассейне Дуала, Камерун (P. Albrecht, G. Ourisson, 1969 г.).

В Парижском бассейне с глубиной уменьшаются величины отношений  $i-C_{19}/n-C_{17}$  и  $i-C_{20}/n_{18}$  и последовательно с 0,5 до 1,3 увеличивается отношение пристан/фитан (B. Tissot, I. Calafet-Debyser, G. Deroo, J. Oudin, 1971 г.). Изучение 48 образцов осадка Лабрадорского шельфа в интервале глубин 1000—4000 м показало тенденцию увеличения отношения  $i-C_{19}/i-C_{20}$  (M. Rashid, 1979 г.). В меловых черных сланцах на глубине около 980 м вблизи базальтовой интрузии наблюдаются повышенные значения отношения  $i-C_{19}/i-C_{20}$  (1,24; 1,29; 1,86; 2,86) по сравнению с более удаленными образцами (0,5—0,8) [281]. Здесь уже упоминался вывод Д. Лейтхойзера [187] о том, что скорость генерации пристана при созревании однотипного ОВ в два с лишним раза превышала скорость генерации фитана.

Лабораторное изучение современных осадков показало, что при нагревании отношение  $i-C_{19}/i-C_{20}$  либо возрастает (с 0,2 до 0,33, 150 °С, 30 дней, R. Ikap, 1975 г.; с 0,8 до 2,5, 257 °С, 63 дня [193]), либо уменьшается (197 °С, 30 дней, G. Steel, 1971 г.), либо колеблется в пределах 2,3—2,7 (225—425 °С [46]). Р. Александер и др. [45] обнаружили, что при нагревании образцов пород отношение  $i-C_{19}/i-C_{20}$  линейно увеличивается с ростом содержания ароматических протонов и, следовательно, с увеличением степени созревания ОВ.

Отмечено повышение отношения пристан/фитан в более зрелых однотипных нефтях (Г. Курбский, Г. П. Каюкова, Ю. Я. Ефремов, 1977 г.; О. А. Арефьев, И. Б. Кулибакина, В. Т. Работнов и др., 1979 г.; T. Powell, D. McKirdy, 1975 г.).

Процессы катагенеза ведут к увеличению значений отношений  $(i-C_{14}+i-C_{15}+i-C_{16}+i-C_{18})/i-C_{20}$ ,  $n-C_{17}/i-C_{19}$ ,  $n-C_{18}/i-C_{20}$ ,  $\Sigma n$ -алканов/ $\Sigma$  изопреноидов,  $(n-C_{17}+n-C_{18})/(i-C_{19}+i-C_{20})$  (Н. Д. Гуляева и др., 1976 г.; О. А. Арефьев и др., 1978 г.; Т. В. Тихомолова, Л. Л. Порадек, 1979 г.; P. Albrecht e. a., 1969 г.; B. Tissot e. a., 1971 г.; J. Albaiges, 1977 г.; G. Deroo, 1977 г.; J. Du Rouchet, 1978 г.; J. Connan, A. Cassoy, 1980 г.).

М. Смит (M. Smith, 1976 г.) запатентовал численное значение критерия  $i-C_{20}/(i-C_{18}+i-C_{16})$ , свидетельствующее о «зрелости» ОВ. Величина указанного отношения меньше трех указывает на то, что происходит образование и эмиграция нефти из нефтематеринской породы.

По мнению Р. Александера и др. [45] величина отношения  $(i-C_{19}+n-C_{17})/(i-C_{20}+n-C_{18})$  не изменяется при воздействии температуры.

Состав изопреноидных и нормальных алканов может изменяться также и при бактериальном окислении нефтей. Главную роль

в окислении нефти играют аэробные бактерии (О. А. Арефьев, М. Н. Забродина, И. К. Норенкова и др., 1978 г.; С. Milner, 1977 г.; А. Jobson, 1979 г.). Степень биодegradации увеличивается с уменьшением концентрации солей в природных водах, контактирующих с залежью нефти (N. Bailey, A. Jobson, M. Rogers, 1973 г.; G. Deroo, V. Tissot, R. McCrossan, F. Der, 1974 г.). Микробиальная деятельность прекращается при температуре 60—70 °С (G. Philippi, 1977 г.; V. Burns, J. Hogarth, C. Milner, 1975 г.).

Многочисленные лабораторные опыты и исследования природных объектов показали, что *n*-алканы в наибольшей степени подвержены бактериальному воздействию. По данным О. А. Арефьева и др. (1978 г.), легкость к биодegradации уменьшается в ряду: *n*-алканы — монометилалканы — моноалкилцикланы и изопреноидные алканы — прочие изоалканы. Окисление производят аэробные бактерии. Анаэробные бактерии не используют *n*-алканы. Их действие проявляется в восстановлении сульфатов и загрязнении нефти серой (R. Harwood, 1973 г.; A. Jobson, F. Cook, D. Westlake, 1979 г.). Отмечается, что бактерии вначале метаболизируют более легкие алканы, в первую очередь разлагаются *n*-алканы с углеродным числом меньше 17 (J. Davis), 18 (J. Winters) и 24 (A. Jobson). Одни культуры бактерий легче окисляют *n*-алканы до C<sub>25</sub>, другие — до C<sub>31</sub> (N. Bailey). Алканы *n*-C<sub>5</sub>—*n*-C<sub>9</sub> являются более стойкими, чем *n*-C<sub>10</sub>—*n*-C<sub>19</sub> (G. Perry, 1973 г.). К такому же выводу пришли З. В. Якубсон и др. [36] в отношении низкомолекулярных *n*-алканов и *n*-C<sub>14</sub>—*n*-C<sub>20</sub>. Селективная активность некоторых микробов по отношению к длине цепи мало сказывается на составе *n*-алканов природных биодegradированных нефтей. О степени биодegradации судят по увеличению отношений  $i\text{-C}_{19}/n\text{-C}_{17}$  и  $i\text{-C}_{20}/n\text{-C}_{18}$ . После уничтожения *n*-алканов бактериальному окислению подвергаются изопреноиды. Изменения состава изопреноидных алканов в результате биодegradации происходили следующим образом [279]: в исходной нефти соотношение изопреноидных алканов  $i\text{-C}_{18}$ ,  $i\text{-C}_{19}$  и  $i\text{-C}_{20}$  составляло 2 : 5 : 3; через 16 ч распределение изопреноидов осталось прежним при уменьшении абсолютных количеств; через 90 ч, когда все *n*-алканы исчезли, соотношение изопреноидов изменилось на 0 : 3 : 10; через 168 ч изопреноидные алканы были биодegradированы полностью. Наблюдалось уменьшение отношений  $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$  при биодegradации [96]. Величина отношения концентраций изопреноидных алканов менялась при воздействии микробов [161]. По величине отношений  $i\text{-C}_{10}(2, 6)/i\text{-C}_{20}$ , пристан/фитан,  $i\text{-C}_{15}(2, 6, 10)/i\text{-C}_{16}(2, 6, 10)$  и т. д. 15 генетически родственных перуанских нефтей были разделены на две группы и четыре подгруппы, отличающиеся по степени биоразложения. Наиболее сильно изменялось отношение  $i\text{-C}_{10}(2, 6)/i\text{-C}_{20}$ . По мнению З. В. Якубсона и др. [36], интенсивность разрушения изопреноидов нарастает по мере уменьшения молекулярной массы. В то же время в исследованных ими нефтях Западно-Тэбукского месторождения гипергенез не отразился на величине отношения пристан/фитан. Такой же вывод можно сделать из лабораторных опытов

Г. М. Усачевой, С. М. Самсоновой, А. А. Мартынова и др. (1982 г.) по разложению нефтей в водно-воздушном режиме. Четкая стадийность процесса биodeградации явилась теоретическим обоснованием химической типизации нефтей, базирующейся на показателях количественного соотношения нормальных и изопреноидных алканов, а также нафтенового фона (табл. 19, см. рис. 17) [30].

Таблица 19

Характеристика типов нефтей [30]

Тип нефти	Содержание во фракции 200—430 °С, %		$\frac{i-C_{10}+i-C_{20}}{n-C_{17}+n-C_{18}}$	$\frac{i-C_{19}+i-C_{20}}{N_{\Phi}}$	$\frac{n-C_{17}+n-C_{18}}{N_{\Phi}}$
	n-Алканы	Изопреноиды			
A <sup>1</sup>	5—25	0,05—6,0	0,05—2,5	0,2—20	4—70
A <sup>2</sup>	0,5—5	1,0—6,0	2,5—100	3—20	0,1—6,0
B <sup>2</sup>	0,5	0,5—6,0	—	0,1—15	—
B <sup>1</sup>	—	—	—	—	—

Примечания. 1.  $N_{\Phi}$  — нафтеновый «фон» на месте фитана. 2. В нефтях типа B<sup>1</sup> n-алканы и изопреноидные алканы отсутствуют.

Основные принципы классификации были разработаны Ал. А. Петровым еще в 1966 г. Но только с появлением информации об изменении состава насыщенных УВ в процессе биodeградации стал понятен механизм происхождения выделенных типов нефтей. В соответствии с эффектом биodeградации можно предположить, что парафиновые нефти являются первичными, а нафтеновые — вторичными [30, 222]. Поэтому закономерно расположение нафтеновых нефтей ближе к поверхности. Интересно, что еще в 1975 г. В. К. Солодков подметил уменьшение с приближением к поверхности содержания n-алканов в нефтях, затем их исчезновение. На еще меньших глубинах уменьшалась концентрация, а затем и совсем пропадали изопреноиды. Дополнительным доказательством образования нафтеновых нефтей из парафиновых явились опыты по исследованию состава n-алканов и изопреноидов в продуктах пиролиза асфальтенов нефтей [1]. Как известно, крупные молекулы асфальтенов не разрушаются бактериями. Следует ожидать, что n-алканы, находящиеся в молекулярных агрегатах и связанные слабыми связями с полимерной основой, также не будут испытывать влияния биodeградации. Действительно, состав «асфальтеновых» n-алканов и изопреноидов оказался близким к составу алкановых УВ генетически родственных парафиновых нефтей.

Влияние миграции нефти на состав УВ заключается в увеличении доли низкомолекулярных соединений в мигрировавших нефтях за счет адсорбционных потерь тяжелых компонентов. В соответствии с этим изменяется конфигурация кривой распределения

*n*-алканов. По мнению Л. Ф. Степиной, В. П. Анкудиновой, М. А. Галишева и др. (1980 г.), значения отношения  $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$  для нефтей и родственных им конденсатов различны.

Относительное распределение нормальных и изопреноидных алканов в гомологических рядах и величины отношений концентраций индивидуальных соединений широко применяются для установления генетических связей между нефтями и между нефтями и нефтематеринской породой. Был проанализирован состав 14 нефтей и 20 образцов ОВ пород, являвшихся по геологическим данным нефтематеринскими [236]. В числе геохимических параметров, использованных для сопоставления, рассматривались кривая распределения *n*-алканов и значения отношений  $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$ ,  $i\text{-C}_{18}/i\text{-C}_{19}$ ,  $i\text{-C}_{20}/n\text{-C}_{18}$ ,  $(i\text{-C}_{19} + i\text{-C}_{20})/(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18})$ . Оказалось, что для 40—50 % рассмотренных пар «нефть — нефтематеринская порода» наблюдались значительные различия между значениями указанных параметров. Во всех случаях имело место совпадение одних параметров и несовпадение других. Наибольший процент совпадений отмечен для отношений  $i\text{-C}_{19}/n\text{-C}_{17}$  и  $(i\text{-C}_{19} + i\text{-C}_{20})/(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18})$ . Относительная весомость данных по изопреноидам и *n*-алканам при определении наличия или отсутствия генетической связи оценивалась в 20 %. Более эффективны (80 %) такие параметры, как изотопный состав углерода нефти, битумоида и керогена и состав стеранов и тритерпанов. Р. Александер и др. [45] также определили весомость вкладов некоторых параметров при установлении нефтематеринских пород. Соотношение изотопов углерода  $\delta^{13}\text{C}$  оценивалось в 30 %,  $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$  с учетом влияния температуры — 20 %, молекулярномассовое распределение *n*-алканов и отношения  $(i\text{-C}_{19} + n\text{-C}_{17})/(i\text{-C}_{20} + n\text{-C}_{18})$  — по 15 %,  $i\text{-C}_{19}/n\text{-C}_{17}$ ,  $i\text{-C}_{20}/n\text{-C}_{18}$ , нафтены/*n*-алканы, нч/ч — по 5 %. Известен случай использования отношений  $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$  и  $(i\text{-C}_{19} + i\text{-C}_{20})/(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18})$  для установления генетических связей между нефтями и ОВ палеозойских отложений Пермского Приуралья [35]. Для одной группы родственных нефтей и ОВ указанные соотношения выдерживались в пределах 1,6—2,0 и 1,8—2,1 ( $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$ ), 0,36—0,5 и 0,38—0,5 ( $i\text{-C}_{19} + i\text{-C}_{20})/(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18})$ , для второй группы 1,3—1,5 и 1,0—1,4 ( $i\text{-C}_{19}/i\text{-C}_{20}$ ), 0,26—0,5 и 0,18—0,36 ( $i\text{-C}_{19} + i\text{-C}_{20})/(n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18})$ .

По данным В. В. Ильинской, опубликованным в 1980 г., отношение пристан/фитан оказалось эффективным при проведении генетической корреляции между нефтями и ОВ палеозойских отложений Днепровско-Донецкой впадины. Ж. Деро [100] считает, что состав насыщенных УВ дает достаточную информацию для генетического сравнения нефти и ОВ, достигшего умеренной стадии катагенеза. В случае, если ОВ претерпело сильное катагенетическое преобразование и нефти подверглись биодеградации, необходимо привлекать для сопоставления состав ароматических УВ и серосодержащих соединений. На одном из примеров было показано, что нефти из отложений карбона, девона и ордовика (бассейн Иллизи, Алжир) имели сходный состав насыщенных УВ. Дифференцировать нефти на группы удалось по кривым распределения аренов

в зависимости от углеродного числа. Для некоторых групп нефтей были выявлены нефтематеринские породы.

По нашим данным [23] нефти из продуктивных горизонтов карбонатной нефтепроизводящей толщи заметно отличались по составу нормальных и изопреноидных алканов от нефтематеринского ОВ, заключавшегося в этой же толще. Величина отношения  $i-C_{19}/i-C_{20}$  была выше, а отношений  $i-C_{19}/n-C_{17}$  и  $i-C_{20}/n-C_{18}$  ниже в нефтях по сравнению с близко расположенными участками нефтегенерировавших пород. Замеченное несоответствие объяснялось тем, что после ухода нефти в коллектор добавка новообразованных соединений изменила первоначальный состав УВ как в нефти, так и в ОВ. «Дозревание» нефти могло происходить за счет смолисто-асфальтеновых компонентов, количество которых, вероятно, было существенным при столь коротком пути миграции.

Приведенные примеры показывают, насколько сложна проблема установления генетических связей между нефтями и между нефтями и нефтематеринским ОВ. Для разработки методики установления генетического родства на основе установления сходства состава индивидуальных соединений необходимо использовать ЭВМ. Следует отметить работы в этом направлении, проводимые Х. Кларком и др. (H. Clark, P. Jurs, 1975, 1979 гг.).

Требуют своего решения также вопросы, связанные с повышением представительности проб нефти и ОВ, определением набора эффективных параметров, учетом изменения состава нефтей и ОВ после разделения, определением допустимого интервала изменений значений параметров для родственных объектов.

В последнее время повышенный интерес вызывает геохимия полициклических спиртов. Общим для всех стеролов является тетрациклический скелет циклопентанофенантрена. Молекулы стеролов имеют ненасыщенные углерод — углеродные связи, станола обладают полностью насыщенным углеродным скелетом. Из струк-

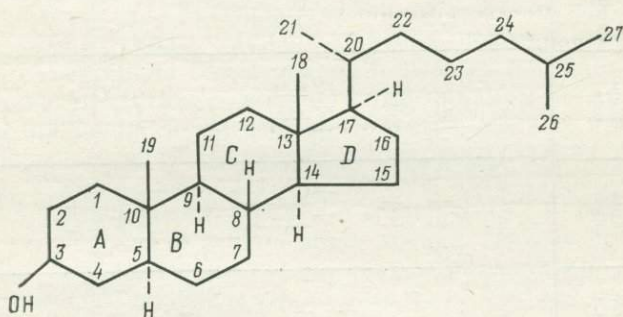


Рис. 31. Структурная формула холестерола

турной формулы одного из представителей этого класса соединений — природного холестерола (рис. 31) видно, что молекула имеет девять хиральных центров и что холестерол ( $3\beta\text{OH}$ ,  $5\alpha\text{H}$ ,  $10\beta\text{CH}_3$ ,  $9\alpha\text{H}$ ,  $8\beta\text{H}$ ,  $14\alpha\text{H}$ ,  $13\beta\text{CH}_3$ ,  $17\beta$  боковая цепь,  $20R$ ,  $A/B$  транс,  $B/C$  транс,  $C/D$  транс) является одним из 512 ( $2^9$ ) возможных стереоизомеров. Заместители обозначаются буквой  $\alpha$  (штриховая линия), если они расположены за плоскостью проекции, и буквой  $\beta$  (сплошная линия), если они находятся перед плоскостью проекции. Ангулярный заместитель при  $\text{C}_{10}$ , согласно определению, всегда занимает  $\beta$ -положение.

Стерола  $\text{C}_{26}$ — $\text{C}_{31}$  синтезируются животными и растениями и часто встречаются в современных осадках. Общее количество стеролов составляет, % на сухую массу: в морских растениях 0,005—0,57; в беспозвоночных животных 0,01—0,56; в морских дрожжах 0,01—0,1; в микробах 0,0035—0,01. В современных осадках стеролов содержится на сухой осадок 5—400 млн<sup>-1</sup>, в морской воде 0,1—1,3 мкг/л. В табл. 20 приведены данные по распространению стеролов и станола в живых организмах, морских, речных и озерных осадках, природных водах и почвах. Имеются сведения о наличии 4-метил- и 4,4-диметилстеролов в бактериях *Methylococcus capsulatus* и *Methanococcus*, в дрожжах *Pichia* (С. Bird, J. Lurch, 1971 г.; Т. Jeong, 1975 г.), а также 4-метилстеролов и 4-метилстанола в современных и эоценовых осадках [60, 256, 280]. Доказа-

Распределение стеролов и станолов в биосфере

Соединение	Организмы				Современные осадки			Почвы	Природные воды	
	Морские животные	Водоросли	Высшие растения	Дрожжи	Морские	Озерные	Речные		Морские	Речные
24-Норхолеста-5,22Е-диен-3β-ол	+++	++			++				+	
24-Норхолест-5-ен-3β-ол	+				+				+	
24-Норхолестан-3β-ол		+			+				+	
Холест-22-ен-3β-ол		+			+	+			+	
Холестерол	++++	++++	+		++++	++++	++	++	++++	+
Холест-7-ен-3β-ол	++		+							
Холеста-5,22-диен-3β-ол	+	+			++	+	+		++	+
Десмостерол	++	+								
Зимостерол				++						
Холестанол	++	+	+		+++	+++		+	++	
Кампестерол	+	++	++	++	+++	+++	+	+	+++	
Брассикастерол	+++	+++	+		+++	++	+	+	+++	
24-Метиленхолестерол	+++	++	+		+++	++	+		++	
24-Метил-5α-холеста-7-ен-3β-ол	+	+	+		+	+				+
24-Метил-5α-холест-22-ен-3β-ол	+	+	+		+	+				
Эргостерол		+++	+	++++						
Кампестанол		+	+		+	++	+			
Эргостанол		+			+	+++				
24-Метил-5α-холестан-3β-ол					+	+				
β-Ситостерол	+	+++	++++		+++	+++	+++	+++	+++	++++
Стигмастерол		+++	+++		++	++	+	++	++	+
Фукостерол	+	+							++	
Изофукостерол		+	+						++	
24-Этил-5α-холест-7-ен-3β-ол	+	+	+							
24-Этил-5α-холест-22-ен-3β-ол					+	+				
24-Этилхолеста-5,7-диен-3β-ол		+	+							
24-Этилхолеста-7,22-диен-3β-ол	+	+								
Стигмастанол		+	+		++	+++		+	+	

Примечание. Знаками «+» показано относительное распределение стеролов и станолов в природных образцах.

но присутствие в осадке, богатом остатками динофлагеллятов, больших количеств диностерола (4 $\alpha$ , 23, 24-триметил-5 $\alpha$ -холест-22-ен-3 $\beta$ -ол) [275].

Вследствие специфичности структуры и сравнительно больших количеств в геохимических объектах стеролы и станолы используются в качестве биологических меток. Кроме того, они являются изначальными соединениями стеранов — важных представителей полициклических нафтеннов, содержащихся в нефтях и ОВ. На основе литературных данных можно заключить, что наиболее часто встречаются следующие геостеролы: холестерол — преимущественно содержится в высших животных, зоопланктоне, морских и пресноводных водорослях, брассикастерол — в морских растениях и животных, кампестерол — также в морских организмах, но в отличие от брассикастерола более обилен в высших растениях, стигмастерол широко представлен во многих организмах морского и земного происхождения,  $\beta$ -ситостерол является обычно преобладающим стеролом в высших растениях и содержится также в большом количестве в водорослях. Перечисленные пять стеролов присутствуют в наибольших количествах в современных морских и озерных осадках, морской и речной воде, почвах. Другие представители стеролов содержатся в меньших концентрациях, и из-за трудности аналитического определения данные по их составу весьма ограничены.

Насыщенные аналоги стеролов — станолы обычно также встречаются в осадках, но в меньших количествах. Показано, что стеролы в восстановительных условиях преобразуются в станолы. Источником станолов также могут быть некоторые водоросли и морские животные [209].

Из тритерпеноидов особое внимание заслуживают производные гопана. Детальные сведения по геохимии и биохимии гопаноидов обобщены в обзоре [216], по данным авторов которого в современных организмах гопаноиды образуют две отдельные группы: 3 $\beta$ -спиртов и 3-кетоннов, содержащихся в смолах некоторых высших растений, и группу 3-деоксигопаноидов, присутствующих в папоротниках, мхах, лишайниках, низших грибах, синезеленых водорослях и многих микроорганизмах. Типичными представителями первой группы являются гидроксигопанон и спергулагенин-А. Гопаноиды второй группы определяют повсеместность распространения производных гопана в ОВ осадков. Наиболее важными являются полициклические спирты микроорганизмов (рис. 32).

Для бактериогопана, впервые выделенного из бактерий *Acetobacter xylinum*, были построены две структурные формулы. По-видимому, более правильной является структура, показанная на рис. 32, в (Т. Langworthy, W. Mayberry, 1976 г.; А. Van Dorssalaer, P. Albrecht, 1976 г.). Преобразование бактериогопана и родственных ему соединений в осадках позволяет объяснить существование в нефтях и ОВ гопанов C<sub>31</sub>—C<sub>36</sub>. Свыше ста представителей семейства гопанов идентифицировано в ОВ, нефтях, углях, сланцах.

Практически каждый образец содержит какие-либо гопаноиды. Найдены также и некоторые тритерпеноиды других семейств. Широкое распространение гопаноидов свидетельствует о существенной роли микроорганизмов в преобразовании ОБ осадков.

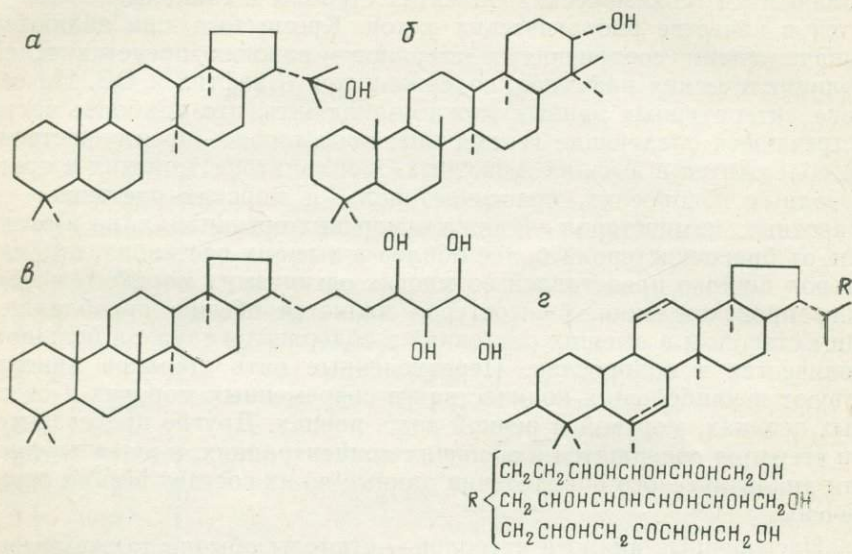


Рис. 32. Структурные формулы тритерпеноидов микроорганизмов. а — диплоптерол; б — тетрагиманол; в — бактериогопан; г — производные бактериогопана

### ВЫДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИИ СТЕРОЛОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДКОВ

Для определения стеролов образец осадка экстрагируют смесью бензола и метанола (в соотношении от 2:1 до 5:1) или другими растворителями, например смесью хлороформа и метанола, бензола и этанола, хлористого метилена и метанола, гептана и изопропанола и т. д. Для более полной экстракции рекомендуется предварительно разрушать минеральную часть породы 4—6 н. HCl [182] или смесью 6 н. HCl и 40 %-ной HF в соотношении 3:1 [95].

Стерола в осадках могут быть в свободной форме и в форме эфира. Для перевода стеролов в свободную форму экстрагированные вещества нагревают с 5—10 %-ным раствором КОН в метаноле. Рядом исследователей [94, 127, 180—182, 275] гидролизом проэкстрагированного осадка выделялись стеролы, связанные эфирной связью с органической или неорганической матрицей осадка. Нейтральную и кислую фракции разделяют с помощью ЖХ на колонке с КОН по методике Р. Кокса или экстракцией из растворов. Процессу омыления подвергают либо весь экстракт, либо метанольную фракцию полярных соединений, полученную последовательным пропусканием через колонку с силикагелем гексана или

гептана, бензола, метилового спирта. Р. Икан в 1975 г. обнаружил, что в этом случае часть стеролов попадает в бензолную фракцию. Нейтральные вещества после омыления разделяют методом ЖХ. Выделенную фракцию стеролов далее очищают методами ТСХ и ЖХ. Если экстрагировать стеролы из морской воды гексаном, то отсутствие в смеси мешающих примесей позволяет определять стеролы в виде триметилсилильных производных на газовом хроматографе прямо из омыленного экстракта [120]. Можно выделять стеролы непосредственно из экстракта на толстых слоях силикагеля (толщина слоя  $d$  2,5 мм), используя в качестве проявителя смесь петролейного эфира с  $t_{\text{кип}}$  40—60 °С, диэтилового эфира и уксусной кислоты в соотношении 89:10:1 (J. Voop, J. De Leeuw, 1978 г.). Пятая полоса с величиной удерживания  $R_f$  0,70 содержала стеролы.

Схемы выделения и очистки стеролов чрезвычайно разнообразны как по последовательности операций, так и по методике хроматографирования. На начальном этапе хроматографического отделения стеролов вместе с алифатическими спиртами применяют колонки с силикагелем,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , унисилом. Через колонку последовательно пропускают гексан или гептан, бензол, метанол. Стеролы обычно обнаруживают во фракции элюента средней полярности. Чем сложнее набор элюентов, тем тоньше очистка. С. Ли и др. [182] применяли для выделения стеролов следующие растворители: гексан, 25 и 50 % бензола в гексане, 5, 10, 15, 20 и 25 % этилацетата в гексане. Стеролы собирались во фракции, элюированной 25 %-ным раствором этилацетата в гексане, и анализировали с помощью ГХ без дальнейшей очистки. Как правило, тонкое отделение стеролов от соединений с близкими свойствами проводят методом ТСХ или повторным хроматографированием на колонке. В качестве адсорбента используют силикагель, анасил G. Методом ТСХ было осуществлено разделение общей фракции стеролов на 4,4-диметил-, 4-метил- и 4-десметилстеролы (P. Cranwell [94, 95]; Y. Debyser, R. Pelet, M. Dastillund, 1975 г.). Дробное фракционирование стеролов повышает достоверность ГХ. Так, разделение стеролов и 4-метилстеролов облегчает определение диностерола, 24-этилхолестерола и 23, 24-диметилхолестанола, которые выходят на капиллярной колонке 20 м×0,36 мм с SE-54 одним пиком [181]. Важное значение имеет применение в качестве адсорбента силикагеля с ионами  $\text{Ag}^+$  для отделения стеролов (кроме  $\Delta^{22}$ -стеролов) от станолов. Так, было проведено разделение насыщенных и ненасыщенных соединений на колонке, заполненной целитом-535 и силикагелем G, обработанным  $\text{AgNO}_3$  [209]. Установлено, что ТСХ с  $\text{Ag}^+$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эффективней отделяет  $\Delta^5$ -стеролы от 5 $\alpha$ -станолов, чем ТСХ на силикагеле с  $\text{Ag}^+$  [127]. Для разделения смеси стеролов на  $\Delta^5$ -стеролы, 5 $\alpha$ -станолы и 5 $\beta$ -станолы в качестве проявителя применяли смесь хлороформа с ацетоном (95:5).

В последнее время энергично изучаются возможности ЖХ и ТСХ при разделении смеси стеролов на индивидуальные компоненты. Смесь из восьми пентациклических и четырех тетрацикличе-

ских тритерпеноидов была разделена на колонке 24 см×4,6 мм с зорбаксом ODS на семь пиков; выяснилось, что некоторые сочетания компонентов, например  $\alpha$ -амирин и лупеол, трудно разделяемые методом ГХ, хорошо разделяются с помощью ЖХ (W. Baas, G. Niemann, 1978 г.).

В аналитической химии стеролов используются также реакции комплексообразования. С помощью карбамида из раствора удаляют нормальные спирты [60, 95], осаждением нерастворимого комплекса стеролов с дигитонином осуществляют дополнительную очистку стерольной фракции [95, 275].

### ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СТЕРОЛОВ

Газохроматографический анализ стеролов является трудной задачей. Полициклические спирты с высокой молекулярной массой обладают заметной адсорбционной активностью, в связи с чем повышаются требования к инертности твердых носителей и поверхности дозаторов, колонок и коммуникаций.

Газовая хроматография свободных геостеролов применяется в ряде работ. Однако практически удобнее хроматографировать ацетаты, метиловые и триметилсилильные эфиры стеролов (трифтор-ацетаты менее термостойки), так как производные стеролов обладают меньшей адсорбционной и химической активностью и имеют меньшие удерживаемые объемы на НФ средней и высокой полярности. Ниже приведены относительные объемы удерживания производных стеролов ( $V_{г.отн}$  свободного стерола 1,00) при 265 °С на разных НФ [249]:

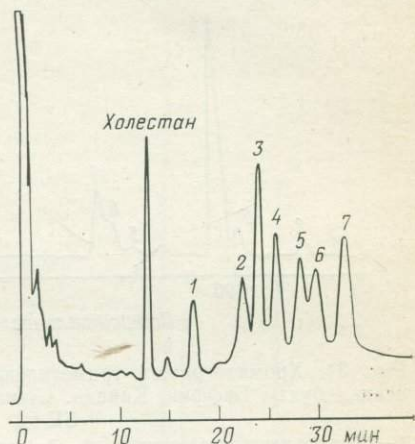
	UCCW-982	SE-30	OV-17	OV-25
Ацетаты	1,32—1,33	1,39—1,40	1,30—1,31	1,21
Триметилсилильные производные	1,13—1,14	1,16—1,18	0,78—0,79	0,67—0,68

К настоящему времени в 8 % геохимических работ газохроматографический анализ проводился со свободными стеролами, в 22 % — с ацетатами стеролов, в 67 % — с триметилсилильными производными. Ацетаты стеролов более стабильны, чем триметилсилильные производные [181]. Последние в свою очередь имеют преимущество в большей интенсивности осколочных фрагментов с высокими значениями  $m/e$ . В частности, ацетаты станолов практически не образуют ионов  $M^+$  и  $[M-60]^+$ . Свободные стеролы и ацетаты стеролов анализировали на колонке 1,8×3 мм с 3 % JXR на хромосорбе Q' (D. Attaway, P. Parker, 1970, 1971 гг.). При определении стеролов в виде ацетатов перевод их в ацетаты осуществляют кипячением пробы с укусным ангидридом в течение 2 ч (R. Ikan, M. Baedecker, I. Kaplan, 1975 г.). Наиболее широкое применение получили триметилсилильные производные стеролов. Образцы проб, растворенные в пиридине, обрабатывают N,O-бис(триметилсиллил)ацетамидом 5 мин при комнатной температуре [65] или смесью гексаметилдисилазана с триметилхлорси-

ланом в соотношении 5:1 в течение 1—3 ч (W. Reed, 1977 г.). По другой методике (A. Prevot, F. Mordret, 1976 г.) 100 мкл реактива, состоящего из 0,5 мл пиридина, 0,45 мл гексаметилдиси-лазана, 0,3 мл триметилхлорсилана добавляют в пробу массой в несколько миллиграммов. Реагенты удаляют в токе азота остаток растворяют в эфире. Пробы дозируют в стеклянные дозаторы, в которые помещают силанизированную стеклянную вату, или непо-

Рис. 33. Хроматограмма триметилсилильных производных стеролов из современного морского осадка. Колонка 2,1 м×2 мм, 2% SE-30 на газохроме Q, 8 мин при 240 °С, 240→260 °С, 1 °С/мин [182].

1 — 22-транс-24-норхолеста-5,22-диен-3 $\beta$ -ол; 2 — 22-цис- и 22-транс-дегидрохолестанола+22-цис- и 22-транс-дегидрохолестерола; 3 — холестерол+холестанол; 4 — brassикастерол (или криностерол)+спонгастерол (или неоспонгастерол); 5 — кампестерол (или 22,23-дигидробрассикастерол) + 24-метилхолестерол+24-метил-5 $\alpha$ -холестан-3 $\beta$ -ол; 6 — стигмастерол (или порифрастерол)+24-этил-5 $\alpha$ -холест-22-ен-3 $\beta$ -ол; 7 —  $\beta$ -ситостерол (или клиностерол)+стигмастанол (или клиностанол). В скобках указаны названия эпитимов при С-24, возможно присутствующих в образце



средственно в колонку. Температура дозаторов 250—290 °С, ПИД — 250—300 °С. Обычно исследуемые смеси десметилстеролов содержат компоненты, слабо различающиеся по температуре кипения. Однако примерно в половине работ применяется программирование температуры от 150—230 до 260—310 °С. На колонках с OV-17 (W. Reed, 1977 г.), XE-60 (R. Ikan, J. Seckbach, 1972 г.) и OV-1 [209] триметилсилильные эфиры геостеролов разделяли в изотермических условиях при 270, 245 и 230 °С соответственно. С. Ли [182] использовал комбинированный температурный режим (рис. 33).

Примерно в половине работ применяют обычные, заполненные сорбентом колонки длиной 1,8—2,1 м и диаметром 2—4 мм. Использование более длинных набивных колонок не приводит к существенному улучшению качества разделения. В литературе приведены данные по приготовлению насадочных колонок с N 4200, 2,5 м×4 мм, 1% SE-30 [65], N 5600, 2,4 м×2 мм, 1% SE-30 (A. Rozansku, 1966 г.), N 3600, 1,8 м×4 мм, 1% SP-525, 1% HI-EFF-8BP, 1% дексила-300 (H. Nordby, S. Nagy, 1973 г.). Неподвижные фазы в количестве 1—3% от массы носителя наносят на силанизированные носители типа газохром Q (зернием 0,177—0,149÷0,149—0,125 мм). Газохроматографическую систему дополнительно дезактивируют введением проб гексаметилдиси-лазана. Достижимая разделительная способность колонок позволяет определять 8—10 обычно встречающихся компонентов, причем

с помощью ГХ-МС показано, что нередко хроматографические пики состоят из нескольких соединений. Наблюдается тенденция все более широкого привлечения микронабивных и капиллярных колонок типа SCOT и WCOT для анализа стеролов. В. Баас [63] разделил на капиллярной колонке 25 м×0,24 мм (SE-30, 270 °С) β-амирин и германикол (α 1,03). К. Тэйлор и др. [272] анализировали продукты анаэробной бактериальной деградации холестерина



Рис. 34. Хроматограмма триметилсилильных эфиров стеролов из современного осадка бухты Баффин, Канада. Стеклоянная капиллярная колонка 20 м×0,3 мм, SE-52, 230 °С [157].

1 — 22-транс-дегидрохолестерол; 2 — 5α-холест-22-ен-3β-ол; 3 — холестерол; 4 — холестанол; 5 — 24-метилхолеста-5,22-диен-3β-ол; 6 — 24-метил-5α-холест-22-ен-3β-ол; 7 — 24-метил-5β-холестан-3β-ол; 8 — 24-метилхолест-5-ен-3β-ол; 9 — 24-метил-5α-холестан-3β-ол; 10 — 24-этилхолеста-5,22-Е-диен-3β-ол; 11 — 24-этил-5α-холест-22-ен-3β-ол; 12 — 24-этилхолест-5-ен-3β-ол; 13 — 24-этил-5α-холестан-3β-ол

на стеклянной капиллярной колонке 15 м×0,32 мм с SE-52, дезактивированной до нанесения НФ силинизацией по К. Гробу [139]. Условия анализа: газ-носитель водород,  $v$  1,5—2,0 мл/мин, 80→280 °С, 4 °С/мин,  $t$  дозатора 250 °С, ввод без деления потока, внутренний стандарт 5αН-холестан.

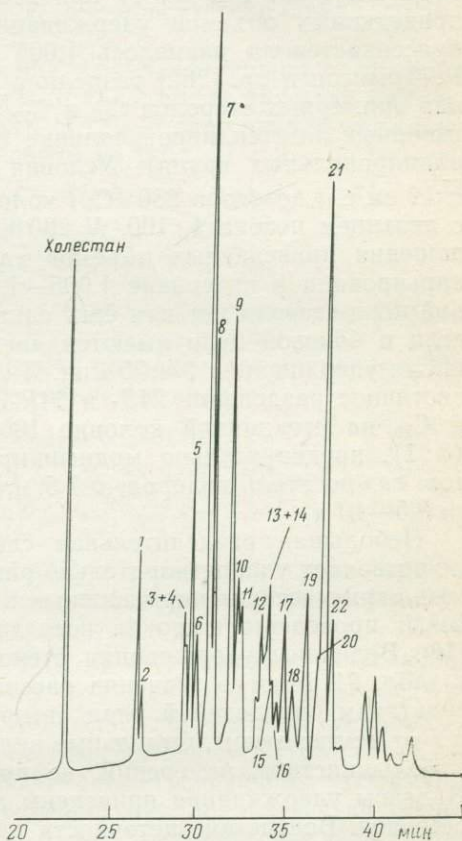
Я. Боон и др. [78], применяя хромото-масс-фрагментографию на колонке типа SCOT (42 м×0,75 мм, OV-101, 95→280 °С, 3 °С/мин), идентифицировали в диатомовом иле десять гопановых кислот C<sub>29</sub>—C<sub>34</sub> в виде метиловых эфиров и девять простых эфиров стеролов C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> с эфирными частями C<sub>8</sub>—C<sub>9</sub>. Те же авторы обнаружили в современном осадке Черного моря, богатом остатками динофлагеллятов, диностерол (колонка 25 м×0,25 мм, OV-101, 140→280 °С, 4 °С/мин).

Для анализа стеролов из современных осадков бухты Баффин была успешно применена стеклянная капиллярная колонка (рис. 34) [157]. Колонка отделяет Δ<sup>5</sup>- и Δ<sup>5,22</sup>-стеролы от 5α-станолов, например холестерол от холестанола ( $V_{r\text{отн}}$  1,017), 24-метилхолест-5-ен-3β-ол от 24-метил-5α-холестан-3β-ола (1,019), 24-этилхолест-5-ен-3β-ол от 24-этил-5α-холестан-3β-ола (1,019). Наблюдается частичное разделение 24-метил-5α-холест-22-ен-3β-ола и 24-метил-5β-холестан-3β-ола (1,011). Капиллярная колонка с

SE-54 (20 м×0,32 мм, 150→250 °С, 4 °С/мин, гелий, 1,5—2 мл/мин, прямое дозирование при комнатной температуре) позволяет разделять стеролы и соответствующие станолаы, 24-метилхолестерол и 24-метиленхолестерол [122]. Чувствительность анализа стеролов в морской воде составляет на такой колонке 0,1 нг/л, средняя ошибка определения ±15 %, максимальная ±30 %. Информация о составе 20 стеролов в современных осадках и морской воде была

Рис. 35. Хроматограмма связанных стеролов современного морского осадка в виде ацетатов стеролов. Стеклянная капиллярная колонка, 20 м×0,36 мм, SE-54, 150→250 °С, 4 °С/мин, ввод пробы без деления потока при комнатной температуре [180].

1 — 24-норхолеста-5,22-диен-3β-ол; 2 — 24-норхолест-22-ен-3β-ол; 3 — холеста-5,22Z-диен-3β-ол или 27-нор-24-метилхолеста-5,22Е-диен-3β-ол; 4 — 5α-холест-22Z-ен-3β-ол или 27-нор-24-метилхолест-22Е-ен-3β-ол (патиностерол); 5 — холеста-5,22Е-диен-3β-ол (22-дегидрохолестерол); 6 — 5β-холест-22Е-ен-3β-ол; 7 — холест-5-ен-3β-ол (холестерол); 8 — 5α-холестан-3β-ол (холестанол); 9 — 24-метилхолеста-5,22-диен-3β-ол (брасикастерол или криностерол); 10 — 24-метил-5α-холест-22-ен-3β-ол (спонгистерол), 11 — (22 или 23)-метил-5α-холестан-3β-ол (?); 12 — 24-метилхолеста-5,24(28)-диен-3β-ол (24-метиленхолестерол); 13 — 24-метилхолест-5-ен-3β-ол (кампестерол или 22,23-дигидробрасикастерол); 14 — 24-метил-5α-холестан-3β-ол; 15 — 23,24-диметилхолеста-5,22-диен-3β-ол; 16 — 23,24-диметил-5α-холест-22-ен-3β-ол; 17 — 24-этилхолеста-5,22-диен-3β-ол (стигмастерол или пориферастерол); 18 — 23,24-диметил-5α-холест-23-ен-3β-ол (?) или цис-трансизомер соединения; 16; 19 — 23,24-диметил-холест-5-ен-3β-ол (?); 20 — 23,24-диметил-5α-холестан-3β-ол; 21 — 24-этилхолест-5-ен-3β-ол (β-ситостерол или клиностерол); 22 — 24-этил-5α-холестан-3β-ол (стигмастанол)



получена также на стеклянной капиллярной колонке с SE-54 (рис. 35) [180, 181]. С. Ли и др. [182] обращают внимание на большую важность решения проблемы разделения эпимеров стеролов при С-24 для распознавания наземного или морского происхождения ОВ. Полагают, что в высших растениях содержатся преимущественно 24R-стеролы, в водорослях 24S-стеролы (G. Patterson, 1971 г.). В частности, β-ситостерол, или 24R-24-этил-холест-5-ен-3β-ол, является преобладающим стеролом в высших растениях, а его эпимер клиностерол находят в зеленых водорослях и

губках. С помощью ГХ и ГХ-МС определяют лишь сумму этих соединений. Выделение индивидуальных веществ из ОВ в количестве, достаточном для анализа методом ЯМР, представляет трудную задачу. В связи с этим значительный интерес представляют сообщения о разделении 24R- и 24S-изомеров стеролов. Т. Ито и др. [267] наблюдали различные величины удерживания у индивидуальных изомеров на стеклянной капиллярной колонке  $30 \text{ м} \times 0,3 \text{ мм}$  с OV-1 и OV-17 при  $260^\circ \text{C}$ . Так, например, отношение приведенных объемов удерживания кампестерола и 22-дигидробрассикастерола равнялось 1,005 на OV-1 и 1,004 на OV-17. Р. Томпсон и др. [282] разделили полностью или частично девять пар эпимерных стеролов  $\text{C}_{28}$  и  $\text{C}_{29}$  в виде триметилсилильных производных на стеклянной колонке  $115 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$  с SP-2340 (75 % цианпропильных групп). Условия опытов: газ-носитель водород,  $\bar{v}$  19 см/с,  $t$  дозатора  $280^\circ \text{C}$ ,  $t$  колонки 185 или  $195^\circ \text{C}$ , ввод пробы с делением потока 1:100,  $N$  290 000 для холестерина ( $k=6$ ). Отношения приведенных объемов удерживания эпимеров при C-24 варьировали в интервале 1,005—1,029;  $t_{r24R} > t_{r24R}$ , если в боковой цепи стерола нет или есть одна двойная связь, и  $t_{r24S} < t_{r24S}$ , если в боковой цепи имеются две двойные связи. Максимальное время удерживания 2 ч 26 мин. Дж. Максвелл и др. [198] получили частичное разделение 24S- и 24R-изомеров ацетатов станолов  $\text{C}_{28}$  и  $\text{C}_{29}$  на стеклянной колонке  $100 \text{ м} \times 0,24 \text{ мм}$  с ДЭГС+ПЭГС (3:1), предварительно модифицированной  $\text{BaCO}_3$ . Условия опытов: газ-носитель водород,  $v$  7,5 мл/мин,  $40 \rightarrow 160^\circ \text{C}$ , время анализа 8,5—10 ч.

Небольшая разделительная способность насадочных колонок не позволяет удовлетворительно разделять некоторые так называемые «критические» пары важных в геохимическом плане стеролов. Были проведены широкие исследования по поиску селективных НФ. Величины удерживания стеролов на разных НФ приведены в табл. 21. Многие значения рассчитаны нами как средние по результатам определений ряда авторов с учетом зависимости  $V_{r \text{ отн}}$  и  $I$  от температуры. Отдельные величины  $V_{r \text{ отн}}$ , не согласующиеся с большинством измерений, не принимались нами во внимание. Индексы удерживания приведены для триметилсилильных эфиров стеролов. Вследствие неточности измерений, принятия приближенности независимости  $V_{r \text{ отн}}$  от природы производных стеролов, искажения данных за счет адсорбции на твердом носителе и других поверхностях газохроматографической системы, ошибок при усреднении данных и т. д. пользоваться данными табл. 21 для идентификации следует с осторожностью. Особенно сильные вариации могут иметь место для индексов удерживания. Величины удерживания стеролов, приведенные в табл. 21, позволяют предсказать возможные компоненты в данном месте хроматограммы. Это имеет немаловажное значение при интерпретации масс-спектров и фрагментограмм. Разделение пробы на специально подобранных НФ существенно облегчает идентификацию стеролов в трудных случаях.

Сходность строения углеродного скелета стеролов позволяет вычислять относительные объемы удерживания соединений по заданной структуре молекулы. Для расчетов предложено уравнение [90, 249]  $C_n^0 C_n^{x,y} = C_n^x C_n^y$ , где  $C_n^0$ ,  $C_n^x$ ,  $C_n^y$ ,  $C_n^{x,y}$  — относительные объемы удерживания стеролов с идентичной структурой и пространственной конфигурацией, различающихся лишь по количеству и расположению двойных связей в молекуле (0 — отсутствие двойной связи;  $x$  и  $y$  — присутствие двойной связи в положениях соответственно  $x$  и  $y$ ;  $x, y$  — присутствие двух двойных связей в положениях  $x$  и  $y$ ).

Как показали наши вычисления, уравнение можно распространить на стеролы с тремя двойными связями. В качестве примера приведем расчеты относительного объема удерживания эргостерола на SE-30. Исходные данные взяты из табл. 21

$$C_{28}^{5,7,22} = (C_{28}^5 C_{28}^7 C_{28}^{22}) / (C_{28}^0 C_{28}^0) = 1,23;$$

$$C_{28}^{5,7,22} = (C_{28}^{7,22} C_{28}^5) / C_{28}^0 = 1,22;$$

$$C_{28}^{5,7,22} = (C_{28}^{5,7} C_{28}^{22}) / C_{28}^0 = 1,22.$$

Как видно из полученных результатов, значения  $V_{r \text{ отн}}$  эргостерола, рассчитанные по  $V_{r \text{ отн}}$  различных соединений, весьма близки, что подтверждает справедливость приведенного уравнения. Могут быть использованы также соотношения вида

$$C_n^x / C_n^0 = C_{n+1}^x / C_{n+1}^0 = C_{n+2}^x / C_{n+2}^0;$$

$$C_n^x / C_{n+1}^x = C_{n+1}^x / C_{n+2}^x = C_{n+1}^{x,y} / C_{n+1}^x = C_{n+1}^{x,y} / C_{n+2}^{x,y} =$$

$$= C_{n+1}^{x,y,z} / C_{n+1}^{x,y} = C_{n+1}^{x,y,z} / C_{n+2}^{x,y,z},$$

где  $n$ ,  $n+1$ ,  $n+2$  — число атомов С в молекуле стерола, причем увеличение углеродного числа происходит за счет приращения углеродной цепочки в положении С-24.

Приведенные формулы являются приближенными. Максимальная ошибка составляет 6 %.

При другом методе расчета индексов удерживания стеролов по структуре соединения используется уравнение [105]  $I = Ea + \sum Q_i c_i + b$ , где  $E$  — безразмерный параметр, функция молекулярного объема и общей электронной энергии;  $Q_i$  — эффективный заряд  $i$ -го атома С молекулы;  $a$ ,  $b$ ,  $c_i$  — эмпирические константы. Средняя ошибка метода для SE-30 составляет 5,7, для QF-1 — 19,2 единиц.

Разработана методика распознавания обычных стеролов (т. е. 4-десметилстеролов), 4-монометил- и 4-диметилстеролов по отношениям относительных объемов удерживания 3-оксостероида и соответствующего свободного стерола [125]. Наиболее селективной НФ для групповой идентификации стеролов оказалась QF-1. Значения указанного отношения для десметилстеролов (кроме  $\Delta^5$ -стеролов) составили 1,83—2,05,  $\Delta^5$ -стеролов 3,28—3,37, 4-монометилстеролов 1,67—1,76, 4,4-диметилстеролов 1,47—1,62. Для целей качественного анализа применимо также отношение относи-

## Относительные объемы и индексы удерживания стеролов

Соединение	Неподвижные фазы (температура, °C)															
	SE-30 (250)	UCCW-982 (260)	SE-52 (230)	Дексил-300 (260)	XE-61 (240)	OV-17 (265)	OV-25 (260)	Полифениловый эфир (250)	QF-1 (230)	XE-60 (230)	HГC (220)	Силлар-5С (230)	SP-1000 (240)	H1-EFF-8BP (240)		
	$V_{г\text{отн}}$	$I$	$V_{г\text{отн}}$				$I$	$V_{г\text{отн}}$								
22-транс-24-Норхолеста-5,22-диен-3β-ол	0,65	2965	—	—	0,63	—	0,66	—	—	—	—	—	0,65	0,66	0,63	
5α-Холестан-3β-ол, холестанол	1,02	3130	1,01	1,02	1,04	1,04	1,00	3285	1,00	1,02	1,05	0,99	0,89	0,99	0,95	0,99
Холест-4-ен-3β-ол	1,00	3125	1,00	—	1,01	—	1,00	3285	1,00	—	1,00	—	—	1,00	1,00	1,00
Холест-5-ен-3β-ол, холестерол	1,00	3125	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	3285	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5α-Холест-7-ен-3β-ол, лазостерол	1,12	3170	1,13	1,13	1,14	1,16	1,17	3350	1,19	1,26	1,11	1,14	1,13	1,23	1,20	1,21
5α-Холест-8-3β-ол	1,05	3145	—	—	—	—	—	—	—	1,07	1,01	—	—	—	—	1,01
5α-Холест-8(14)-ен-3β-ол	1,00	3125	—	1,00	—	1,03	—	—	—	—	0,99	0,95	0,91	—	—	—
5α-Холест-14-ен-3β-ол	0,99	3120	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	3285	0,99	—	0,99	0,99	0,97	0,99	0,99	0,99
5α-Холест-22-ен-3β-ол, <i>цис</i>	0,89	3080	—	0,93	—	—	—	—	—	—	0,88	—	—	—	—	—
5β-Холестан-3β-ол, копростанол	0,90	3085	—	0,92	—	0,88	0,82	—	—	0,74	0,91	0,90	0,79	—	—	0,76
5β-Холест-7-ен-3β-ол	0,89	3080	—	—	—	—	—	—	—	0,77	0,88	—	—	—	—	0,76
5β-Холест-8(14)-3β-ол	0,90	3085	—	—	—	—	—	—	—	0,75	0,91	—	—	—	—	0,77
5α-Холестан-3α-ол, эпихолестанол	0,95	3100	—	—	—	—	0,84	—	—	0,82	0,93	—	—	—	—	0,80
Холеста-5,7-диен-3β-ол	1,09	3160	—	—	1,12	—	—	—	—	1,23	1,11	1,23	—	1,27	1,22	1,30
Холеста-5,22-диен-3β-ол, <i>цис</i>	0,87	3070	—	—	—	—	—	—	—	0,87	0,88	—	—	—	—	0,88
Холеста-5,22-диен-3β-ол, <i>транс</i>	0,91	3090	—	0,91	0,89	—	—	—	—	0,92	0,89	0,91	0,96	0,93	—	0,91
Холеста-5,24-диен-3β-ол, десмо-стерол	1,09	3155	1,09	1,08	1,10	1,16	1,19	3350	1,24	1,29	1,08	1,21	1,39	1,31	1,33	1,29
Холеста-5,25-диен-3β-ол	1,07	3150	—	—	—	—	—	—	—	1,27	1,12	—	—	—	—	1,31
5α-Холеста-7,22-диен-3β-ол	1,01	3130	—	1,02	—	1,07	—	—	—	—	1,02	1,04	—	—	—	—
5α-Холеста-8,14-диен-3β-ол	1,03	3135	—	—	—	—	—	—	—	1,07	0,97	—	—	—	—	1,09
5α-Холеста-8,24-диен-3β-ол, зимостерол	1,13	3170	—	—	—	—	1,25	3375	—	1,39	1,09	—	—	—	—	1,30
Холеста-5,7,22-триен-3β-ол	0,99	3120	—	—	—	—	—	—	—	1,14	1,00	—	—	—	—	1,21
Холеста-5,22-24-триен-3β-ол	0,94	3100	—	—	—	—	—	—	—	1,37	0,90	—	—	—	—	1,35
24R-метил-5α-холестан-3β-ол, кампестанол	1,33	3230	1,32	1,30	1,33	1,31	1,30	3390	1,30	1,32	1,36	1,27	—	1,31	1,23	1,31
24R-метил-холест-5-ен-3β-ол, кампестерол	1,30	3220	1,31	1,28	1,30	1,31	1,30	3390	1,30	1,29	1,30	1,27	1,32	1,31	1,29	1,32
24-Метил-5α-холест-7-ен-3β-ол	1,45	3260	1,47	—	1,48	—	1,52	3445	1,55	1,63	1,42	—	—	1,60	1,56	1,59
24-Метил-5α-холест-8-ен-3β-ол	1,34	3230	1,30	—	1,38	—	1,32	3395	1,35	1,38	1,30	—	—	1,37	1,34	1,33
24-Метил-5α-холест-8(14)-ен-3β-ол	1,28	3215	—	1,32	1,26	1,31	1,31	3390	1,34	1,27	1,24	1,22	1,19	1,35	1,23	1,23
24-Метил-5α-холест-14-ен-3β-ол	1,29	3220	1,30	—	1,30	—	1,29	3385	1,29	—	1,29	—	—	1,29	1,28	1,30
24-Метил-5α-холест-22-ен-3β-ол, спонгестерол	1,15	3175	1,14	1,11	—	—	1,14	3340	1,12	—	—	—	—	1,31	—	—
24-Метилхолеста-5,7-диен-3β-ол	1,41	3250	—	—	1,44	1,53	1,52	3445	1,55	1,60	1,44	1,64	1,88	1,64	1,53	1,65
24R-метилхолеста-5,22Е-диен-3β-ол, брассикастерол	1,12	3170	1,12	1,11	1,10	1,15	1,12	3330	1,12	1,09	1,09	1,08	1,16	1,10	1,12	1,10
24-Метилхолеста-5,24-диен-3β-ол	1,48	3270	—	1,44	—	1,58	1,60	3465	—	—	1,39	1,53	1,83	—	—	—
24-Метилхолеста-5,24(28)-диен-3β-ол, 24-метиленхолестерол	1,26	3210	1,28	1,30	1,29	1,32	1,33	3405	1,40	1,39	1,28	1,34	1,53	1,44	1,44	1,43
24-Метилхолеста-7,9-диен-3β-ол	1,39	3245	—	—	1,42	—	1,49	3440	1,54	—	1,36	—	—	1,60	1,56	1,55
24-Метил-5α-холеста-7,14-диен-3β-ол	1,31	3225	—	—	1,33	—	1,39	3410	1,44	—	1,30	—	—	1,51	1,52	1,46
24-Метил-5α-холеста-7,22-диен-3β-ол	1,25	3210	1,27	1,25	1,29	1,31	1,33	3395	1,35	1,37	1,20	1,24	1,26	1,38	1,33	1,34
24-Метил-5α-холеста-7,24(28)-диен-3β-ол	1,42	3255	—	—	—	—	1,58	3460	—	1,76	1,40	—	—	—	—	1,74
24-Метил-5α-холеста-8,14-диен-3β-ол	1,32	3225	—	—	1,35	—	1,39	3410	1,44	1,38	1,25	—	—	1,47	1,49	1,45
24-Метил-5α-холеста-8,24(28)-диен-3β-ол, фекостерол	1,33	3230	—	—	—	—	1,38	3405	—	1,47	1,29	—	—	—	—	1,46

Соединение	Неподвижные фазы (температура, °С)															
	SE-30 (250)	UCCW-982 (250)	SE-82 (230)	Дексил-300 (260)	XE-61 (240)	OV-17 (265)	OV-25 (260)	Полифениловый эфир (250)	QE-1 (230)	XE-60 (230)	НГС (220)	Силар-5С (230)	SP-1000 (240)	HI-EFF-8BP (240)		
	V <sub>г</sub> отн	I	V <sub>г</sub> отн		I		V <sub>г</sub> отн									
24-Метил-5α-холеста-8(14), 22-диен-3β-ол	1,10	3160	—	—	1,06	—	1,13	3335	1,16	—	1,08	—	—	1,15	1,08	1,04
24-Метил-5α-холеста-14,22-диен-3β-ол	1,12	3170	—	—	1,11	—	1,11	3330	1,11	—	1,06	—	—	1,11	1,10	1,10
24R-метилхолеста-5,7,22-триен-3β-ол, эргостерол	1,22	3200	—	1,24	1,22	1,35	1,32	3395	1,36	1,33	1,22	1,33	1,64	1,49	1,47	1,43
24-Метил-5α-холеста-7,9(11),22-триен-3β-ол	1,18	3185	—	—	1,21	—	1,31	3390	1,35	1,28	1,13	—	—	1,40	1,33	1,29
24-Метил-5α-холеста-7,14,22-триен-3β-ол	1,13	3170	—	—	—	—	—	—	—	1,18	1,07	—	—	—	—	1,18
9αH,10βCH <sub>3</sub> -эргостерол, лумистерол	0,77	3030	1,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24R-этил-5α-холестан-3β-ол, стигмастанол	1,68	3310	1,62	1,61	—	1,63	1,60	3465	1,61	1,57	1,63	1,56	1,40	1,56	1,50	1,59
24R-этил-холест-5-ен-3β-ол, β-ситостерол	1,64	3305	1,60	1,58	1,61	1,60	1,60	3465	1,61	1,54	1,57	1,58	1,58	1,53	1,58	1,60
24-Этил-5α-холест-7-ен-3β-ол	1,81	3345	1,78	1,80	1,86	1,90	1,86	3520	1,91	1,93	1,76	1,74	1,81	1,93	1,90	1,92
24-Этил-5α-холест-8-ен-3β-ол	1,70	3320	—	—	—	—	—	—	—	1,65	1,57	—	—	—	—	1,59
24-Этил-5α-холест-8(14)-ен-3β-ол	1,61	3300	—	—	1,54	—	1,61	3435	1,67	1,52	1,53	—	—	1,62	1,51	1,51
24-Этил-5α-холест-14-ен-3β-ол	1,63	3305	—	—	1,60	—	1,59	3450	1,60	—	1,53	—	—	1,53	1,55	1,58
24-Этил-5α-холест-24(28)E-ен-3β-ол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,70	—	—
24-Этил-5α-холест-22-ен-3β-ол	1,44	3260	—	1,41	—	—	1,42	3420	—	—	—	—	—	1,32	—	—
24-Этил-5α-холест-24(28)Z-ен-3β-ол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,82	—	—
24-Этилхолеста-5,7-диен-3β-ол	1,76	3335	—	—	1,79	1,91	1,85	3520	1,90	1,88	1,73	2,00	2,25	2,20	1,90	2,01
24S-этилхолеста-5,22E-диен-3β-ол, стигмастерол	1,42	3255	1,41	1,37	1,36	1,42	1,40	3415	1,41	1,32	1,33	1,32	1,37	1,34	1,38	1,35
24-Этилхолеста-5,24(28)E-ен-3β-ол, фукостерол	1,64	3305	1,61	1,57	1,62	1,68	1,69	3485	1,76	1,68	1,56	1,65	1,79	1,72	1,75	1,75
24-Этилхолеста-5,24(28)Z-диен-3β-ол, изофукостерол, Δ <sup>5</sup> -авеностерол	1,69	3315	—	—	1,67	—	1,75	3500	1,84	1,79	1,58	—	—	1,83	1,89	1,84
24-Этилхолеста-5,25-диен-3β-ол	1,55	3285	—	—	1,52	—	1,64	3475	1,67	1,59	1,50	1,60	1,74	1,70	1,68	1,67
24-Этил(5α-холеста-7,9-диен-3β-ол	1,75	3330	1,70	—	1,76	—	1,81	3510	1,86	—	1,65	—	—	1,91	1,89	1,85
24-Этил-5α-холеста-7,9(11)-диен-3β-ол	1,74	3330	1,70	—	—	—	1,82	3515	1,85	—	—	—	—	—	—	—
24-Этил-5α-холеста-7,14-диен-3β-ол	1,68	3310	1,66	—	1,67	—	1,72	3495	1,78	—	1,59	—	—	1,83	1,82	1,77
24R-этил-5α-холеста-7,22-диен-3β-ол, хондриластерол	1,59	3295	1,57	—	1,62	1,65	1,66	3480	1,69	1,65	1,49	1,60	1,60	1,72	1,73	1,64
24-Этил-5α-холеста-7,24-диен-3β-ол	1,97	3375	1,94	—	2,03	—	2,18	3580	2,19	—	1,88	—	—	2,27	2,24	2,22
24-Этил-5α-холеста-7,24(28)Z-диен-3β-ол, Δ <sup>7</sup> -авенастерол	1,89	3360	—	—	1,92	—	2,04	3555	2,13	2,24	1,76	—	—	2,19	2,20	2,19
24-Этил-5α-холеста-7,25-диен-3β-ол	1,73	3325	—	—	—	1,92	1,90	3530	1,96	1,99	1,65	1,84	2,03	2,06	2,04	2,03
24-Этил-5α-холеста-8,14-диен-3β-ол	1,67	3315	—	—	1,66	—	1,71	3490	1,78	1,65	1,54	—	—	1,79	1,76	1,76
24-Этил-5α-холеста-14,22-диен-3β-ол	1,42	3255	—	—	1,41	—	1,40	3415	1,41	—	1,34	—	—	1,36	1,35	1,36
24-Этилхолеста-5,7,22-триен-3β-ол	1,54	3280	1,52	—	—	—	1,63	3470	1,68	1,61	1,50	1,70	—	—	—	1,73
24-Этилхолеста-5,22,25-триен-3β-ол	1,35	3235	—	—	1,30	—	1,48	3435	1,53	—	1,36	—	—	1,56	1,55	1,55
24-Этилхолеста-7,22,25-триен-3β-ол	1,59	3295	—	—	1,56	1,71	1,80	3510	1,85	1,85	1,51	1,58	1,90	1,92	1,92	1,86
24-Этилхолеста-8,14,24(28)-триен-3β-ол	1,71	3320	—	—	—	—	—	—	—	1,90	1,53	—	—	—	—	1,99

Соединение	Неподвижные фазы (температура, °С)															
	SE-30 (250)		UCCW-982 (250)	SE-52 (230)	Дексил-300 (260)	XE-61 (240)	OV-17 (265)	OV-25 (260)	Полифениловый эфир (250)	QE-1 (230)	XE-60 (230)	НГС (220)	Силар-5С (230)	SP-1000 (240)	Н1-ЕФФ-8БР (240)	
	$V_{г\text{ отн}}$	$I$	$V_{г\text{ отн}}$				$I$	$V_{г\text{ отн}}$								
4 $\alpha$ -Метил-5 $\alpha$ -холестан-3 $\beta$ -ол	1,21	3195	—	—	—	—	1,13	3335	—	—	1,10	—	—	—	—	1,00
4 $\alpha$ -Метил-5 $\alpha$ -холест-7-ен-3 $\beta$ -ол, лофенол	1,32	3225	—	—	—	—	—	—	—	1,32	1,25	—	—	—	—	1,32
4 $\alpha$ , 24-Диметил-холест-8-ен-3 $\beta$ -ол	1,58	3295	—	—	—	—	—	—	—	1,41	1,46	—	—	—	—	1,44
4 $\alpha$ -Метил-5 $\alpha$ -холеста-8,24-диен-3 $\beta$ -ол	—	—	—	—	—	—	1,38	3405	—	—	—	—	—	—	—	—
4 $\beta$ -Метил-холест-5-ен-3 $\beta$ -ол	1,06	3150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 $\alpha$ , 24-Диметилхолеста-8,14-диен-3 $\beta$ -ол	1,52	3280	—	—	—	—	—	—	—	1,42	1,39	—	—	—	—	1,54
4 $\alpha$ , 24-Диметилхолеста-8,24(28)-диен-3 $\beta$ -ол	1,62	3305	—	—	—	—	1,55	3450	—	1,79	1,57	—	—	—	—	1,89
4 $\alpha$ -Метил-24-этилхолеста-8-ен-3 $\beta$ -ол	1,95	3370	—	—	—	—	—	—	—	1,67	1,74	—	—	—	—	1,69
4 $\alpha$ -Метил-24-этилхолеста-8,14-диен-3 $\beta$ -ол	1,89	3360	—	—	—	—	—	—	—	1,69	1,67	—	—	—	—	1,88
4,4-Диметил-5 $\alpha$ -холестан-3 $\beta$ -ол	1,47	3265	—	—	—	—	1,39	3410	—	—	1,12	—	—	—	—	1,22
4,4-Диметил-холест-5-ен-3 $\beta$ -ол	1,43	3260	—	—	—	—	1,39	3410	—	—	1,18	—	—	—	—	1,22
4,4,14 $\alpha$ -Триметил-5 $\alpha$ -холестан-3 $\beta$ -ол, ланостанол	2,01	3381	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,4,14 $\alpha$ -Триметил-5 $\alpha$ -холест-7-ен-3 $\beta$ -ол	1,64	3305	—	—	—	—	—	—	—	1,45	—	—	—	—	—	1,41
4,4,14 $\alpha$ -Триметил-5 $\alpha$ -холеста-8,24-диен-3 $\beta$ -ол, ланостерол	1,60	3300	1,61	—	1,57	—	1,66	3480	1,66	1,41	1,60	—	—	1,62	1,52	1,50
4,4,14 $\alpha$ -Триметил-5 $\alpha$ -холест-8-ен-3 $\beta$ -ол	1,46	3265	—	—	—	—	—	—	—	1,08	1,50	1,21	—	—	—	1,15
4,4,14 $\alpha$ -Триметил-5 $\alpha$ -холест-9(11)-ен-3 $\beta$ -ол	1,55	3285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\alpha$ -Амирин	1,70	3320	—	—	—	—	1,90	3530	—	—	1,85	—	—	—	—	2,00
$\beta$ -Амирин	1,58	3295	1,66	—	1,80	—	1,68	3485	1,74	—	1,68	—	—	1,76	1,63	1,75
Лулеол	1,72	3325	—	—	—	—	1,99	3545	—	—	1,85	—	—	—	—	2,25
Горгостерол	2,22	3420	—	—	—	—	—	—	—	2,51	2,18	—	—	—	—	2,49
Сарингостерол	2,50	3465	—	—	—	—	—	—	—	4,24	2,89	—	—	—	—	6,93

Примечание. Таблица составлена по данным Х. Норбди и С. Наги (H. Norbdy, S. Nady, 1973 г.), Д. Айdlера и П. Вайзмана (D. K. Idler, P. Wiseman, 1971 г.), Г. Паттерсона (G. Patterson, 1971 г.), а также других исследователей [65, 82, 92, 125, 148, 149, 154, 165, 265, 267].

тельных объемов удерживания ацетата стерола и свободного стерола.

Зависимость индексов удерживания от температуры не использовалась в качественном анализе стеролов. Значения  $\Delta I/\Delta T$  на SE-30, OV-1 и OV-17 лежат в пределах 2—2,5 [104]. Найдено, что 5 $\alpha$ -изомеры обладают большими величинами отношения  $\Delta I/\Delta T$ , чем 5 $\beta$ -изомеры, а алкановая боковая цепь увеличивает значение  $\Delta I/\Delta T$ .

В качестве основных средств идентификации применяют совместное введение пробы с эталонами в колонки с различными НФ. Двойной анализ исходной пробы и пробы, обработанной триметилсилилирующим агентом, оказался полезным для отделения некоторых стеролов от сопутствующих компонентов (K. Gerhardt, C. Gehrke, I. Rogers, M. Flynn, 1977 г.).

Количественный анализ стеролов проводится обычно без применения поправочных коэффициентов методами нормировки или стандарта (холестан). Несмотря на близость строения молекул стеролов, вследствие адсорбции, разложения и, вероятно, других причин, могут быть потери при хроматографировании, и в каждом конкретном случае необходимо проверять значения поправочных коэффициентов. Особенно большие ошибки могут иметь место в расчетах по методу стандарта с холестаном. Для триметилсилильных производных стеролов с ПИД получены следующие значения относительных массовых откликов: холестерол 1,00; кампестерол 0,91; стигмастерол 0,95;  $\beta$ -ситостерол 0,77 (A. Rozanski, 1966 г.). Были использованы стальная колонка и инертные носители газохром Z и диатопорт S. Газохроматографическая система дезактивировалась введением проб гексаметилдисилазана при 120 °С. На силанизированном стеклянном капилляре с увеличением пробы с 10 до 120 нг отношение концентраций триметилсилильного эфира холестерола и холестана увеличивалось с 0,38 до 0,53 (M. Novotny, A. Zlatkis, 1971 г.). Со стандартом холестаном были получены нелинейные калибровочные графики [120]. Средняя ошибка определения стеролов в морской воде на стеклянной капиллярной колонке составила 15 %, максимальная 30 %, чувствительность анализа 0,1 нг/л [122].

## ГЕОХИМИЯ СТЕРОЛОВ

Геохимические аспекты практического применения данных о составе стеролов в современных и древних осадках имеют два направления. Во-первых, на примере стеролов и станолов исследуются химические и биохимические реакции диагенетического преобразования ОВ, выявляется механизм преобразования исходных кислородсодержащих соединений в УВ в зависимости от окружающих условий. Во-вторых, по составу стеролов делаются выводы об относительном вкладе в ОВ морских организмов и наземной растительности. Процессы диагенетического преобразования сте-

ролов в морских, озерных и речных осадках исследовались многими учеными. Установлено, что эфиры стеролов из организмов подвергаются в озерном осадке быстрому гидролизу [280]. По другим данным эфирные стеролы присутствуют в осадках и в морской воде в заметных количествах [120, 182]. Определено, что около половины стеролов за 120 лет может переходить в «неэкстрагируемое» состояние и извлекаться растворителями только после омыления осадка [180—182]. С удалением осадка от берега отношение концентраций связанных и экстрагируемых стеролов возрастает. Не исключена возможность присутствия неэкстрагируемых стеролов в живых организмах. Состав связанных и этерифицированных стеролов отражает природу водных организмов, т. е. автохтонный источник [94]. В связанном состоянии стеролы защищены от микробиального воздействия и вследствие этого могут дать более правильную информацию о палеоокружении, чем свободные стеролы (М. Nishimura, 1977 г.). Операция гидролиза разрушает оболочку микробов и освобождает внутриклеточные стеролы [127].

Большая часть стеролов (30—40 %) разлагается за 120 лет в нестерольные продукты, а 10—20 % стеролов сохраняется без изменений [182]. Концентрация стеролов в осадках из оз. Сува уменьшается с глубиной (до 1,5 м) с 200 до 9 млн<sup>-1</sup> [209]. В почве процесс разложения идет еще интенсивнее, например 60 % холестерина разрушается в течение 1 года (G. Eglinton, 1973 г.). Станолы являются более устойчивыми соединениями. Скорость деградации холестеранола в 1,2—1,5 раза меньше, чем холестерина. Некоторые ученые допускают возможность частичного изменения углеродного скелета стеролов. Так, абсолютное преобладание холестерина в глубинных водах объясняется процессами деалкилирования, происходящими в местных организмах [120]. Выдвигается гипотеза образования 4-метилстанолов из стеролов и станолов [280]. Пути преобразования стеролов определяются окислительно-восстановительным потенциалом осадка [209]. Более высокий вклад автохтонного ОВ способствует образованию сильно восстановительной среды. В окислительных условиях происходит преимущественно деградация, а в восстановительных — восстановление стеролов.

Станолы в современных осадках были найдены многими исследователями. Установлено увеличение относительного содержания холестеранола, кампестанола и стигмастанолола с глубиной осадка, нарушаемое иногда флуктуациями палеоэкологии [127, 149, 157, 165, 182, 209]. Близость относительного распределения индивидуальных стеролов и соответствующих станолов в одних и тех же пробах [127, 280], увеличение абсолютного содержания станолов с глубиной в анаэробной зоне, сопровождаемое одновременным уменьшением количества стеролов (М. Nishimura, 1978 г.), присутствие станолов в донных осадках и отсутствие таковых в биоте озера (E. Peake, M. Stroscher, B. Baker, R. Gossen, 1972 г.), обнаружение радиоактивного холестеранола в опытах по инкубации 4-<sup>14</sup>C-холестерола в осадки в полевых и лабораторных условиях

[126, 272] — таковы экспериментальные факты, свидетельствующие в пользу процесса быстрого восстановления стеролов в станолы. Было определено, что за год восстанавливается в станолы, по одним данным, 2,5—3 % стеролов [126], по другим — от 2—4 до 5—7 % в оптимальных условиях (M. Nishimura, 1978 г.). Легче всего конверсии подвергаются  $\Delta^5$ -стеролы, труднее —  $\Delta^{5,22}$ -стеролы. При оценке степени превращения стеролов в станолы необходимо учитывать содержание станолов в живых организмах. Доля станолов из живых организмов особенно велика в осадках с большим содержанием терригенного материала.

Большинство ученых считает, что образование станолов и деградация стеролов обусловлены микробиальным воздействием. Факты восстановления стеролов в станолы культурами бактерий описаны в литературе. Состав продуктов микробиального воздействия зависит от условий и популяции микробов. На основании опытов с меченым холестерином было показано, что микробиальное восстановление холестерина в анаэробных условиях приводит к образованию  $5\beta$ -холестанола, в аэробных —  $5\alpha$ -холестанола (A. Toste, 1976 г.). У. Рид (W. Reed, 1977 г.), основываясь на данных А. Тосте, интерпретировал значения отношений содержаний  $5\alpha$ -станолов и  $5\beta$ -станолов 1:5 и 1:2 как признак восстановительных условий в осадках. В опытах с меченым холестерином, помещенным в современный озерный осадок и в анаэробный отстой сточных вод, отношение  $5\alpha/5\beta$  составляло соответственно 4:1 и 1:2 [126]. Эти же авторы нашли в современном озерном осадке подавляющее преобладание  $5\alpha$ - над  $5\beta$ -станолами ( $5\alpha/5\beta$  70, 900, 700). Микроорганизмы менее интенсивно используют холестерин, чем фитол и олеиновую кислоту [126]. Бактериальные процессы имеют меньшее значение в диагенезе стеролов, чем кислот [182]. О количестве и составе стеролов в бактериях известно очень мало. По-видимому, бактериальный ресинтез стеролов не имеет существенного значения. Процесс восстановления стеролов в стераны включает образование кроме станолов и других промежуточных продуктов [266] — стенолов (S. Gaskell, G. Eglinton [126]; B. Simoneit, A. Burlingame, 1973 г.),  $\Delta^4$ -,  $\Delta^5$ - и  $\Delta^2$ -стеренов (M. Dastillung, P. Albrecht, 1977 г.). Найдена корреляция для большинства этих соединений в современных осадках [266]. Существует также возможность протекания химической реакции диспропорционирования стеролов с переходом в полициклические арены и стераны (E. Pease e. a., 1972 г.). В свете изложенного неожиданными оказались результаты исследования стеролов в морской воде и осадках Черного моря, где было обнаружено уменьшение отношения  $5\alpha$ -холестанол/холестерин с глубиной воды в окислительной зоне от 0,20 до 0,05 и дальнейшая неизменность этого отношения в восстановительной зоне вплоть до глубины 2000 м [122]. Отношение  $5\alpha$ -холестанол/холестерин уменьшается и в восстановительных осадках с 1,18 до 1 в интервале 0—30 см. Делается вывод, что в восстановительных водах и осадках не происходит существенного превращения стеролов в станолы. По-видимому, промежуточные продукты восстанов-

ления стеролов взаимодействуют с  $\text{HS}^-$  с образованием сероорганических соединений.

По составу стеролов и станолов можно судить о доле автохтонного и аллохтонного ОВ в осадках. М. Нишимура в 1978 г. предложил показатели автохтонного (АСИ) и аллохтонного (ТСИ) вкладов:  $\text{АСИ} = \text{холестерол} + \text{холестанол} + 24\text{-метилхолеста-5,22-диен-3}\beta\text{-ол} / \Sigma \text{стеролов и станолов}$ ,  $\text{ТСИ} = 24\text{-этилхолест-5-ен-3}\beta\text{-ол} + 24\text{-этил-5}\alpha\text{-холестан-3}\beta\text{-ол} / \Sigma \text{стеролов и станолов}$ . На примере изучения осадков оз. Сува М. Нишимура показал, что АСИ возрастает от устья реки к центру озера и хорошо коррелируется со значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . Была проведена попытка количественно оценить относительное содержание морских и земных стеролов в осадках Мексиканского залива [156]. За начальные точки отсчета брали концентрацию холестерина и  $\beta$ -ситостерола в планктоне и речном осадке. Нашли, что в осадках бухт Мексиканского залива 20—30 % стеролов произошли из бентоса, 20—30 % из планктона, 60—40 % из земных растений. В осадках залива отмечено земных стеролов 34 %. Из диаграммы (рис. 36) видно, что распределение стеролов в природных экологических системах контролируется стеролами  $\text{C}_{27}$  (морские животные) и  $\text{C}_{29}$  (высшая растительность). Стеролаи  $\text{C}_{28}$ , имеющие как морские, так и терригенные источники, играют менее важную роль. Такого же мнения о возможности определения размеров привноса наземной растительности в морские осадки по соотношению  $\text{C}_{27}$  и  $\text{C}_{29}$  стеролов придерживаются и другие исследователи (D. Tusseau, M. Barbier, A. Saliot, 1978 г.). У. Хуанг и У. Мейншейн [157] обратили внимание на то, что при наличии синезеленых водорослей в биоте озера осадки содержали  $\Delta^{22}$ -стеролы. В качестве индикатора динофлагеллятов было предложено использовать диностерол [275]. Б. Симонейт [256] считает, что 4-метилстанолы являются бактериальными метчиками.

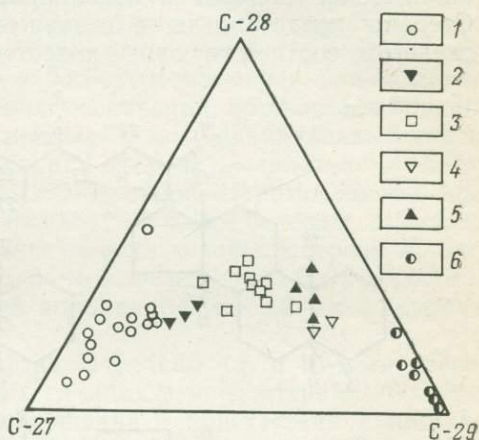


Рис. 36. Распределение стеролов  $\text{C}_{27}$ ,  $\text{C}_{28}$ ,  $\text{C}_{29}$  в биосфере [156].

1 — морской планктон; 2 — морские осадки; 3 — осадки бухт; 4 — речные и озерные осадки; 5 — почвы; 6 — высшая растительность

## СТЕРАНЫ И ТРИТЕРПАНЫ

Наибольший интерес среди циклоалканов представляют тетрациклические стераны и пентациклические тритерпаны (рис. 37). Стераны представлены в основном соединениями с углеродным скелетом, соответствующим холестеролу. Холестан в принципе мо-

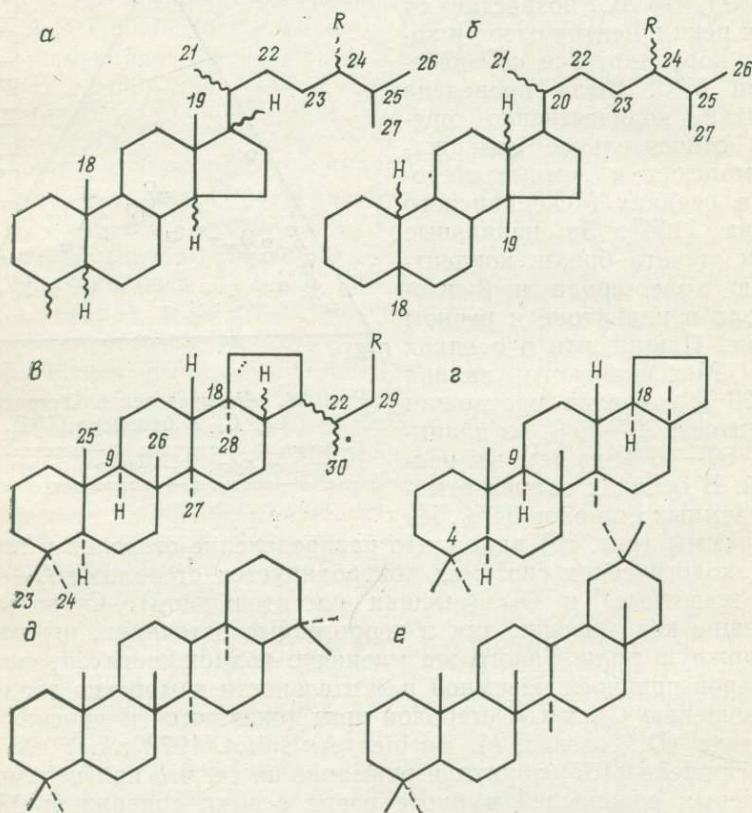


Рис. 37. Структура стеранов и тритерпанов.

*а* — стераны и изостераны; *б* — диастераны (перегруппированные стераны); *в* — гопаны и моретаны; *г* —  $18\alpha\text{H}$ -трис-22, 29, 30-норгопан; *д* — гаммацеран; *е* —  $18\alpha\text{H}$ -олеанан

жет состоять из 128 изомеров. Вследствие достаточно устойчивой конфигурации исходных биологических стеролов возможности образования новых стереоизомеров ограничены. Возможна эпимеризация хиральных центров при C-5, C-14, C-17 и C-20 [15]. Таким образом, из природных холестеранов с конфигурацией  $5\alpha\text{H}$ ,  $8\beta\text{H}$ ,

14 $\alpha$ H, 17 $\alpha$ H, 20R и 5 $\beta$ H, 8 $\beta$ H, 14 $\alpha$ H, 17 $\alpha$ H, 20R может образоваться 14 новых стереоизомеров. Образование стеранов ряда 5 $\beta$ H менее предпочтительно с термодинамической точки зрения. В опытах по нагреванию холестерина (200 °C, 1000 ч) с порошком сланца Грин-Ривер отмечено появление 5 $\alpha$ - и 5 $\beta$ -холестанов в соотношении 4:1 (M. Rhead, G. Eglinton, G. Draffan, 1971 г.). Была обнаружена положительная корреляция отношения стеранов 5 $\alpha$ H-C<sub>29</sub>/5 $\beta$ H-C<sub>29</sub> с глубиной (D. Anders, W. Robinson, 1973 г.). В нефтях и преобразованном ОБ также преобладают изомеры 5 $\alpha$ H. Гомологи холестана имеют дополнительный хиральный центр при C-24. Распознавание 24R- и 24S-стереоизомеров весьма важно для определения первоисточников соединений, но является трудной задачей. Для этого необходимо выделять индивидуальные соединения посредством комбинирования ЖХ на силикагеле и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, реакций комплексообразования с мочевиной и тиомочевинной, препаративной ГХ и идентифицировать по масс-спектрам, спектрам протонного магнитного резонанса и оптической дисперсии вращения [207]. Изомеры 24R и 24S 24-метил- и 24-этил-5 $\alpha$ H-холестана были разделены на стеклянной колонке 100 м×0,2 мм со смесью ДЭГС и ПЭГС 3:1 [198, 206].

В некоторых сланцах и нефтях встречаются 4 $\alpha$ - и 4 $\beta$ -метилстераны C<sub>28</sub>—C<sub>30</sub>, причем в незрелых сланцах 4-метилстеранов больше, чем обычных стеранов. Есть сообщения о присутствии ланостана в нефтях. В шести нефтях были идентифицированы изостераны [15]. Наиболее устойчивыми среди них являются 14 $\beta$ H, 17 $\beta$ H-изостераны. Перегруппированные стераны C<sub>27</sub>—C<sub>30</sub> с более радикально измененным скелетом (13 $\beta$ H, 17 $\alpha$ H и 13 $\alpha$ H, 17 $\beta$ H), названные диастеранами, найдены в нефтях и осадочных породах [107]. Стераны такого же типа были обнаружены в калифорнийских нефтях [251, 252]. Наличие диастеранов в геологических образцах хорошо коррелируется с открытием 20S и 20R  $\Delta^{13(17)}$ -диастеренов C<sub>27</sub>—C<sub>30</sub> в сланце Жуи, Франция [239] и современном морском осадке [98]. Перегруппированные стерены и стераны не найдены в живых организмах. Они могут образоваться в осадках из обычных станолов или стеренов в условиях кислой среды [239]. Стерены с двумя—четырьмя двойными связями найдены в больших количествах в донных осадках на шельфе юго-западной части Африки [121]. Недавно в древнем осадке обнаружены стераны C<sub>26</sub>—C<sub>28</sub> с циклопентановым кольцом А—5 $\alpha$ H- и 5 $\beta$ H-А-норстераны [56].

Пентациклические тритерпаны в осадках и нефтях состоят в основном из УВ ряда гопана (A. Van Dorsselaer, A. Ensminger, C. Spyckerelle e. a., 1974 г.; A. Ensminger, P. Albrecht, G. Ourisson e. a., 1972, 1977 гг.). В молодых осадках преобладают 17 $\beta$ H, 21 $\beta$ H-гопаны и присутствует лишь один изомер—22S или 22R [190, 212, 287]. В термически зрелых осадках и нефтях имеются 17 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H-гопаны и 17 $\beta$ H, 21 $\alpha$ H-моретаны, причем 17 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H-гопаны представлены обоими изомерами (22S и 22R) [54, 190, 219, 285, 287]. Найдены также гоп-22(29)-ен (диплоптен) [98,

285] и гоп-17(21)-ен [285], 17 $\alpha$ H, 18 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H-бис-28,30-норгопан (W. K. Seifert, J. M. Moldovan, 1978 г.; P. T. Crisp, S. Brenner, M. I. Venkatesan e. a., 1979 г.), 18 $\alpha$ H-трис-22, 29, 30-норгопан (E. V. Whitehead, 1974 г.; I. Rubinstein, O. P. Strausz, C. Spuckelle e. a., 1977 г.) трис-25, 28, 30-норморетан (P. J. Grantham, J. Posthuma, K. De Groot, 1980 г.; M. Bjørøy, J. Rullkötter, 1980 г.), 17 $\alpha$ H-метилгопаны с метильной группой в кольцах А/В [251], гаммацеран [57, 109, 124, 150], спиротритерпан (I. R. Hills, G. W. Smith, E. V. Whitehead, 1968 г.; E. V. Whitehead, 1974 г.), лупан (R. Ikap, A. Bortinger, 1971 г.), изомеры фриделана [20], 18 $\alpha$ H-олеанан (E. V. Whitehead, 1974 г.), 17 $\alpha$ H- и 17 $\beta$ H-бис-23, 28-норлупаны [241].

### ПОДГОТОВКА ПРОБЫ ЦИКЛОАЛКАНОВ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аналитическое определение полициклических нафтенов включает следующие основные этапы:

выделение фракции насыщенных и непредельных УВ;

отделение алкенов, *n*-алканов и изоалканов;

разделение фракции нафтенов на более простые составляющие;

газохроматографический или хромато-масс-спектрометрические анализы.

Органическое вещество пород экстрагируют смесью бензола с метанолом (1—3): 1 или другими растворителями. Асфальтены удаляют осаждением в растворе *n*-C<sub>5</sub>—*n*-C<sub>7</sub>. Из нефти при пониженном давлении отгоняют фракции с разной  $t_{кип}$  — от 300 до 560 °С. Насыщенные УВ выделяют методом ЖХ на колонках с силикагелем или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве элюента используют *n*-C<sub>5</sub>, *n*-C<sub>6</sub>, *n*-C<sub>7</sub>, циклогексан, петролейный эфир. Массовое соотношение пробы и адсорбента составляет 1:(50—200), а при последовательном соединении колонок с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и силикагелем может быть 1:(20—25) (D. Anders, W. Robinson, 1971 г.). Алкены, если они присутствуют в пробе, отделяют методами ТСХ [54, 285] или ЖХ [239, 279] на силикагеле с 10 % AgNO<sub>3</sub>.

Для дальнейшего концентрирования полициклических нафтенов удаляют *n*-алканы кипячением пробы в растворе изооктана или циклогексана с молекулярными ситами 5А (на 1 часть пробы берут 20 частей молекулярных сит) или комплексообразованием с мочевиной. Иногда применяют обе операции [279, 285, 287]. Отделение циклоалканов от изоалканов осуществляют на колонке с активированным углем [27] или с помощью термодиффузии [15, 20, 28, 151]. Широко применяется для фракционирования изо- и циклоалканов реакция комплексообразования с тиомочевинной. Комплексы с тиомочевинной образуют преимущественно 5 $\alpha$ -стераны и изоалканы (изопреноиды). Тритерпаны и 5 $\beta$ -стераны остаются в растворе. Не вступает в реакцию также пергидро- $\beta$ -каротан

(М. Murphy, 1967 г.). Количество связываемых в комплекс 5 $\alpha$ -стеранов может сильно изменяться в зависимости от состава пробы и природы растворителя [207]. В смеси хлороформа и метанола (1:1) осаждается лишь 20 % 20S-5 $\alpha$ -холестана, 50 % 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ -холестана, 5—27 % 5 $\alpha$ -стигмастана. Замена растворителя на чистый метанол увеличивает выход 5 $\alpha$ -стигмастана до 67 %. Метод ЖХ на сефадексе LH-20 позволяет отделить алифатические УВ от полициклических (С. Д. Пустильникова и др. [20]; R. Ikan, A. Bortinger, 1971 г.) и тритерпаны от 5 $\beta$ -стеранов [150]. На колонке 2,3 м×12,5 мм с LH-20 (элюент—смесь диоксана с ацетоном 1:1) были разделены пергидро- $\beta$ -каротан,  $\beta$ -стераны и тритерпаны [109]. Смесь тритерпанов можно далее разделить селективной адсорбцией на молекулярных ситах 10X (E. Whithead, 1973 г.). Ал. А. Петров и др. [15] фракционировали на молекулярных ситах 10X изомеры холестана. Обнаружено, что высокой селективностью обладает Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При разделении на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> смеси изо- и циклоалканов выделено три УВ C<sub>30</sub>H<sub>52</sub> с чистотой 90—98 % [151]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> применяли также для очистки индивидуальных стеранов C<sub>27</sub>—C<sub>29</sub> [277] и для дробления смеси высококипящих циклоалканов на узкие фракции (D. Anders, W. Robinson, 1971 г.). При измерении удерживаемых объемов изомерных стеранов с элюентом *n*-C<sub>5</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (колонка 2,8 м×5 мм) (см. табл. 25) получили чистые 5 $\alpha$ -кампестан, 5 $\alpha$ -эргостан, 20S-5 $\alpha$ -холестан [207]. И. Рубинштейну и др. [239] удалось разделить стерены 20R и 20S методом ТСХ на силикагеле с AgNO<sub>3</sub>.

Некоторые компоненты, которые не разделяются методом ЖХ, можно разделять препаративной ГХ. Сочетание этих методов существенно увеличивает возможности препаративного получения индивидуальных соединений.

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СТЕРАНОВ И ТРИТЕРПАНОВ

Полициклические нафтены являются высококипящими соединениями. Газохроматографический анализ осуществляют при высокой температуре на термостойких НФ. Вследствие сложности анализируемых смесей веществ, насчитывающих большое число стереоизомеров, применяют в основном стальные и стеклянные капиллярные колонки. Ниже приводится характеристика аналитических колонок, используемых для анализа стеранов и тритерпанов (относительное число колонок вычислено от общего числа 97 рассмотренных колонок).

Тип колонки	%	Неподвижные фазы	%
Капиллярные WCOT	67	SE-30, OV-1, OV-101	49
Капиллярные SCOT	11	SE-52, OV-17	11
Микронасадочные	4	Дексил-300	17
Насадочные	18	Апиезон L	20
		Полисев, ПЭГ-20М,	
		дексил-400	3

Длина капиллярных колонок, м	%	Диаметр капиллярных колонок, мм	%
10—17 . . . . .	12	0,25 . . . . .	61
21—25 . . . . .	19	0,35—0,40 . . . . .	3
30—40 . . . . .	24	0,50 . . . . .	29
45—50 . . . . .	31	0,75 . . . . .	7
60—200 . . . . .	14		

Как видно из приведенных данных, наблюдается тенденция преимущественного применения капиллярных колонок с полиметилсилоксановыми НФ типа WCOT длиной 30—50 м и диаметром 0,25 мм. Изучение температурных условий хроматографиче-

Таблица 22

Эффективность разделения капиллярных колонок

Размер колонки, м×мм	Неподвижная фаза	Температура, °С	Соединение	Число теоретических тарелок, тыс.	Ссылка
22,5×0,25	OV-101	250	<i>n</i> -C <sub>22</sub> — <i>n</i> -C <sub>36</sub>	15—25	[285]
30×0,75	OV-101	235	<i>n</i> -C <sub>28</sub>	23	[109]
30×0,25	OV-101	250	5α-Холестан	25	[285]
35×0,25	OV-101	290	—	30	[15]
35×0,25	Апиезон L	290	5α-Холестан	30	[28]
30×0,25	SE-30	—	—	40	[121]
200×0,75	OV-101	235	5α-Холестан	48	[109]
100×0,25	Апиезон L	280	—	50	[15]
60×0,5	OV-101	235	<i>n</i> -C <sub>24</sub>	54	[109]
45×0,25	Дексил-300	280	5α-Холестан	59	[285]
50×0,25	Дексил-300	280	<i>n</i> -C <sub>32</sub>	90	[47]
100×0,25	OV-101	300	<i>n</i> -C <sub>32</sub>	210	[47]

ских анализов показало, что в меньшей части работ (примерно 30 %) рекомендуется проводить разделение в изотермических условиях (250—280 °С), а по остальным методикам осуществляется программирование температуры до 280—310 °С со скоростью 3—4 °С/мин. В условиях высокой температуры необходимо применять инертные газы-носители высокой чистоты, например гелий или водород. Особенно чувствителен к примеси кислорода апиезон L, интенсивно окисляющийся при температуре выше 230 °С. Для испарителя достаточна температура 300—330 °С.

Судя по опубликованным данным (табл. 22, рис. 38, 39), применяемые капиллярные колонки обладают средней эффективностью разделения (*H* более 0,5 мм). Разделительная способность хроматографической колонки имеет важное значение, особенно при определении стереоизомеров с близкими свойствами. Однако с внедрением в геохимическую практику нового варианта — хромато-масс-фрагментографии [52, 54, 279] появилась возможность определять неразделенные компоненты с помощью селективного детектирования соединений какого-либо класса или типа. Одним из

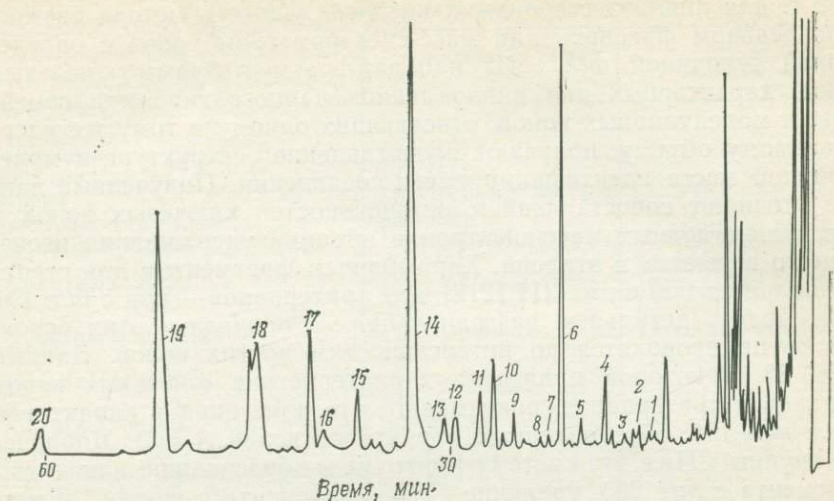


Рис. 38. Хроматограмма фракции изо- и циклоалканов, не образующих комплекс с мочевиной, из сланца Мессель. Колонка 45 м×0,25 мм, дексил-300, 280 °С. (Б. Кимбл, Р. Филп, Дж. Эглингтон и др., 1974 г.).

1 — 5 $\beta$ -холестан; 2 — 5 $\alpha$ -холестан; 3 — 4-метил-5 $\beta$ -холестан; 4 — 4-метил-5 $\alpha$ -холестан; 5 — 17 $\alpha$ -Н-трисноргопан; 6 — трисноргопан; 7 — 4-метил-5 $\alpha$ -эргостан; 8 — 5 $\alpha$ -стигмастан; 9 — 17 $\alpha$ -Н-норгопан; 10 — 4-метил-5 $\alpha$ -стигмастан; 11 — 30-норморетан; 12 — 17 $\alpha$ -Н-гопан; 13 — пентациклический тритерпен; 14 — норгопан; 15 — 17 $\alpha$ -гомогопан; 16 — пентациклический тритерпан; 17 — гопан; 18 — ликопан; 19 — гомогопан; 20 — бисгомогопан

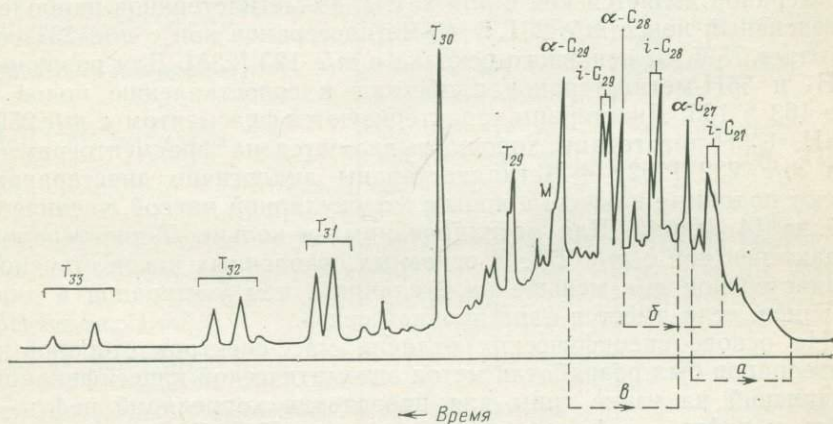


Рис. 39. Хроматограмма насыщенных УВ с температурой кипения выше 420 °С гюрганской нефти (восьмая термодиффузионная фракция). Колонка 100 м×0,25 мм, апиезон L, 280 °С [15].

$\alpha$ -C<sub>27</sub>,  $\alpha$ -C<sub>28</sub>,  $\alpha$ -C<sub>29</sub> — 5 $\alpha$ -стераны; *i*-C<sub>27</sub>, *i*-C<sub>28</sub>, *i*-C<sub>29</sub> — изостераны; T<sub>29</sub>—T<sub>33</sub> — гопаны; М — 4-метилситостан. Штриховыми линиями на хроматограмме указаны области элюирования основных пространственных изомеров холестерина (а) и эргостана (б) и ситостана (в)

первых применил хромато-масс-фрагментографию В. Зейферт в 1972 г. для анализа стероидных кислот. Сущность метода состоит в раздельном фиксировании масс-спектрометром ионов с определенной величиной  $m/e$ . Из набора фрагментограмм ключевых ионов, характерных для циклоалканов данного типа или семейства, и молекулярных ионов, отвечающих одному и тому же удерживаемому объему, получают представление о структуре и молекулярной массе идентифицируемого соединения. Полученные данные уточняют сопоставлением интенсивностей ключевых ионов и сравнением полных масс-спектров и объемов удерживания исследуемого вещества и эталона. Характерным фрагментом для стеранов является ион с  $m/e$  217 [212], для тритерпанов — ион с  $m/e$  191 [60]. Более детальные разграничения в пределах этих основных групп проводятся по интенсивностям других ионов. Данные табл. 23, в которой приведена характеристика ключевых ионов стеранов и тритерпанов, показывают, что для гопанов характерен ион с  $m/e$  191, обусловленным структурой колец А и В. Добавление группы  $\text{CH}_3$  в эту систему приводит к образованию ключевого фрагмента с  $m/e$  205, удаление  $\text{CH}_3$  — фрагмента с  $m/e$  177. Гопаны  $17\beta\text{H}$ ,  $21\beta\text{H}$  и  $17\alpha\text{H}$ ,  $21\beta\text{H}$  и моретаны  $17\beta\text{H}$ ,  $21\alpha\text{H}$  и  $17\alpha\text{H}$ ,  $21\alpha\text{H}$  четко различаются по соотношению ионов с  $m/e$  191 и  $149+14n$ . Стераны  $5\alpha\text{H}$ ,  $5\beta\text{H}$ ,  $14\alpha\text{H}$  и изостераны  $5\beta\text{H}$ ,  $14\beta\text{H}$  различаются по относительной интенсивности ионов с  $m/e$  149 и 151. Изостераны  $5\alpha\text{H}$ ,  $8\beta\text{H}$ ,  $14\beta\text{H}$ , впервые обнаруженные Ал. А. Петровым и др. [15] в нефтях, можно отличить от стеранов  $5\alpha\text{H}$ ,  $8\beta\text{H}$ ,  $14\alpha\text{H}$  по соотношению 217/218. Характерным фрагментом для метилстеранов является ион с  $m/e$  231. У  $4\alpha$ -метилстеранов наиболее интенсивный ион с  $m/e$  231, у  $4\beta$ -метилстеранов ион с  $m/e$  231 составляет 75 % от основного осколка с  $m/e$  123 [238]. Для различия  $5\alpha\text{H}$ - и  $5\beta\text{H}$ -метилстеранов прибегают к сопоставлению ионов с  $m/e$  163 и 165. Диастераны характеризуются фрагментом с  $m/e$  259.  $13\alpha\text{H}$ ,  $17\beta\text{H}$ -диастераны хорошо выявляются на фрагментограмме для  $m/e$  232 [252]. 4-Метилдиастераны аналогично диастеранам имеют подобные ключевые ионы с молекулярной массой, увеличенной на 14 единиц. Для метилированных в кольце D диастеранов характерен ион с  $m/e$  273. У основных осколочных ионов стеренов и диастеренов  $m/e$  меньше на 2 единицы, чем у стеранов и диастеранов, если имеется одна двойная связь.

На основе специфических отличий масс-спектров стеранов и тритерпанов был разработан метод автоматической классификации соединений на узкие типы для проведения корреляций нефть — нефть и нефть — нефтематеринская порода [54]. Результаты анализа сланцев Мессель и Грин-Ривер, проведенного этим методом, А. Уордроупер и др. сверили с наблюдениями других исследователей и получили хорошее совпадение. Представленные на рис. 40 фрагментограммы фиксируют:  $m/e$  231 4-метилстераны,  $m/e$  217 стераны,  $m/e$  191 тритерпаны. Ряд больших пиков стеранов оказался неидентифицированным из-за отсутствия эталонов. В качестве примера практического применения хромато-масс-фрагменто-

## Особенности спектров стеранов и тритерпанов

Соединение	<i>m/e</i> ключевых ионов	Диагностическое соотношение
Гаммацеран	191 [57]	
18 $\alpha$ H-олеанан	191 [51]	
Фернан	327, 259, 191 [54]	
Фриделан	259 [54]	
17 $\beta$ H,21 $\beta$ H-гопаны	191, 149+14 <i>n</i> [52, 54, 60, 219]	191 $\ll$ 149+14 <i>n</i> [52, 54, 219]
17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-гопаны	191, 149+14 <i>n</i> [52, 54, 219]	191 $\gg$ 149+14 <i>n</i> [52, 54, 219]
17 $\beta$ H,21 $\alpha$ H-моретаны	191, 149+14 <i>n</i> [52, 54]	191 < 149+14 <i>n</i> [54]
17 $\alpha$ H,21 $\alpha$ H-моретаны	191, 149+14 <i>n</i> [52, 54]	191 > 149+14 <i>n</i> [54]
17 $\alpha$ H,21 $\beta$ H-гопаны с CH <sub>3</sub> в кольце A	205 [251]	
17 $\alpha$ H-гопаны, десметилированные в кольце A или B	177 [252]	
5 $\alpha$ H-стераны	218, 217, 151, 149 [54, 124, 212, 252, 277]	149 $\gg$ 151 [15, 54, 124, 21, 252]
5 $\beta$ H,14 $\beta$ H-изостераны	218, 217, 151, 149 [21, 252]	149 > 151 [21, 252]
5 $\beta$ H,14 $\alpha$ H-стераны	218, 217, 151, 149 [21, 252]	218 > 217 [21] 151 > 149 [54, 124, 21, 252] 217 > 218 [21]
5 $\alpha$ H,8 $\beta$ H,14 $\beta$ H-изостераны	218, 217, 151, 149 [15, 252]	218 > 217 [15, 21, 252]
5 $\alpha$ H,8 $\beta$ H,14 $\alpha$ H-стераны	218, 217, 151, 149 [15, 252]	217 > 218 [15, 21, 252]
13 $\beta$ H,17 $\alpha$ H-диастераны	259, 217, 189, 149 [107, 239, 251, 252, 279]	259 $\gg$ 232 [252]
13 $\alpha$ H,17 $\beta$ H-диастераны	259, 232, 217, 189, 149 [107, 239, 252]	259 ~ 232 [252]
Диастерены	257 [239]	
Стерены	215 [256]	
4 $\alpha$ -Метилстераны	231, 217, 123 [238]	231 > 123 [238]
4 $\beta$ -Метилстераны	231, 217, 123 [238]	231 < 123 [238]
5 $\alpha$ H-Метилстераны	231, 217, 165, 163 [54, 285]	163 > 165 [54, 285] 165 > 163 [54, 285]
5 $\beta$ H-Метилстераны	231, 217, 165, 163 [54, 285]	
4-Метил-13 $\beta$ H,17 $\alpha$ H-диахолестаны	273, 231, 203 [107]	
4-Метил-13 $\alpha$ H,17 $\beta$ H-диахолестаны	273, 246, 231, 203 [107]	
Диастераны, метилированные в кольце	273 [279]	
Ланостан	274, 259, 231, 190 [54, 159]	
5 $\alpha$ H- и 5 $\beta$ H-A-норстераны	203 [56]	

Примечания. 1) *n* — число атомов C в боковой цепи кольца E. 2) Данные Э. Галлегоса, приведенные по 1983 г. [124], впервые были опубликованы в 1971 г.

графии на рис. 41 и 42 приведены фрагментограммы стеранов и тритерпанов [251, 252]. На рис. 41 видно, как с помощью ключевых ионов можно различить стераны разного типа. На рис. 42 кроме обычных  $17\alpha\text{H}$ -гопанов ( $m/e$  191) представлены гопаны с дополнительной метильной группой в кольце А ( $m/e$  205). Несмотря

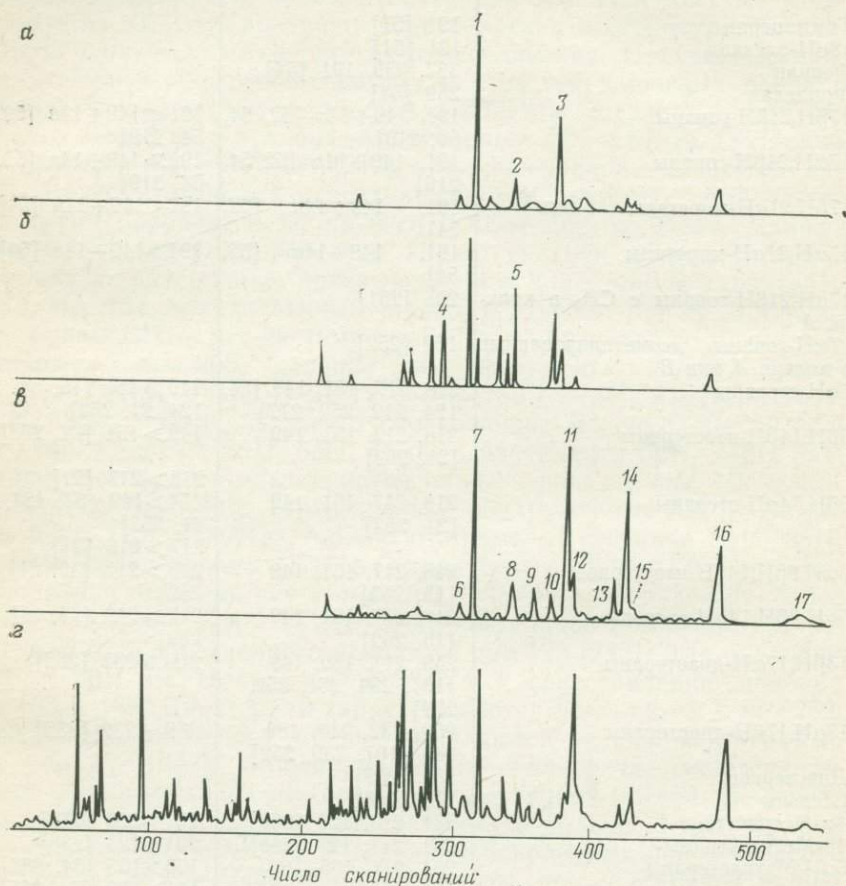


Рис. 40. Фрагментограммы для ионов с  $m/e$  231 (а), 217 (б) и 191 (в) и реконструированная с помощью ЭВМ хроматограмма общего ионного тока (z) фракции изо- и циклоалканов сланца Мессель [54]. В скобках приведены данные Б. Кимбла и др. [159] по структурной идентификации стеранов и тритерпанов.

1 —  $5\alpha$ - $\text{C}_{28}$ , стеран с метильной группой в кольце А (4-метил- $5\alpha$ -холестан); 2 —  $\text{C}_{29}$ , метилстеран (4, 24-диметил- $5\alpha$ -холестан); 3 —  $\text{C}_{30}$ , метилстеран (4-метил-24-этил- $5\alpha$ -холестан); 4 —  $5\alpha$ - $\text{C}_{27}$ , стеран (5 $\alpha$ -холестан); 5 —  $5\alpha$ - $\text{C}_{29}$ , стеран (24-этил- $5\alpha$ -холестан); 6 —  $\text{C}_{27}$  ( $17\alpha\text{H}$ )гопан ( $17\alpha\text{H}$ -22, 29, 30-трисноргопан); 7 —  $\text{C}_{27}$  ( $17\beta\text{H}$ )гопан (22, 29, 30-трисноргопан); 8 —  $\text{C}_{29}$  ( $17\alpha\text{H}$ )гопан ( $17\alpha\text{H}$ -30-норгопан); 9 —  $\text{C}_{29}$  ( $17\beta\text{H}$ )моретан (30-норморетан); 10 —  $\text{C}_{30}$ , группа  $\text{CH}_3$  при  $\text{C}_8$  и  $\text{C}_{14}$ , пятичленное кольцо Е ( $17\alpha\text{H}$ -гопан); 11 —  $\text{C}_{29}$  ( $17\beta\text{H}$ )гопан (30-норгопан); 12 — соединение 10; 13 —  $\text{C}_{31}$  ( $17\alpha\text{H}$ )гопан ( $17\alpha\text{H}$ -гомогопан); 14 — соединение 10 (гопан); 15 —  $\text{C}_{31}$  ( $17\beta\text{H}$ )моретан (пентациклический тритерпан); 16 —  $\text{C}_{31}$  ( $17\beta\text{H}$ )гопан (гомогопан); 17 —  $\text{C}_{32}$  ( $17\beta\text{H}$ )гопан (бисгомогопан)

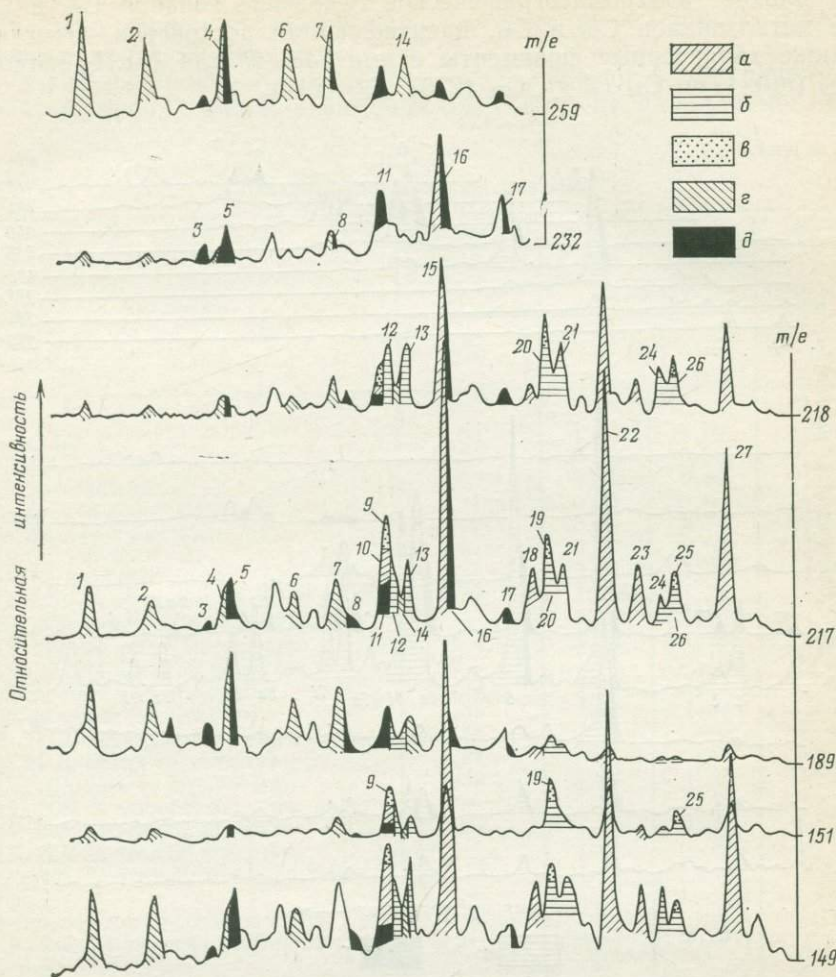


Рис. 41. Идентификация стеранов нефти (Калифорния, бассейн I, плиоцен, глубина 1317 м). Колонка 60 м×0,5 мм, дексил-400, 150→330 °С, 2 °С/мин, гелий [252].

а — 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (20R или S); б — 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (20R или S); в — 5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (20R); г — 13 $\beta$ ,17 $\alpha$ (20R или S); д — 13 $\alpha$ ,17 $\beta$ (20R или S). 1 — 13 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20S-C<sub>27</sub>; 2 — 13 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>27</sub>; 3 — 13 $\alpha$ ,17 $\beta$ -C<sub>27</sub>; 4 — 24-метил-13 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20S-C<sub>28</sub>; 5 — 13 $\alpha$ ,17 $\beta$ -C<sub>27</sub>; 6 — 24-метил-13 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>28</sub>; 7 — 24-этил-13 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20S-C<sub>29</sub>; 8 — 24-метил-13 $\alpha$ ,17 $\beta$ -C<sub>28</sub>; 9 — 5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>27</sub>; 10 — 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20S-C<sub>27</sub>; 11 — 24-метил-13 $\alpha$ ,17 $\beta$ -C<sub>28</sub>; 12 — 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20S-C<sub>27</sub>; 13 — 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20R-C<sub>27</sub>; 14 — 24-этил-13 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>29</sub>; 15 — 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>27</sub>; 16, 17 — 24-этил-13 $\alpha$ ,17 $\beta$ -C<sub>29</sub>; 18 — 24-метил-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20S-C<sub>28</sub>; 19 — 24-метил-5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>28</sub>; 20 — 24-метил-5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20S-C<sub>28</sub>; 21 — 24-метил-5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20R-C<sub>28</sub>; 22 — 24-метил-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>28</sub>; 23 — 24-этил-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20S-C<sub>29</sub>; 24 — 24-этил-5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20S-C<sub>29</sub>; 25 — 24-этил-5 $\beta$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>29</sub>; 26 — 24-этил-5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20R-C<sub>29</sub>; 27 — 24-этил-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,20R-C<sub>29</sub>. Остальные компоненты не идентифицированы

на плохое газохроматографическое отделение гопанов  $C_{29}$  и  $C_{30}$  от метилгопанов  $C_{30}$  и  $C_{31}$ , идентификация достоверна. Отметим также характерные фрагменты с  $m/e$  148+R для  $17\alpha$ H-гопанов:  $C_{29}$  ( $m/e$  177),  $C_{32}$  (219),  $C_{33}$  (233),  $C_{34}$  (247).

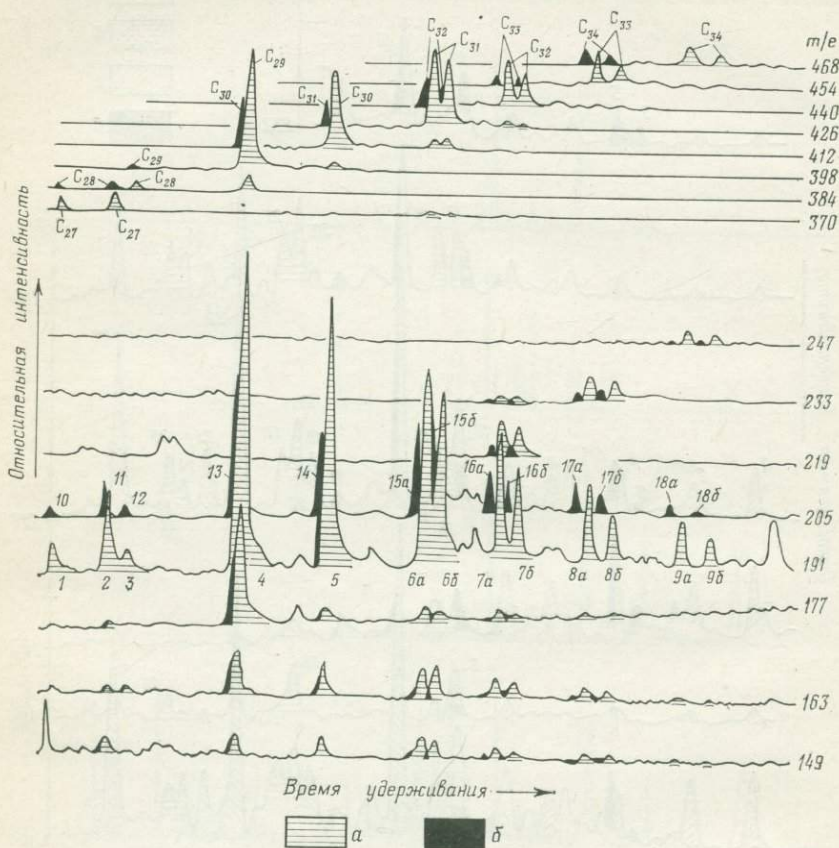


Рис. 42. Хромато-масс-фрагментограммы гопанов (а) и метилгопанов (б) из нефти Океаник месторождения Мак-Киттрик (Калифорния). Колонка 60 м × 0,5 мм, дексил-300 [251].

1 —  $18\alpha$ H-22,29,30-трисноргопан 11; 2 —  $17\alpha$ H-22,29,30-трисноргопан; 3 — пентациклический тритерпан,  $C_{28}H_{46}$ ; 4 —  $17\alpha$ H,21 $\beta$ H-30-норгопан; 5 —  $17\alpha$ H,21 $\beta$ H-гопан; 6а и 6б — 22S- и 22R- $17\alpha$ H,21 $\beta$ H-30-гомогопан; 7а и 7б — 22S- и 22R- $17\alpha$ H,21 $\beta$ H-30,31-бисгомогопан; 8а и 8б — 22S- и 22R- $17\alpha$ H,21 $\beta$ H-30,31,32-трисгомогопан; 9а и 9б — 22S- и 22R- $17\alpha$ H,21 $\beta$ H-30,31,33-тетракисгомогопан, 10 —  $C_{28}$ ; 11 — метилгопан; 12 —  $C_{29}$ ; 13 — 18 —  $17\alpha$ H,21 $\beta$ H — гопаны с дополнительной метильной группой в кольце А

Наряду с данными масс-спектрометрии в анализе стеранов и тритерпанов используются значения величин удерживания и последовательность газохроматографического выхода эпимеров различных рядов (табл. 24—29).

В ряде случаев капиллярная ГХ помогает получить однозначный ответ о присутствии в пробе одного или двух веществ с практически неотличимыми масс-спектрами. Э. Уайтхедом в 1973 г. показана ошибочность первоначальной масс-спектрометрической идентификации лупана в нигерийской нефти: на капиллярной ко-

Таблица 24

Объемы удерживания стеранов

Соединение	ГЖХ			ЖХ
	Апиезон L	SE-30	ПЭГ-20 М	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [207]
	275 °С	240—260 °С		
	[238]	[207]		
Холестан*	1,00	1,00	1,00	1,00
20R-5β-холестан	0,89**	0,92	0,89	0,57
20S-5α-холестан	0,90**	0,91	0,89	0,72
20R-5α, 17β-холестан	0,71**	0,73	0,68	0,55
20S-5α, 17β-холестан	0,77**	0,80	0,76	0,55
20R-5α, 14β-холестан	0,84**	0,87	0,83	0,57
20R-5α, 8α, 14β-холестан	—	0,98	1,01	0,69
24R, 20R-24-метил-5α-холестан	1,32	1,29	1,28	0,88
24R, 20R-24-метил-5β-холестан	—	1,16	1,16	0,55
24S, 20R-24-метил-5α-холестан	—	1,29	1,28	1,04
24S, 20R-24-метил-5β-холестан	—	1,16	1,16	0,56
20R-4α-метил-5α-холестан	1,23	1,17	1,14	1,07
20R-4β-метил-5α-холестан	1,39	1,27	1,33	1,03
4α, 24-Диметил-5α-холестан	1,58	—	—	—
4β, 24-Диметил-5α-холестан	1,81	—	—	—
24R, 20R-24-этил-5α-холестан	1,59	1,64	1,53	0,88
24R, 20R-24-этил-5β-холестан	—	1,51	1,38	—
24S, 20R-24-этил-5α-холестан	—	1,64	1,53	0,90
24S, 20R-24-этил-5β-холестан	—	1,51	1,38	—
24R, 20R-24-этил-4α-метил-5α-холестан	2,13	1,74	—	0,90
24-Этил-4β-метил-5α-холестан	2,22	—	—	—
24R, 20R-4,4-диметил-24-этил-5α-холестан	—	—	2,25	—

\* Для холестана принимается конфигурация природного холестерола 8βН,14αН,17αН,20R.

\*\* Апиезон L, 310 °С.

лонке с N 150 000 пик эталонного лупана не совпал с пиком исследуемого соединения. Сравнение V<sub>r</sub> синтетических изомеров 17αН, 21βН-пентакисгомопана с изопреноидной и прямой цепью у C-22 с V<sub>r</sub> природного изомера на колонке 25 м×0,5 мм с апиезоном L доказано наличие в природной смеси изомера с нормальной цепью [287]. Б. Симонейт в 1977 г. по табличным величинам удерживания установил присутствие в современных осадках Черного моря 17βН-морет-22(29)-ена и 17βН-гоп-22(29)-ена. В общем

Индексы удерживания стеранов

Соединение	Апиезон L		Полисев	
	250 °С		280 °С	
	[150]		[159]	
5β-Холестан	2958	3007	2954	2822
5α-Холестан	2990	3049	2976	2857
24-Этил-5α-холестан	3153	3215	3174	3030
Ланостан	3205	3250	3168	3027
4α-Метил-5α-холестан	—	—	3063	2912
Циклоэвкалан	—	—	3205	3043

случае газохроматографическая идентификация является вспомогательным средством при интерпретации данных масс-спектрального анализа. Самостоятельное значение ГХ имеет в методе «отпечатков пальцев». Было предложено характеризовать нефти по восьми тритерпанам (рис. 43) [221]. Для получения концентрата нефтяную фракцию с  $t_{кип}$  300—540 °С помещают на колонку 370 см×0,9 см с 200 г  $Al_2O_3 + H_2O$  и элюируют пентаном. Элюат с тритерпанами начинают отбирать после выхода 40 мл раствора и заканчивают отбор после выхода 85 мл. Нормальные алканы удаляют из пробы молекулярными ситами 5А. Площади каждого

Таблица 26

Относительные объемы удерживания холестанов и диахолестанов на апиезоне L [21]

Соединение	$V_r$ , 310 °С	Соединение	$V_r$ , 270 °С
5β,14α,17β,20R	0,643	10β,13β,17α,20S	0,467
5β,14β,17α,20R	0,690	10β,13β,17α,20R	0,513
5β,14β,17α,20S	0,693	10α,13β,17α,20S	0,538
5α,14α,17β,20R	0,713	10α,13β,17α,20R	0,584
5β,14α,17β,20S	0,728	10α,13β,17β,20R	0,651
5β,14β,17β,20S	0,740	10α,13α,17β,20R	0,652
5β,14β,17β,20R	0,756	10α,13α,17β,20S	0,674
5α,14α,17β,20S	0,768	10α,13β,17α,20S	0,715
5β,14α,17α,20S	0,799	10β,13α,17α,20S	0,844
5α,14β,17α,20R	0,827	10α,13α,17α,20S	0,874
5α,14β,17α,20S	0,835	10β,13α,17α,20R	0,890
5β,14α,17α, 20R	0,888	10α,13α,17α,20R	0,933
5α,14β,17β,20S	0,896	Холестан	1,000
5α,14α,17α,20S	0,902		
5α,14β,17β,20R	0,915		
5α,14α,17α,20R	1,000		

из восьми пиков нормализуют по отношению к их суммарной площади и строят гистограммы. Авторы методики показали значимость отличия состава тритерпанов в каждой из одиннадцати изученных нефтей. Обнаружено сходство нефтей, имеющих близкое географическое расположение. Метод рекомендуется применять для установления генетических связей между нефтями и для контроля источников нефтяных загрязнений. Точные критерии

Таблица 27

Индексы удерживания тритерпанов

Соединение	Дексил-300	OV-101		Аппезон L	Полифениловый эфир
	280 °С	250 °С	280 °С	250 °С	
	[159]			[150]	
Оноцеран III (8 $\alpha$ H,14 $\beta$ H)	3148	2998	3037	3123	3205
Оноцеран II (8 $\alpha$ H,14 $\alpha$ H)	3171	3012	—	3135	3235
$\gamma$ -Лупан	3198	2997	3065	—	—
Оноцеран I (8 $\beta$ H,14 $\alpha$ H)	3205	3037	—	3159	3268
$\gamma$ -Лупан I	3282	3078	—	—	—
18 $\alpha$ H-олеанан	3283	—	3137	—	—
Лупан	3287	3068	—	3142	3338
Шюнан	3287	3097	—	—	—
Глутан	3321	3118	—	—	—
Серратан I (14 $\beta$ H)	3353	3134	—	—	—
Лупан I	3375	3164	—	—	—
Фриделан	3388	3155	—	3372	3446
Тараксастан (19 $\beta$ H)	3388	3177	—	—	—
Гаммацеран	3413	3200	—	3403	3520
Серратан II (14 $\alpha$ H)	3430	3200	—	—	—
Арборан	3431	3222	—	—	—
Филисан	3432	3235	—	—	—

сходства и различия нефтей указаны не были. Для той же цели был предложен экспрессный масс-спектрометрический метод [188, 236]. Фракцию насыщенных УВ, обработанную мочевиной, хроматографируют на насадочной колонке с 3% OV-17, 150→310 °С, 10 °С/мин. С помощью компьютера определяют усредненные интенсивности молекулярных ионов холестана, эргостана, адиянтана, ситостана, гопана, ланостана, C<sub>31</sub>-гопана, C<sub>32</sub>-гопана и ионов с  $m/e$  217 и 191, причем наиболее интенсивный пик в спектре принимают за 100%. Метод был применен для установления корреляции между нефтями и нефтематеринскими породами. Из 20 образцов пород, которые по геологическим данным были родственны 14 нефтям, 6 хорошо коррелировались по составу циклических УВ (холестана, эргостана, адиянтана, ситостана и т. д.) с соответствующими нефтями, а 3 — удовлетворительно. На другой коллек-

ции (18 образцов пород и 9 образцов нефтей) были найдены коэффициенты корреляции четырех ( $r$  0,81—0,97) и двух ( $r$  0,68—0,69) пар нефть — порода. Наилучшая корреляция состава наблюдалась для пород-коллекторов и пород, близко расположенных к залежи нефти. Проведенные исследования показали, по нашему мнению, что существуют трудности при установлении генетической связи

Таблица 28

Индексы удерживания гопанов и моретанов

Соединение	Апнезон L		Дексил-300		OV-101			Пол- фенило- вый эфир
	250 °С	290 °С	280 °С		250 °С	280 °С	300 °С	250 °С
	[150]	[28]	[47]	[159]	[47]			[150]
17 $\alpha$ H-трисноргопан	—	1,20	3126	—	—	—	3009	—
17 $\beta$ H-трисноргопан	—	—	3161	—	—	—	3040	—
17 $\beta$ H-30-норморетан	—	—	—	3263	3048	—	—	—
17 $\alpha$ H-норгопан	—	1,68	3232	—	—	—	3125	—
17 $\beta$ H-норгопан	3243	—	3279	—	—	—	3166	3322
17 $\alpha$ H-гопан	—	2,00	3307	3294	—	3146	3202	—
17 $\alpha$ H-моретан	—	—	3335	3324	—	3174	3232	—
17 $\beta$ H-моретан	3198	—	3343	3327	3112	3178	3273	3381
17 $\alpha$ H-гомогопан*	—	2,44	3393	—	—	—	3288	—
	—	2,48	3401	—	—	—	3300	—
17 $\beta$ H-гопан	—	—	3442	3443	3218	3261	3328	—
17 $\alpha$ H-бисгомогопан*	—	2,80	—	—	—	—	3331	—
	—	2,92	—	—	—	—	3378	—
17 $\alpha$ H-трисгомогопан*	—	3,32	—	—	—	—	—	—
	—	3,60	—	—	—	—	—	—
17 $\alpha$ H-тетракисгомогопан*	—	4,20	—	—	—	—	—	—
	—	4,52	—	—	—	—	—	—
17 $\alpha$ H-пентакисгомогопан*	—	5,00	—	—	—	—	—	—
	—	5,20	—	—	—	—	—	—

\* Гопаны имеют два изомера — 22R и 22S.

между нефтью и ОВ пород. Искажающими факторами могут быть: непредставительность образцов, влияние процессов миграции, химические реакции преобразования и новообразования соединений как в нефти, так и в ОВ нефтематеринской породы после формирования залежи.

Количественный анализ в ГХ проводят обычно методом стандарта (5 $\alpha$ -холестан) или нормировки, в хромато-масс-фрагментографии — по интенсивностям ключевых ионов с учетом калибровки по индивидуальным соединениям. При определении коэффициентов чувствительности характеристических ионов стеранов по отношению к  $\beta$ -холану (табл. 30) основные измерения проводились на фрагментограмме для  $m/e$  217 [252]. Для изостеранов 20, 21, 24, 26

(см. рис. 41) использовали  $m/e$  218, для  $5\beta$ H-стеранов 19 и 25 —  $m/e$  151, для диастерана 6 —  $m/e$  259. Отмечается, что диастераны 11, 14, 16 с неизвестными коэффициентами чувствительности накладываются на стераны 9, 10, 12, 13, 15 и мешают их точному количественному определению.

Препаративная ГХ широко применяется в анализе стеранов и тритерпанов. Особенно важное значение имеет препаративная ГХ

Таблица 29

Последовательность хроматографического выхода эпимеров стеранов и тритерпанов различных рядов

Соотношение величин удерживания	Неподвижная фаза	Ссылка
5 $\alpha$ H-стеран > 5 $\beta$ H-стеран	Апиезон L	[150]
4 $\beta$ -Метилстеран > 4 $\alpha$ -метилстеран	Апиезон L SE-30, ПЭГ-20М	[238] [207]
24R-метил-5 $\alpha$ H-холестан > 24S-метил-5 $\alpha$ H-холестан	ДЭГС-ПЭГС (3 : 1)	[206]
5 $\alpha$ H, 14 $\alpha$ H, 17 $\alpha$ H, 20R-стеран > 5 $\alpha$ H, 14 $\alpha$ H, 17 $\alpha$ H, 20S-стеран	Дексил-400 Апиезон L OV-101	[252] [21] [206]
5 $\alpha$ H-A-нор-стеран > 5 $\beta$ H-A-нор-стеран	CP-sil-5	[56]
5 $\alpha$ H, 14 $\beta$ H, 17 $\beta$ H, 20S-изостеран > 5 $\alpha$ H, 14 $\beta$ H, 17 $\beta$ H, 20R-изостеран	OV-101	[206]
13 $\beta$ H, 17 $\alpha$ H, 20R-диастеран > 13 $\beta$ H, 17 $\alpha$ H, 20S-диастеран	Апиезон L Апиезон L Дексил-400 Дексил-300, OV-101	[107] [22] [252] [159]
17 $\beta$ H, 21 $\beta$ H-гопан > 17 $\beta$ H, 21 $\alpha$ H-моретан > 17 $\alpha$ H, 21 $\alpha$ H-моретан > 17 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H-гопан	OV-101	[206]
17 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H, 22R-гопан > 17 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H, 22S-гопан	SE-52, OV-1	[241]
17 $\beta$ H-23,28-биснорлупан > 17 $\alpha$ H-23,28-биснорлупан		

при идентификации неизвестных ранее соединений. Была проведена частичная идентификация 52 циклоалканов в сланце Грин-Ривер с помощью комбинации методов ЖХ на  $Al_2O_3$ , молекулярной перегонки и препаративной ГЖХ на колонке 3 м×6 мм с 5% SE-30 (D. Anders, W. Robinson, 1971 г.). А. Берлингейм и др. [212] получали концентраты стеранов и тритерпанов из соуданского сланца (возраст 2,7 млрд. лет) с помощью ГЖХ на колонке 3 м×6 мм с 1—3% SE-30. П. Андерсон и др. [277] наряду с ГХ на колонке 1,8 м×9 мм с SE-30 использовали ЖХ на  $Al_2O_3$  и реакцию комплексобразования с тиомочевинной для выделения холестерина и стигмастана 80—93%-ной чистоты. Аналогичный набор приемов был использован для разделения стереоизомеров стеранов  $C_{27}$ — $C_{29}$  [207]. В. Зейферт [250] применил препаративную ГЖХ (колонка 1,22 м×4 мм с 0,5% OV-101 на хромосорбе W) вместо

обычной дистилляции для выделения фракции битумоида в интервале  $n\text{-C}_{26}$ — $n\text{-C}_{34}$ . Методом препаративной ГЖХ были выделены из нефтей и ОВ пород и идентифицированы индивидуальные  $17\alpha\text{H}$ -гопан (B. Balogh, D. M. Wilson, P. Christiansen e. a., 1973 г.), гомогопан (A. Ensminger, P. Albrecht, G. Ourisson e. a., 1972 г.),  $17\alpha\text{H}, 18\alpha\text{H}, 21\beta\text{H}$ -28,30-бисноргопан (W. K. Seifert, J. M. Moldowan, 1978 г.), 25,28,30-триснорморетан (M. Bjoroy, J. Rullkötter, 1980 г.), гаммацеран [57],  $17\alpha\text{H}$ - и  $17\beta\text{H}$ -бис-23,28-норлупаны [241].

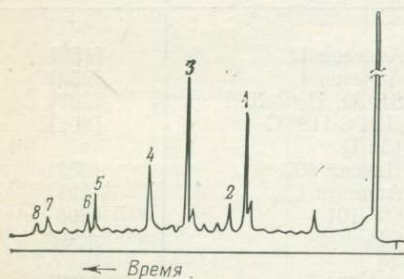
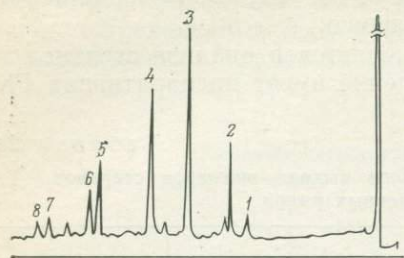


Рис. 43. Хроматограмма концентратов пентациклических тритерпанов, выделенных из нефтей месторождений Ахваз-Бангестан и Мурбан, Ближний и Средний Восток. Колонка 50 м×0,25 мм, дексил-300, 273 °С [221].

1 — 22,29,30-триснор- $18\alpha\text{H}$ -гопан; 2 — тритерпан  $\text{C}_{27}$ ; 3 — 29-нор- $17\alpha\text{H}$ -гопан; 4 —  $17\alpha\text{H}$ -гопан; 5—8 — тритерпаны гопанового типа

Препаративное разделение проводят на набивных колонках длиной 3—6 м с диаметром 2—6 мм, используя в качестве НФ главным образом полиметилсилоксаны. Температурный режим опытов близок к условиям аналитического определения. Э. Гельпи и др. [109] выполнили большой объем исследований по применению для препаративных целей капиллярных колонок. Ими было показано, что главным недостатком капиллярных колонок является резкое уменьшение их разделительной способности для проб больше 5—10 мкг (рис. 44). Отмечено также, что при работе в препаративном режиме капиллярные колонки быстрее выходят

Таблица 30

Коэффициенты чувствительности для нефтяных стеранов [252]

m/e	Природные 5 $\alpha$ -стераны					Природные 5 $\beta$ -стераны			14 $\beta$ , 17 $\beta$ -Изостераны			13 $\beta$ , 17 $\alpha$ -Диастераны	
	C <sub>27</sub>		C <sub>28</sub>		C <sub>29</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>27</sub>	
	20 R	20 S	20 R	20 R	20 S							20 S	20 R
217	0,83	1,00	0,88	1,01	0,89	0,84	0,97	0,85	1,35	1,51	1,52	1,59	1,59
218	0,72	0,89	0,78	0,89	0,85	0,86	1,00	0,88	0,39	0,48	0,49	2,58	2,58
259	0,80	—	0,89	0,93	—	0,79	0,88	0,76	—	—	—	0,042	0,042
151	3,3	—	3,6	4,2	—	0,90	1,05	0,92	—	—	—	5,5	5,5

из строя. Вследствие этого для выделения некоторых компонентов выгоднее работать на набивных колонках. На рис. 45 приведены хроматограммы концентратов стеранов и тритерпанов, извлеченных из сланца Грин-Ривер методом ЖХ на  $Al_2O_3$ , обработкой молекулярными ситами 5А и тиомочевинной, ЖХ на сефадексе LN20. Стераны 5 $\alpha$ -холестан и 5 $\alpha$ -эргостан были получены с выходом 90 % и чистотой 99 %. Для этого потребовалось провести 42 опыта при среднем объеме дозы 17,4 мкл. Из смеси тритерпанов был выделен на набивной колонке только чистый (98 %) гопан (170 опытов). Остальные пики представляли бинарные смеси. Основной компонент пика 6 гаммацеран был очищен на капиллярной колонке 200 м  $\times$  0,76 мм с  $N$  16 000 за 76 ч. Пробы со средним объемом 2,5 мкл дозировали 183 раза. Пик 3+3' разделили на той же колонке на 96 %-ный адриантан и 88 %-ный 5 $\alpha$ -стигматан за 113 ч (см. рис. 45). Работа выполнялась на хроматографе с автоматическим дозированием и сбором фракций. Для предотвращения потерь веществ из-за образования аэрозолей в системе улавливания использовалось электростатическое осаждение.

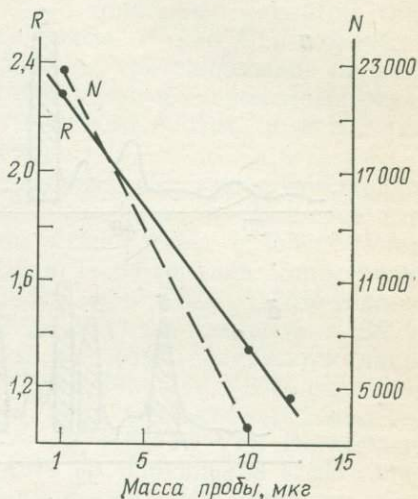


Рис. 44. Зависимость критерия разделения  $R$  и эффективности разделения  $N$  от величины пробы [109]. Колонка 30 м  $\times$  0,76 мм, OV-101, 235 °С

## ГЕОХИМИЯ СТЕРАНОВ И ТРИТЕРПАНОВ

При геохимической интерпретации данных изучения стеранов и тритерпанов должна учитываться тесная связь их состава и количества с первоначальными источниками этих соединений. Основные кислородсодержащие стероиды и тритерпеноиды, обнаруженные в живых организмах и осадках, описаны в гл. 3. Как уже упоминалось, процесс превращения стеролов и тритерпенолов в УВ идет с образованием промежуточных продуктов. В оптимальных условиях локальных участков превращение происходит весьма быстро. Уже в современных осадках встречаются, хотя и в незначительных количествах стераны  $C_{27}$ — $C_{30}$  [256], тритерпаны [190], стерены  $C_{27}$ — $C_{30}$  [256],  $\Delta^{13(17)}$  — диастерены (M. Dastilling, P. Albrecht, G. Ourisson, 1977, 1978 гг.). Наличие 4-метилстеранов ассоциируется с значительным микробальным вкладом в ОВ пород. Изменения в составе стеролов и стеранов взаимосвязаны. Так, например, в сланце Мессель найдены в большом количестве 4-метилстеролы и 4-метилстераны и в незначительном количестве обычные

стеролы и стераны [285]. Стераны и стерены в растениях и животных практически отсутствуют. Поступление УВ в осадок с отмирающими организмами возможно лишь для тритерпанов. Пентациклические тритерпены, особенно с гопановым скелетом, в избытке находятся в папоротниках и лишайниках. Диплоптен составляет 0,3 % сухой массы бактерии *Bacillus acidothermophilus*

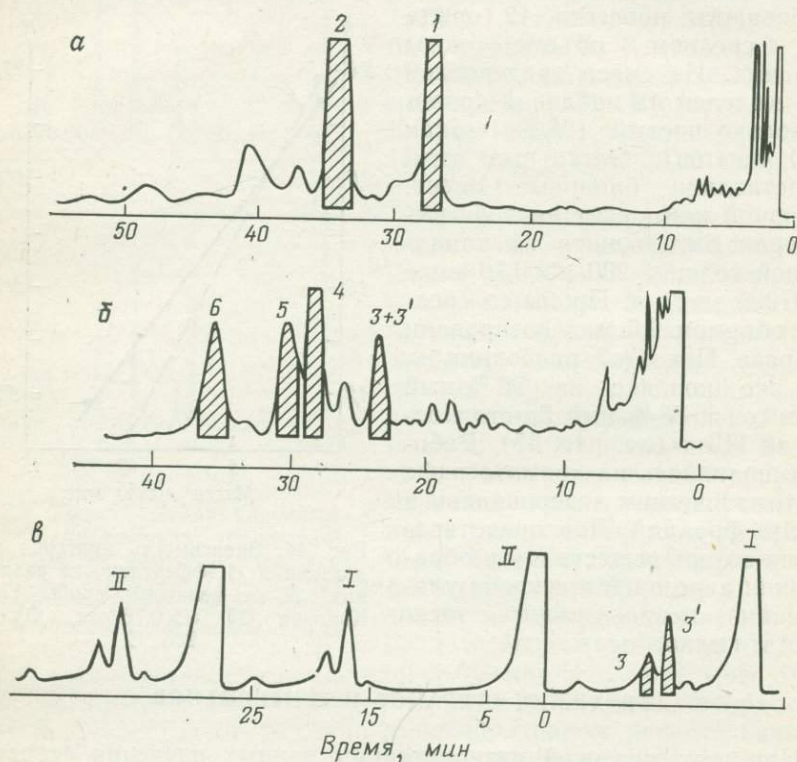


Рис. 45. Хроматограммы препаративной ГЖХ стеранов и тритерпанов. Колонка 6 м×4,5 мм, 5 % OV-1, 270 °С (*а*); колонка 6 м×2 мм, 5 % OV-1, 270 °С (*б*); колонка 200 м×0,76 мм, OV-101, 235 °С (*в*) [109].

1 — 5 $\alpha$ -холестан; 2 — 5 $\alpha$ -эргостан; 3 — адриантан; 3' — 5 $\alpha$ -стигмастан; 4 — гопан; 5 — два неидентифицированных компонента; 6 — гаммацеран+неидентифицированный компонент. I, II — номера опытов (опыт II начинают до окончания опыта I). Заштрихованы интервалы отбираемых фракций

(M. De Rosa, 1971 г.) и 0,3—0,6 % — бактерии *Methylococcus capsulatus* (C. Bird, 1971 г.). Встречается он и в бактерии *Bacillus acidocaldarius* (причем в качестве примеси присутствует гопан), а также в синезеленых водорослях [216]. Широко распространены в прокариотах кислородсодержащие производные гопана. Из ОВ пород и нефтей выделено более 100 индивидуальных соединений. Гопаноиды являются семейством биолипидов, повсеместно присут-

ствующих на Земле [216]. Таким образом, весьма вероятно, что некоторая часть гопанов в нефтях и ОВ обязана своим происхождением наземной растительности [151], а основная часть — бактериальной деятельности (А. Van Dorsselaer, P. Albrecht, A. Ensminger, G. Ourisson e. a., 1972, 1974, 1976, 1977 гг.). По мнению А. Энсминжера и др. [60], Б. Кимбла и др. [285], У. Рида (W. Reed, 1977 г.), микроорганизмы на стадии диагенеза продуцируют из тритерпеноидов  $C_{29}$  и  $C_{30}$  с гопановым скелетом тритерпаны с большим или меньшим числом атомов С в молекуле. Свидетельством быстрого преобразования тритерпеноидов на ранних стадиях диагенеза является нахождение в современных осадках  $17\alpha$ Н-гопанов, а также  $17\alpha$ Н-гопановых кислот, не встречающихся в организмах [78, 98, 190, 256].

В общем случае в молодых незрелых осадках преобладают природные  $17\beta$ Н-гопаны, представленные одним из изомеров 22R или 22S (каким именно — пока не установлено), с увеличением зрелости ОВ и углей возрастает доля  $17\alpha$ Н-гопанов. Эпимеризация подвергается и хиральный центр при С-22.  $17\alpha$ Н-гопаны  $C_{31}$ — $C_{35}$  присутствуют уже в виде двух стереоизомеров — 22R и 22S. В термически зрелых осадках и нефтях содержатся лишь  $17\alpha$ Н-гопаны. По термодинамической устойчивости УВ со скелетом гопана могут быть расположены в ряд:  $17\alpha$ Н-гопаны > моретаны >  $17\beta$ Н-гопаны (Ал. А. Петров и др. [15], А. Van Dorsselaer, A. Ensminger, C. Spycykerelle e. a., 1974 г.). Появление  $17\alpha$ Н-гопанов и  $14\beta$ Н-изостеранов является наиболее важным моментом нефтеобразования в стереохимическом плане [15]. Полагают, что отношения  $17\alpha$ Н-гопаны/ $17\beta$ Н-гопаны (А. Ensminger, P. Albrecht, G. Ourisson, V. Tissot, 1977 г.; J. Pym e. a. [221]; E. Gallegos [124]) и изостераны/ $\alpha$ -стераны (А. Van Dorsselaer, P. Albrecht, J. Connan, 1977 г.; Ал. А. Петров и др. [15]), а также степень эпимеризации гопанов при С-22 [193, 253] и стеранов при С-20 [193, 254] указывают на степень превращенности нефти и ОВ. В качестве параметра зрелости нефти и ОВ было предложено использовать отношения  $17\alpha$ Н-22, 29, 30-трисноргопан (менее стабильный)/ $18\alpha$ Н-22, 29, 30-трисноргопан (более стабильный) и  $5\beta$ -стеран/ $5\alpha$ -стеран [124, 251]. Преобразование обычных станолов и стеренов в диастераны через  $\Delta^{13(17)}$ -диастерены также может служить средством контроля изменения ОВ и нефти [107, 251]. Однако неясно, какой из факторов — кислотность среды, наличие катализатора, температура — является определяющим.

А. Маккензи и др. [206] проследили влияние степени превращенности ОВ на состав стереоизомеров полициклических нафтен на 14 образцах тоарских сланцев. С увеличением максимальной глубины погружения (500—2460 м), т. е. степени созревания, происходили стереохимические изменения в такой последовательности: исчезают  $17\beta$ Н,  $21\beta$ Н-гопаны и возрастает содержание  $17\alpha$ Н,  $21\beta$ Н-гопанов, преобладание изомера 22R (100 %) в  $17\alpha$ Н,  $21\beta$ Н-гопанах переходит в преобладание изомера 22S (60 %), увеличивается до 62 % доля изомера 20S в  $13\beta$ Н,  $17\alpha$ Н-диастеранах

при одинаковом начальном соотношении, в обычных стеранах концентрация изомера 20S возрастает с 0 до 50%, содержание 5 $\alpha$ H, 14 $\beta$ H, 17 $\beta$ H-изостеранов в непреобразованных стеранах —

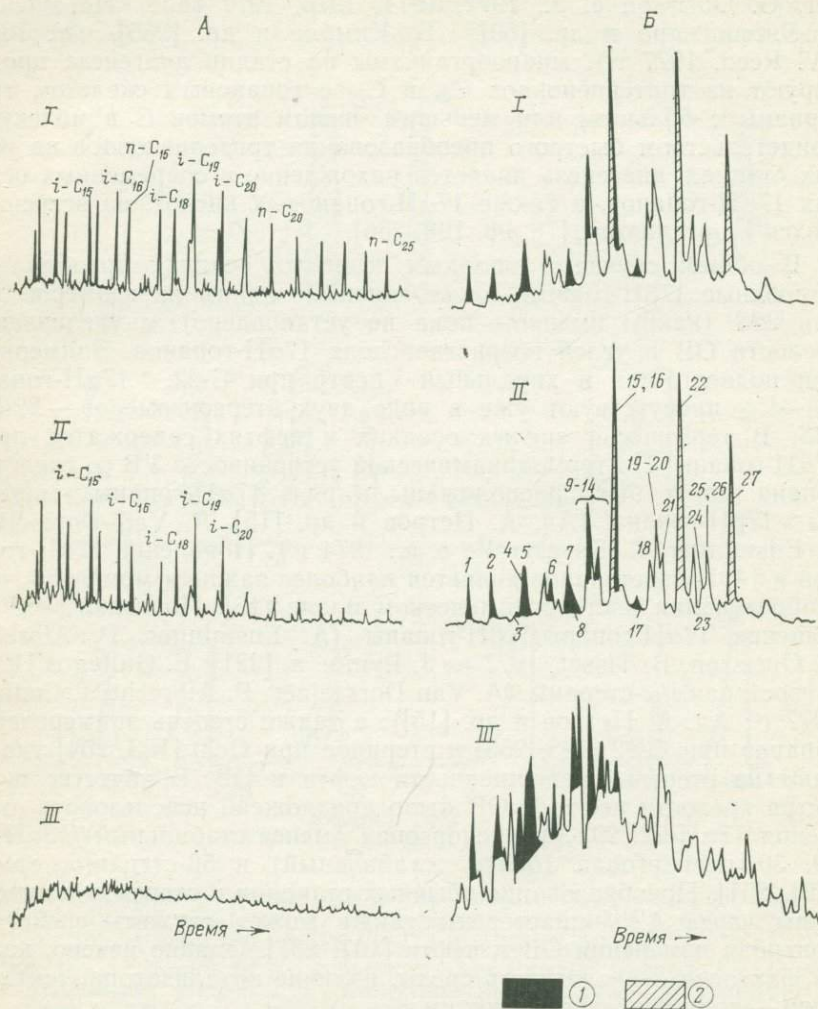


Рис. 46. Алканы (А), стераны с  $m/e$  217 (Б) и терпаны с  $m/e$  191 (В) генетически родственных калифорнийских нефтей, находящихся на разных стадиях биодegradации. Колонка 60 м × 0,5 мм, дексил-400 [252].

I — небiodeградированная нефть, миоцен, глубина 1495—1554 м; II — слабобiodeградированная нефть, плиоцен, 1316 м—1522 м; III — сильноbioдеградированная нефть, плейстоцен, 305 м.

a — десметил-17 $\alpha$ H-гопан; б — 17 $\alpha$ H, 18 $\alpha$ H, 21 $\beta$ H-28,30-бисноргопан; в — 18 $\alpha$ H-22,29,30-трисноргопан; г — 17 $\alpha$ H-30-норгопан; д — 17 $\alpha$ H-22,29,30-трисноргопан; е — терпан C<sub>30</sub> неизвестной структуры.

Цифры в кружках: компоненты, устойчивые (1) и неустойчивые (2) к биодegradации. Обозначения стеранов (1—27) см. рис. 41

от 0 до 80 %. По скорости эписмеризации хиральные центры располагаются в ряд: С-6 и С-10 в пристане = С-24 в стеранах  $\geq$  С-22 в  $17\alpha\text{H}$ ,  $21\beta\text{H}$ -гопанах  $>$  С-20 в стеранах. Последовательность под-

тверждена опытами по нагреванию образца породы с незрелым ОВ [193]. Скорость изомеризации, по-видимому, определяется стерическими препятствиями, затрудняющими доступ хиральных центров к поверхности катализатора.

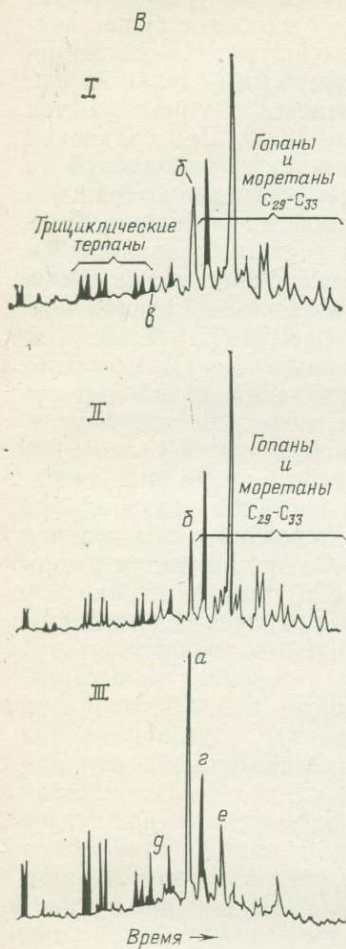
В. Зейферт и Дж. Молдован [253] определили критерии для выделения нефтематеринских пород:  $(22\text{S-гопаны } C_{31}-C_{33}) / (22\text{R-гопаны } C_{21}-C_{33})$  1,4—1,6;  $(17\beta\text{H-гопан } C_{27}) / (17\beta\text{H-гопан } C_{27})$  около нуля; (моретаны  $C_{29}-C_{30}) / (\text{гопаны } C_{29}-C_{30})$  менее 0,15.

А. Маккензи и др. (А. Mackenzie, N. Lamb, J. Maxwell, 1982 г.), предложили использовать различную зависимость от температуры реакций образования  $20\text{S}$ -изомера  $5\alpha\text{H}$ ,  $14\alpha\text{H}$ ,  $17\alpha\text{H}$ - $C_{29}$  стерана из его эпимера  $20\text{R}$  и триароматического стероидного УВ  $C_{28}$  из моноароматических стероидных УВ  $5\alpha\text{H}$ - и  $5\beta\text{H}$ - $C_{29}$  для определения термической истории бассейнов.

Подмеченные закономерности термического изменения состава стеранов и тритерпанов, а также миграционные эффекты исследователи попытались учесть при установлении генетических связей между нефтями [250, 251]. Были исследованы три группы нефтей месторождения Мак-Китрик (Калифорния) из разных горизонтов: шесть нефтей Карнерос, три нефти Факоидес и две нефти Океаник. На основании

различий в значениях  $\delta^{13}\text{C}$ , отношений концентраций моноароматических стеранов  $C_{28}$ ,  $5\alpha\text{-}C_{28}/5\alpha\text{-}C_{29}$ ,  $17\alpha\text{H-}22,29,30\text{-трисноргопан}/18\alpha\text{H-}22,29,30\text{-трисноргопан}$ , диастераны/ $5\alpha\text{H}$ -стераны был сделан вывод о различии источников этих групп нефтей.

В. Зейферт и Дж. Молдован [254] нашли, что степень созревания ОВ и нефтей и величину пути миграции нефтей можно определить по графику с координатами: ось ординат — отношение  $(5\alpha\text{H}, 14\alpha\text{H}, 17\alpha\text{H}, 20\text{S}) / (5\alpha\text{H}, 14\alpha\text{H}, 17\alpha\text{H}, 20\text{R})$  стеранов  $C_{29}$ , ось абсцисс — отношение  $(5\alpha\text{H}, 14\beta\text{H}, 17\beta\text{H}, 20\text{R}) / (5\alpha\text{H}, 14\alpha\text{H}, 17\alpha\text{H}, 20\text{R})$  стеранов  $C_{29}$ . Величина первого отношения зависит от сте-



пени созревания, второго — от величины пути миграции, оба значения не зависят от природы источника.

Наряду с катагенетическими преобразованиями стеранов и тритерпанов при установлении генетических связей следует учитывать и влияние гипергенных факторов. Одним из наиболее существенных факторов является микробиальное воздействие. На основании лабораторных опытов по биодegradации нефтей был сделан вывод, что состав стеранов и тритерпанов не меняется и уничтожаются в основном моно- и бициклические нафтены [272]. При сравнении двух искусственно биодegradированных нижнемеловых нефтей с битуминозными песками Северной Альберты установлена тождественность состава полициклических УВ одной из нефтей и битумоида. Изучение биоразложенных нефтей с малым содержанием серы показало, что состав терпанов, зафиксированных на фрагментограммах для  $m/e$  191, не зависит от степени разложения нефти (J. Claret, J. Tchikaya, V. Tissot e. a., 1977 г.). В. Рид (W. Reed, 1977 г.) пришел к выводу, что гопаны  $C_{26}$ — $C_{29}$  могут образоваться посредством бактериального удаления алкильных заместителей. Было замечено, что в нефтях, подвергшихся биоразложению в незначительной степени, стераны и тритерпаны не изменяются, в сильно биодegradированной нефти природные стераны разрушены полностью, а диастераны частично сохраняются (рис. 46) [252]. Диастераны  $C_{29}$  оказались устойчивее диастеранов  $C_{27}$ , а изомер 20S диастерана 13 $\beta$ H, 17 $\alpha$ H- $C_{27}$  подвергается разложению с большей скоростью, чем изомер 20R. Гопаны теряют метильную группу в кольцах A и B и преобразуются в ряд десметилгопанов (см. рис. 42).

## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

ИСТОЧНИКИ И ОБРАЗОВАНИЕ АРЕНОВ  
В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Ароматические УВ, встречающиеся в нефти и ОВ пород, возникли в результате биохимических и термохимических реакций из органических соединений, попавших в осадки с отмершими организмами. Сами живые организмы, по-видимому, не синтезируют ароматические УВ. Они могут поглощать и накапливать их из веществ, загрязняющих окружающую среду (О. Grahl-Nielsen, J. Staveland, S. Wilhelmssen, 1978 г.; J. Walker, 1976 г.). Допускается участие микроорганизмов в раннедиагенетическом образовании ПАУ [283, 291]. Исходным материалом для образования ароматических УВ могут служить ненасыщенные жирные кислоты, каротиноиды, стероиды, сесквитерпеноиды, дитерпеноиды, тритерпеноиды (Р. Бирамже и М. Бестужев, 1971 г.), гуминовые вещества (В. Вакер, 1974 г.). Полициклические арены, обнаруживаемые в современных осадках промышленных районов, обязаны своим происхождением преимущественно продуктам неполного сгорания бензина, нефти, угля, древесины и т. д.

Многие ПАУ обладают повышенной токсичностью, а такие как бенз(*a*)антрацен и бенз(*e*)пирен особенно опасны вследствие канцерогенной активности. Вообще ПАУ являются наиболее широко распространенным классом веществ из известных четырех групп канцерогенных и мутагенных соединений. Высказано предположение, что канцерогенами могут быть еще не изученные высокомолекулярные ПАУ. Состав ПАУ в морских и речных осадках, почвах, воздушной пыли и природных водах в настоящее время усиленно исследуется. В табл. 31 приведены некоторые данные о количестве главных аренов в окружающей среде. Основная масса ПАУ, по общему мнению, небихимического происхождения. Исключение составляет перилен, образующийся в осадках из хиноновых пигментов. Выдвинутая М. Блумеров в 1975 г. гипотеза о том, что главным источником ПАУ являются лесные пожары, не разделяется большинством исследователей. Многочисленные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что ПАУ возникают при сгорании ископаемых топлив и отходов. Полициклические арены осадков отличаются от ПАУ воздушных загрязнений большим содержанием соединений с алкильными заместителями  $C_4-C_{10}$  (М. Blumer, W. Yongblood, 1975 г.). Вместе с тем ПАУ почв и осадков резко отличаются от нефтяных аренов преобладанием незамещенных ПАУ, в то время как в нефти доминируют УВ с алкильными группами  $C_2-C_4$ . На рис. 47 представлены графики относительного распределения (концентрация гомолога с максималь-

Концентрация ПАУ в почвах и осадках, мкг на 1 г сухого осадка

Место отбора образца	Фенантрен	Флуорантен	Пирен	Хризен+три- фенилен+ бенз (а) ан- трацен	Бензфлуоран- тен	Бенз (е) пи- рен	Бенз (а) пи- рен	Перилен	Ссылка
Частицы в воздухе									
Швейцария	3,4	12,9	18,0	—	—	48,0	40,5	9,3	[128]
Уличная пыль									
Швейцария	3,5	10,0	7,2	—	—	3,9	2,7	0,66	[128]
Почвы									
Калифорния, США	0,007	0,001	0,001	0,002		0,001			[176]
Южная Каролина, США	0,078	0,026	0,014	0,022		0,013			"
Аляска, США	0,002	0,0006	0,006	0,001		0,0005			"
Новая Шотландия, США	0,019	0,027	0,014	0,017		0,011			"
Речные осадки									
Р. Менхальторфер, Швейцария	0,21	0,39	0,33	—	—	0,15	0,19	0,03	[128]
Р. Чарльз-Ривер, США	5,0	15,0	13,0	21,0		33,0			[176]
Приток р. Амазонки	0,009	0,003	0,004	0,004		0,520			"
Р. Амазонка	0,002	0,001	0,002	0,006		0,003			"
Приток р. Амазонки	0,006	0,003	0,003	0,013		0,500			"

Озерные осадки

Оз. Пленское, ФРГ (промышленная зона)	1,88	3,00	2,86	2,20	3,52	1,73	1,61	0,45	G. Grimmer, H. Böhnke, 1975, 1977 г.
Оз. Пленское, ФРГ (лесная зона)	0,23	0,56	0,41	0,36	0,94	0,46	0,26	0,10	„
Оз. Констанс, ФРГ, 1975 г.	—	0,420	0,383	0,356	0,693	0,420	0,443	0,151	„
Оз. Констанс, ФРГ, 1900 г.	—	0,041	0,036	0,025	0,031	0,020	0,016	0,045	„
Оз. Бодензее, ФРГ	—	0,135	0,097	0,154	0,231	0,120	0,102	0,032	„

Современные морские осадки

Бухта Нью-Йорка, США	0,74	1,20	1,30	0,89	1,70	[176]
Бухта Массачусетс, США	0,053	0,093	0,084	0,086	0,230	[298]
Бухта Валвис, юго-западная Африка	0,008	0,010	0,015	0,010	0,025	[176]
Северная часть Атлантического океана:						
глубина 4150 м	0,011	0,011	0,012	0,019	0,039	[298]
„    1830 „	0,007	0,011	0,010	0,010	0,033	„
„    5465 „	0,006	0,004	0,004	0,013	0,034	„

ным содержанием принята за единицу) голоядерных и алкилзамещенных ароматических УВ в нефти, сланце и современном морском осадке. В нефтях и древних породах трициклических ПАУ больше, чем тетра- и пентациклических. В современных осадках такой закономерности не наблюдается. Многими исследователями зафиксирована устойчивая пространственная и временная связь коли-

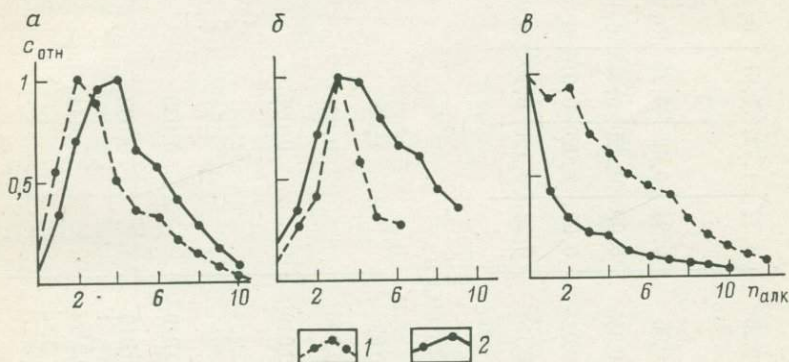


Рис. 47. Распределение полициклических аренов с разным числом атомов С в алкильных группах  $n_{алк}$  в нефти Южной Луизианы (а), в нефтяном сланце Ирати (б), в современном морском осадке бухты Буззардс, США (в) (М. Blumer, W. Yongblood, 1975 г.).

$C_{отн}$  — относительная концентрация аренов, 1 — трициклические УВ  $C_nH_{2n-18}$ ; 2 — тетрациклические УВ  $C_nH_{2n-22}$

чества ПАУ в осадках с промышленной деятельностью человека. Так, в озерных осадках вблизи промышленного района по сравнению с осадками у берега, поросшего лесом, обнаружено увеличение в 5 раз концентрации ПАУ (G. Grimmer, H. Böhnke, A. Glaser, 1975, 1977 г.). Основная часть ПАУ в таких районах попадает в озера с уличной пылью, сносимой дождевыми водами [291]. По данным анализа почв и осадков, взятых в различных местах земного шара, установлено, что содержание в них ПАУ увеличивается по мере приближения к городским центрам [176]. Зафиксированы увеличенные в 40—70 раз концентрации ПАУ в почвах вблизи шоссе по сравнению с удаленными от него местами (М. Blumer, W. Blumer, 1977 г.). Наблюдается неуклонное повышение содержания ПАУ вверх по разрезу в осадках, отобранных вблизи промышленных районов (R. Laflame, R. Hites, J. Farrington, 1977 г.; G. Grimmer, H. Böhnke, 1975 г.; W. Giger, C. Schaffner [128]), причем было обнаружено параллельное увеличение концентрации тяжелых металлов (G. Müller, 1977 г.). Подмеченное М. Блумером несоответствие в распределении гомологов ПАУ в воздушной пыли и осадках А. Хейс и Р. Хайтс (A. Hase, R. Hites, 1976 г.) объяснили вымыванием голоядерных ПАУ из осадков за счет их повышенной растворимости в воде. По нашему мнению, начальное соотно-

шение ПАУ в верхнем слое осадка может быть изменено также и бактериальным воздействием.

Некоторые ПАУ в небольших количествах образуются уже на ранней стадии диагенеза в современных осадках и почвах. В почвах, отобранных в сосновых лесах, обнаружили в полиаренах преобладание 1, 7-диметилфенантрена (пимантрен), 1-метил-7-изопропилфенантрена (ретен) и фенантрена [175]. Были найдены также кислородсодержащие и углеводородные продукты преобразования абиетиновой и пимаровой кислот. Интересно отметить, что Б. Симонейт [256] также идентифицировал ретен и 1-норметилдигидроабиетан в современных осадках Черного моря. Как преобладающий компонент с концентрацией  $50 \text{ млрд}^{-1}$  ретен присутствовал в почве из Новой Шотландии, Канада [298]. Ретен и пимантрен были найдены в осадках оз. Вашингтон, США [291]. Оживленную дискуссию вызвал вопрос о происхождении перилена. Во многих морских осадках перилен является преобладающим компонентом ПАУ. Повышенные содержания перилена ( $0,08\text{--}0,26 \text{ мкг}$  на  $1 \text{ г}$  сухого осадка) объясняют восстановлением пергидроксипериленхиноновых пигментов; 4,9-дигидроксиперилен-3,10-хинона, ксантофина *fb*, эритрофина *fb*, родоафина *be* (W. Orr, J. Grady, 1967 г.). З. Айзенштат (Z. Aizenshtat, 1973 г.) поддержал гипотезу о раннем происхождении перилена из пигментов. Более того, по З. Айзенштату, перилен не образуется при трансформации основного количества ОВ в нефть. Его присутствие в нефти объясняется экстракцией из ОВ пород, через которые мигрирует нефть. З. Айзенштат считает перилен индикатором терригенного ОВ и восстановительных условий на поверхности осадка. Было отмечено, что при увеличении в 10 раз содержания ПАУ в осадках за последние 80—100 лет концентрация перилена оставалась на постоянном уровне (F. Prahl, R. Carpenter, 1979 г.). Р. Лафлам и Р. Хайтс [176] подтвердили прежние наблюдения, что существенные количества перилена (94—97 % от суммы основных ПАУ) встречаются только в восстановительных осадках. Скорость образования перилена в осадках оз. Вашингтон составляет  $4 \text{ млрд}^{-1}$  (на сухой осадок) в год (S. Wakeham, 1977 г.). М. Тиссье и М. Дастиллунг [283] выявили отсутствие перилена в частицах, взвешенных в воде, поровой воде и воде над осадком при одновременном преобладании перилена в осадке; они считают, что ПАУ морской воды и осадка имеют разное происхождение и допускают возможность продуцирования перилена микроорганизмами *in situ*. Это мнение в какой-то степени подтвердилось, когда был обнаружен перилен ( $0,17\text{--}0,82 \text{ мкг}$  на  $1 \text{ г}$  сухого осадка) в ОВ исключительно морского происхождения (S. Wakeham, C. Schaffner, W. Giger, J. Boon, 1979 г.).

Кроме перилена, ретена и пимантрена в современных осадках обнаружены ПАУ и частично ароматизированные тритерпаны со структурой, свидетельствующей об их раннедиагенетическом происхождении из тритерпеноидов типа  $\alpha$ - и  $\beta$ -амирина, лупеола и т. д. [175, 283, 291]. С. Уэкхем и др. [291] относят к веществам, образующимся в осадках *in situ*, также гомологи фенантрена. Арома-

тизация полициклических молекул начинается с кольца А и продолжается до кольца Д [175]. При деградации углеродного скелета в первую очередь разрушается кольцо А.

Преобразование полициклических молекул нафтенов в арены через промежуточные гибридные нафтено-ароматические соединения происходит более интенсивно в процессе термического созревания ОБ осадков. Гибридные соединения удалось идентифицировать во мно-

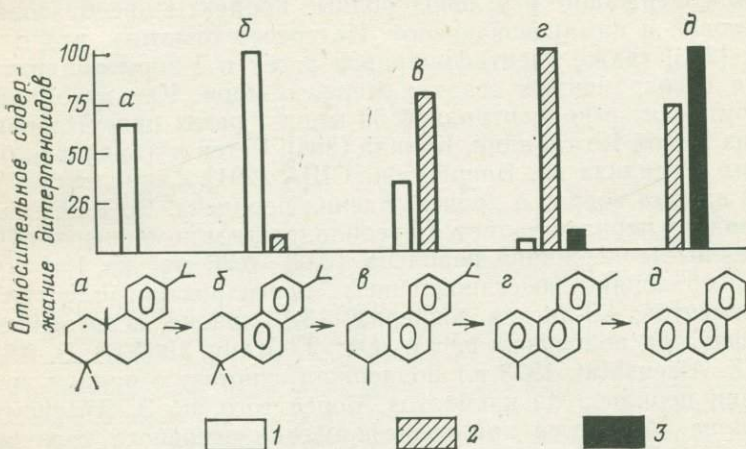


Рис. 48. Трансформация дитерпеноидов в углях [284].

а — дигидроабиетан; б — симонеллит; в — ретен; г — 1,7-диметилфенантрен; д — фенантрен.  
1 — лигнит; 2 — битуминозный уголь; 3 — антрацит

гих нефтях, сланцах, углях и ОБ. В бассейне Дуала (Камерун) отмечено исчезновение с глубиной погружения моноароматических стеранов и появление диароматики (P. Albrecht, M. Vandenbroucke, M. Mandengue, 1976 г.). С увеличением степени превращенности ОБ растет доля полностью ароматизированных молекул, происходит частичная потеря алкильных заместителей. В стадии образования нефти концентрация моноароматических стеранов и тритерпанов понижается с 15 до 10 %, а алкилфенантронов и алкилнафталинов возрастает с 14 до 25 % и более (B. Tissot, G. Deroo, A. Hood, 1978 г.). Содержание алкилфенантронов C<sub>16</sub>—C<sub>17</sub> составляет до 1,5 % в пробах с незрелым ОБ и достигает 6,1—7,3 % в образцах, отобранных с глубины 4800 м. Из диаграммы (рис. 48) [284] видно, что в лигните больше всего содержится симонеллита и отсутствует фенантрен, в битуминозном угле преобладает 1,7-диметилфенантрен и отсутствует дегидроабиетан, в антраците имеются только фенантрен и 1,7-диметилфенантрен. Несмотря на частичную потерю алкильных заместителей нефтяные арены резко отличаются от продуктов высокотемпературного пиролиза, которые являются по преимуществу гололярными соединениями. Полициклические арены, образующиеся при сгорании топлив, имеют про-

межучасточный состав. Зависимость числа и величины алкильных групп от температуры и времени реакции образования ароматических соединений четко проявилась в опытах по пиролизу керогена современного осадка [164]. Пиролиз при 350 °С в течение 18—35 ч приводит к появлению гомологов фенантрена (Ф) с одной, двумя и тремя алкильными группами, ( $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$ ), для которых характерны соотношения концентраций  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3 > \Phi$ , наблюдаемые для нефтей и преобразованного ОВ. Интересно, что в этих же условиях пиролиза происходит максимальная генерация *n*-алканов из керогена. Увеличение времени пиролиза при 350 °С до 60—100 ч изменяет соотношение  $\Phi_3 > \Phi$  на  $\Phi_3 < \Phi$ . При температуре 370—410 °С  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  постепенно исчезают и состав гомологов фенантрена становится сходным с составом фенантронов продуктов сгорания топлива:  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3 < \Phi$ . Тенденция увеличения «степени ароматичности» ПАУ с ростом температуры была отмечена Р. Александером и др. (R. Alexander, M. R. Kagi, G. Woodhouse, 1980 г.), предложившими считать концентрацию ароматических протонов в качестве меры зрелости нефти и ОВ.

Ароматизация нафтеновых колец сопровождается их разрушением. Большое количество разнообразных продуктов деградации содержится в сланце Грин-Ривер, в котором было идентифицировано 24 углеводорода методом ГХ-МС по масс-спектрам и хромато-масс-фрагментограммам с *m/e* 119, 91, 105, 99, 83 (E. Gallegos, 1973 г.).

Ароматические и нафтенно-ароматические УВ можно считать биологическими метками второго порядка, так как углеродные скелеты их исходных молекул претерпевают существенные изменения в результате многостадийных процессов и о структуре первоначальных соединений можно судить лишь предположительно. Тем не менее ароматические УВ могут иметь существенное значение при определении природы первоначального ОВ и механизма его преобразования. Так, значительный интерес представляет обнаружение большого количества (0,3 % на нефть) кадалена (1,6-диметил-4-изопропилнафталина) в трех тexasских нефтях (J. Vendograis, 1974 г.). В этом случае кажется вероятным образование кадалена из соединений с тем же числом атомов С: циклизацией фарнезола или дегидрогенизацией кадинена. Установлено присутствие кадалена в продуктах взаимодействия при 135 °С фарнезола с серой (A. Douglas, M. Mair, 1965 г.). В сравнительно большой концентрации в сланце Грин-Ривер содержится ионен (E. Gallegos, 1973 г.). Считают, что  $\beta$ -каротин является вероятным его предшественником. Лабораторные опыты по нагреванию  $\beta$ -каротина, спорового угля и современных морских осадков, содержащих каротиноиды, показали появление ионена и 2,6-диметилнафталина (W. Day, J. Erdman, 1963 г.; P. Ikan, Z. Aizenshtat, M. Baedecker, I. Kaplan, 1975 г.) (рис. 49).

Полициклические арены нефтей и преобразованного ОВ имеют чрезвычайно сложный состав и не содержат обычно каких-либо

соединений, выделяющихся из общей массы существенно повышенной концентрацией. Газохроматографическое и хромато-масс-спектрометрическое определение ПАУ в нефтях представляет весьма трудоемкую и сложную задачу. Эта задача не решена. Поэтому индивидуальные ПАУ при геохимических исследованиях используются лишь в незначительной степени. Как уже было указано, перилен считают показателем присутствия наземной растительности

в осадках. Концентрация перилена в нефтях использовалась для отнесения нефти к различным генотипам (Т. А. Ботнева, 1972 г.). Представляет интерес попытка привлечь моноароматизированные страны  $C_{19}$ — $C_{21}$  и  $C_{27}$ — $C_{29}$  для установления генетической связи между нефтями и степенью созревания нефтей [251]. Увеличение степени катагенетической превращенности ОВ коррелируется с ростом отношения полиарены/высокомолекулярные моноарены, а превращенность нефтей — с ростом относительного содержания нафталина и метилнафталинов по отношению к нафталинам с большей молекулярной массой (R. Ishiwatari e. a., 1979 г.).

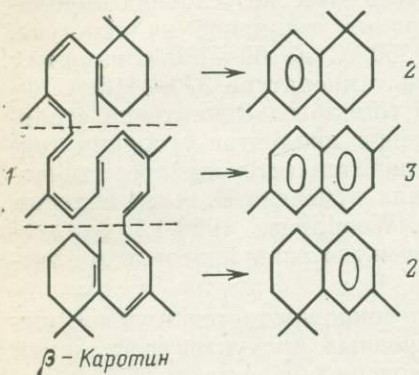


Рис. 49. Схема преобразования  $\beta$ -каротина (R. Ican, Z. Aizenshtat, M. Baedeker e. a., 1975 г.).

1 —  $\beta$ -каротин; 2 — ионен; 3 — 2,6-диметилнафталин

А. Маккензи, С. Хоффман и Дж. Максвелл (A. Mackenzie, S. Hoffmann, J. Maxwell, 1981 г.) на примере 14 образцов тоарских сланцев показали, что отношение стероидного УВ  $C_{27}$  с тремя ароматическими кольцами к сумме этого УВ и стероидного УВ  $C_{28}$  с одним ароматическим кольцом изменяется от 0 (глубина 700 м) до 87 % (глубина 2460 м). С ростом созревания ОВ увеличивается также доля моно- и триароматических стероидных УВ  $C_{21}$  и  $C_{20}$  с алкильной цепочкой  $C_2$  по сравнению с УВ стероидной структуры  $C_{28}$  и  $C_{27}$ , но с более длинной алкильной цепочкой  $C_9$ . Соединения определяют во фракции экстракта, выделенной ТСХ, методом хромато-масс-фрагментографии ( $m/e$  239, 253, 267 для моноаренов,  $m/e$  217, 231, 245, 259 для триаренов). Условия ГХ: стеклянная колонка, 15 м  $\times$  0,25 мм, OV-1,  $d_f$  0,07 мкм, гелий, 50  $\rightarrow$  260  $^\circ\text{C}$ , 5  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

М. Радке и др. [235] предложили метилфенантроновый индекс  $\text{MPI-1} = 1,5(2\text{-МФ} + 3\text{-МФ}) / (\text{Ф} + 1\text{-МФ} + 9\text{-МФ})$  как показатель зрелости ОВ и нефтей, мало зависящий от природы исходного вещества. MPI-1 линейно ( $r$  0,98 для  $n$  21) зависит от отражательной способности витринита в пределах 0,4—1,8 %. Фракцию алкилфенантронов выделяют двукратным хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 4 %  $\text{H}_2\text{O}$ , а анализируют на стеклянной колонке 25 м  $\times$  0,3 мм, с SE-54 (100  $^\circ\text{C}$  2 мин,  $\rightarrow$  250  $^\circ\text{C}$ , 3  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 250  $^\circ\text{C}$  20 мин, гелий,

5 мл/мин). Идентификацию проводили по ПАУ-индексам [237] и масс-спектрам.

Представляют существенный интерес лабораторные опыты по биодеградации нефтей смешанной культурой бактерий [279]. По их данным прежде всего деградируют арены с меньшим числом колец и алкильных заместителей. Изучались нафталины, фенантроны и хризены. Через 168 ч количество ароматических УВ уменьшилось вдвое. Диметилнафталины исчезли полностью, а диметилфенантроны стали преобладающими компонентами. Для сравнения укажем, что *n*-алканы и монометилалканы исчезают полностью через 90 ч. Аналогичные выводы о более интенсивной деградации нафталинов и фенантронов с заместителями C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> были сделаны при наблюдениях в течение нескольких лет за выбросами мазута в болотистых почвах, затопляемых приливом [273]. М. Б. Темяню и М. Л. Соловьева в 1978 г. зафиксировали в гипергенно измененных нефтях увеличение доли алкилнафталинов C<sub>12</sub>—C<sub>14</sub> по отношению к алкилнафталинам C<sub>10</sub>—C<sub>11</sub>. Изучение биодеградации нефти при воздействии десяти штаммов морских бактерий показало, что за 22 дня количество аренов уменьшилось на 15—22 %, причем полиароматические УВ деградировали легче, чем моноароматические (S. Nagata, G. Kondo, T. Asano, 1978 г.).

Как видно из приведенных данных, микробиальное воздействие на нефть существенно изменяет состав аренов. Для генетических сопоставлений целесообразно использовать лишь те индивидуальные соединения, которые вообще не разлагаются микробами или разлагаются в одинаковой степени. Асфальтены устойчивы к микробиальному воздействию (I. Rubinstein, S. Spycerelle, O. Strause e. a., 1979 г.). Поэтому следует ожидать, что продукты пиролиза асфальтенов начальной нефти и нефти после биодеградации будут одинаковыми. Действительно, сравнение нафталинов, фенантронов и хризенов из пиролизатов асфальтенов исходной нефти и той же нефти, но подвергшейся воздействию смешанной бактериальной культурой в течение 168 ч, показало, что состав этих соединений практически одинаков. Более того арены пиролизатов оказались сходными с аренами начальной нефти.

#### ВЫДЕЛЕНИЕ АРЕНОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ, ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Для эффективного анализа ароматических УВ методом ГХ проводят комплекс операций по выделению аренов из сложной смеси органических соединений и фракционированию аренов на группы по числу ароматических циклов в молекуле. В данной главе рассмотрены работы по анализу аренов в нефтях, осадочных породах, метеоритах, воздушной пыли, выхлопных газах, конденсате сигаретного дыма, природных водах, продуктах переработки нефти и угля и т. д. Обычно арены извлекают из анализируемого материала жидкофазной экстракцией полярными растворителями. Прове-

дены предварительные опыты по извлечению ПАУ из каменноугольной смолы и продуктов неполного сгорания угля жидким  $\text{CO}_2$  под давлением в аппарате Сокслета [225]. Органические вещества вымывали потоком азота при  $300^\circ\text{C}$  из воздушной пыли в колонку-концентратор (H. Burchfield, E. Green, R. Wheeler, S. Billedeau, 1974 г.). Термовакuumная дегазация при  $1,33(10^{-4}\div 10^{-5})$  Па и  $25\text{—}180^\circ\text{C}$  была применена для анализа ОВ метеоритов (M. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, 1965, 1967, 1972 гг.). Аналогичным способом ( $1,33\text{—}0,133$  Па,  $300^\circ\text{C}$ ) извлекали летучие вещества из воздушной пыли (H. Arito e. a., 1967 г.). Особую трудность представляет выделение ПАУ из воды. Были проведены сравнительные испытания двух методов — экстракционного и адсорбционного (E. Faltusz, 1979 г.). По первому методу проводят однократную экстракцию 5 мл циклогексана из 1 л воды, по второму соосаждают ПАУ с  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . При адсорбционном методе ПАУ полнее извлекаются из воды, воспроизводимость анализа лучше. У. Май и др. (W. May, S. Chesler, S. Gram e. a., 1975 г.) концентрировали ПАУ, пропуская воду через колонку  $6,5\text{ см}\times 6\text{ мм}$  с бондапаком  $\text{C}_{18}$ . Затем концентратор подсоединяли к аналитической колонке с  $\mu$ -бондапаком  $\text{C}_{18}$  и элюировали ПАУ водным раствором метанола, увеличивая концентрацию спирта с 30 до 100 %. Выходы ПАУ на уровне  $1,5\text{—}3$  мкг/л составили от  $14\pm 8\%$  для дибензантрацена до  $92\pm 12\%$  для фенантрена. Хорошо задерживаются ПАУ на колонке  $5\text{ см}\times 5\text{ мм}$  с клинсомом, пропитанным 1 % силиконового масла. Из водного раствора ПАУ с концентрацией 5 мкг/л поглощались, %: флуорантена 62, бензфлуорантена и бенз(*a*)пирена 92, бенз(*ghi*)перилена 94, индено(1, 2, 3-*cd*)пирена 93.

Селективная экстракция является быстрым и эффективным методом освобождения аренов от основного количества насыщенных УВ и полярных соединений. На первом этапе применяют систему циклогексан — диметилформамид — вода (5:9:1) (G. Grimmer, H. Vöhnke, 1973, 1979 гг.). ПАУ концентрируют в слое диметилформамида (ДМФ) и воды и отделяют. На втором этапе ПАУ собирают в слое циклогексана (ЦГ) в той же системе, но с другим соотношением компонентов (2÷6):1:(1÷2). Потери ПАУ с четырьмя — семью кольцами составляют 5—14 %. Несколько другие пропорции компонентов рекомендовал А. Бьёрсет [72] — 10:9:1 (первый этап) и 0,8:1:1,2 (второй этап) и получил выход пятнадцати ПАУ в пределах 77—121 %. Вместо ЦК был предложен гексан с соотношением компонентов в смеси 5:4:1 (первый этап) и 5:1:6 (второй этап) (D. Hoffmann, G. Rathkamp, 1972 г.). Д. Натус и Б. Томкинс (D. Natush, B. Tomkins, 1978 г.) на первом этапе 3 раза экстрагировали ПАУ из пентанового раствора равными объемами диметилсульфоксида (ДМСО). В ДМСО переходит 97,3 % нафталина и 98,5—100 % ПАУ. На втором этапе ПАУ 3 раза экстрагируют пентаном из системы  $n\text{-C}_5\text{—ДМСО—H}_2\text{O}$  (3:1:2). Конечный выход составляет, %: нафталина 90,9; антрацена 86,6; ПАУ 90—96. Во фракцию ПАУ частично переходят фталаты, ароматические основания и высокомолекулярные алифатические кис-

лоты. Для отделения ПАУ от полярных соединений можно использовать систему  $n\text{-C}_6\text{—CH}_3\text{OH—H}_2\text{O}$  с соотношением 1:2:1 [87]. Трехкратная экстракция циклогексаном из смеси ЦГ— $\text{CH}_3\text{OH—H}_2\text{O}$  в соотношении 5:4:1 извлекает 99 % ПАУ, а двухкратный отбор из той же смеси с соотношением 10:10:1 — 92—96 % ПАУ (D. Hoffmann, E. Wynder, 1960 г.). Широкое распространение получила экстракция нитрометаном из раствора органических соединений в ЦГ. При соотношении ЦГ—нитрометан 1:1 за пять экстракций в нитрометан переходят 99 % ПАУ. Применяют также двухступенчатую экстракцию УВ: циклогексаном из системы  $\text{CH}_3\text{OH+H}_2\text{O}$  и нитрометаном из ЦГ (A. Liberti, 1964 г.). Кроме того, УВ могут быть выделены со слоем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  из системы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{CH}_3\text{OH+H}_2\text{O}$  (2:2:5) (D. Brown, L. Ramos, A. Friedman, 1979 г.).

Более четкое отделение ПАУ от соединений других классов осуществляют жидкостной адсорбционной хроматографией и гель-хроматографией. Часто комбинируют оба метода.

По методикам, разработанным в СССР во ВНИИ НП, ВНИГРИ, МИНХиГП, разделение фракций нефти проводят на колонке 110 см  $\times$  20 мм с силикагелем АСК или смесью силикагеля с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1:1. Пробу нефти (на 10 частей адсорбента берут 1 часть или меньше пробы) вымывают легким петролейным эфиром (300 мл) и бензолом (150 мл). Для более четкого разделения аренов из высококипящей фракции ( $t_{\text{кип}}$  350 °С) применяют градиентное элюирование смесью петролейного эфира с бензолом. Концентрацию бензола увеличивают от 5 до 100 %. По показателю преломления арены делят на четыре фракции.

В модифицированном методе ВНИГНИ вначале выделяют арены на колонке 100 см  $\times$  10 мм с силикагелем АСК, пропуская 700 мл легкого петролейного эфира и 250 мл бензола. Последующее разделение аренов проводят на колонке с двойным адсорбентом. В. Зейферт и Дж. Молдован [251] осуществляли выделение и разделение аренов из деасфальтированной нефти на колонке диаметром 13 мм с  $\text{Al}_2\text{O}_3+2,9\% \text{H}_2\text{O}$  (длина слоя 140 см) и силикагелем +4 %  $\text{H}_2\text{O}$  (длина слоя 29 см) (рис. 50). Проба нефти (около 0,5 г) вытеснялась последовательно 235 мл гексана (насыщенные УВ), 915 мл 1 %-ного раствора диэтилового эфира в гексане (моноароматические УВ), 225 мл 10 %-ного раствора эфира

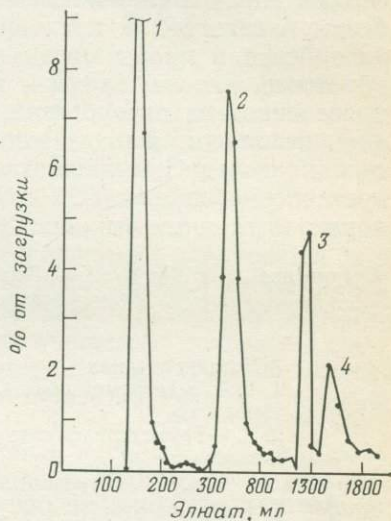


Рис. 50. Хроматограмма нефти на колонке с силикагелем и алюмогелем [251].

Углеводороды: 1 — насыщенные, 2 — моноароматические, 3 — диароматические, 4 — триароматические, пирены

в гексане (биароматические УВ и бензтиофены), 600 мл 10 %-ного раствора эфира в гексане (трициклические УВ, пирены, дибензтиофены). Разделение компонентов контролировали с помощью УФ-детектора.

Были проведены специальные исследования по эффективности и точности разделения алканов и аренов методами ЖХ и ТСХ [91]. Четкое отделение алифатических УВ наблюдается на колонке со слоями  $Al_2O_3$  и силикагелем «Вёльм» в соотношении 1:2. Адсорбенты активировали предварительно при 200 °С, отношение масс адсорбента и пробы превышало 100. Алканы элюировали двумя объемами гексана, арены — двумя объемами бензола. Разделение, проведенное на адсорбентах, дезактивированных 5 %  $H_2O$ , оказалось неполным. Анализ методом ТСХ проводили на пластинках с силикагелем G и проявителем *n*- $C_6$  с добавкой 1 %  $NH_4OH$ . Сопоставление данных ТСХ и ЖХ по индивидуальным соединениям показало сходные выходы УВ.

Соединение	Выход УВ (два параллельных опыта, %)	
	ТСХ	ЖХ
3-Метилнонадекан	46; 53	32; 20
1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол	6; 31	24; 27
Нафталин	3; 17	26; 29
2, 3, 6-Триметилнафталин	50; 67	57; 80
Фенантрен	54; 69	58; 84

Авторы методики не обсуждают столь небольшие выходы УВ. Вместе с тем ими показана удовлетворительная сходимость 12 анализов аликвот экстракта современного морского осадка методами ЖХ ( $31,8 \pm 8,6$  мкг на 1 г аренов) и ТСХ ( $29,9 \pm 9,7$  мкг на 1 л аренов). Найденное общее количество УВ в осадке хорошо согласовывалось с данными, полученными в течение 5 лет двумя другими лабораториями при изучении осадков той же бухты Наррагансетт, США.

Колонка с двумя адсорбентами  $Al_2O_3 + 5\% H_2O$  и силикагелем  $+ 5\% H_2O$  применялась для выделения би- и трициклических аренов из загрязненных нефтью современных осадков (J. Teal, K. Burns, J. Farrington, 1978 г.). Насыщенные УВ вымывались пентаном, арены — 10 и 20 %-ными растворами бензола в пентане. Объем каждого элюента был равен объему колонки.

После выделения и очистки углеводородной фракции на двух колонках с  $Al_2O_3 + 5\% H_2O$  (21 см  $\times$  25 мм и 21 см  $\times$  10 мм) пентаном ПАУ концентрировали методом ТСХ на силикагеле G с проявителем гексаном (E. John, G. Nickles, 1977 г.). Методика была применена для серийного определения девяти ПАУ в молодых и современных осадках.

В последнее время все большее распространение получает гель-хроматография на LH-20, обладающая многообразными возможностями благодаря взаимодействию стерических и адсорбционных эффектов.

Экстрагированное из современных осадков ОВ после удаления асфальтенов и серы наносят на колонку 38 см×16 мм с сефадексом LH-20 и элюируют смесью бензола и метанола 1:1 (W. Giger, M. Blumer, 1974 г.). Отбирают фракцию в интервале 50—100 мл. Концентрат ПАУ переносят на колонку (*d* колонки 12 мм) с двумя адсорбентами: 4 см<sup>3</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3 % H<sub>2</sub>O и 4 см<sup>3</sup> силикагеля+3 % H<sub>2</sub>O. После пропускания 20 мл пентана вводят 15 мл хлористого метилена для десорбции ПАУ. Арены дополнительно очищают комплексообразованием с тринитрофлуореноном. В. Гигер, и Х. Шаффер [128] усовершенствовали описанную методику, удлинив слой LH-20 до 50 см и применив на втором этапе колонку 13 см×10 мм с силикагелем. ПАУ вымывали 25 мл хлористого метилена после пропускания 25 мл пентана. Применение лишь одной колонки с силикагелем, как видно из рис. 51, не позволяет отделять арены от восковых эфиров с длинной цепью. После гидролиза пробы и омыления сложных эфиров колонка с силикагелем и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также хорошо отделяет арены от кислородсодержащих соединений, как и колонка с LH-20 [67]. П. Кейзер (P. Keizer, 1978 г.) из экстракта загрязненного нефтью осадка выделял ПАУ на колонке 17 см×1,2 см с LH-20 тетрагидрофураном и очищал на колонке 7 см×5 мм с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> алкоа F-20 и силикагелем Hi-флосил (1:1), вымывая ПАУ 10—20 %-ным раствором бензола в пентане. Г. Гриммер и Х. Бенке (G. Grimmer, H. Böhnke, 1975 г.) очищали концентрат ПАУ из смазочного масла, элюированный из колонки с силикагелем +15 % H<sub>2</sub>O циклогексаном в интервале 15—75 мл, на колонке 10 см×22 мм с сефадексом LH-20, пропитанным смесью ДМФ с водой (85:15). В качестве элюента применяли гексан, насыщенный этой же смесью. Фракцию ПАУ отбирали в интервале 65—300 мл. На немодифицированном LH-20 (колонка 5,4 см×30 мм) ПАУ с четырьмя—семью кольцами десорбировали изопропанолом в интервале 45—190 мл. В более поздней работе Г. Гриммер и др. [137] вначале выделяли ПАУ из экстракта шлама сточных вод на колонке с LH-20, а затем отделяли их от производных карбозола и акридина на слое Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10 % H<sub>2</sub>O, вымывая ПАУ циклогексаном. По методике Р. Левинса [186] концентрат ПАУ, выделенный ТСХ на силикагеле PLQF, очищали на LH-20 (2,5 г), пропуская через колонку 10 мл изопропанола и 15—20 мл ацетона. Собирали ацетоновую фракцию. М. Ли и др. [184] концентрат ПАУ, выделенный селективной экстракцией и ЖХ на кремниевой кислоте, дробили на пять—восемь фракций на колонке 115 см×1,5 см с LH-20. Фракции отбирали в соответствии с *V<sub>r</sub>* стандартных соединений: нафталина, антрацена, флуорантена, трифенилена, бенз(*a*)пирена, дибенз(*a, c*)антрацена. При скорости 6 мл/ч *N* составляло 2500. Более детальное разделение осуществляли затем на колонке 4,25 м×2 мм с оксидипропионитрилом, химически связанным с порасилом С. По мнению авторов описанной методики, такого рода сорбенты имеют преимущество перед традиционными адсорбентами — силикагелем и алюмогелем, так как на разделение не влияет

присутствие в элюенте следов воды, отсутствуют потери разделяемых веществ на сорбенте, заметно меньше образуются хвосты.

Ряд методик выделения и фракционирования ПАУ основан на применении метода ТСХ. Так, например, эффективной оказалась методика, заключающаяся в предварительном выделении смеси аренов с эфирами ( $R_f$  0,25—0,55) на силикагеле G с элюентом

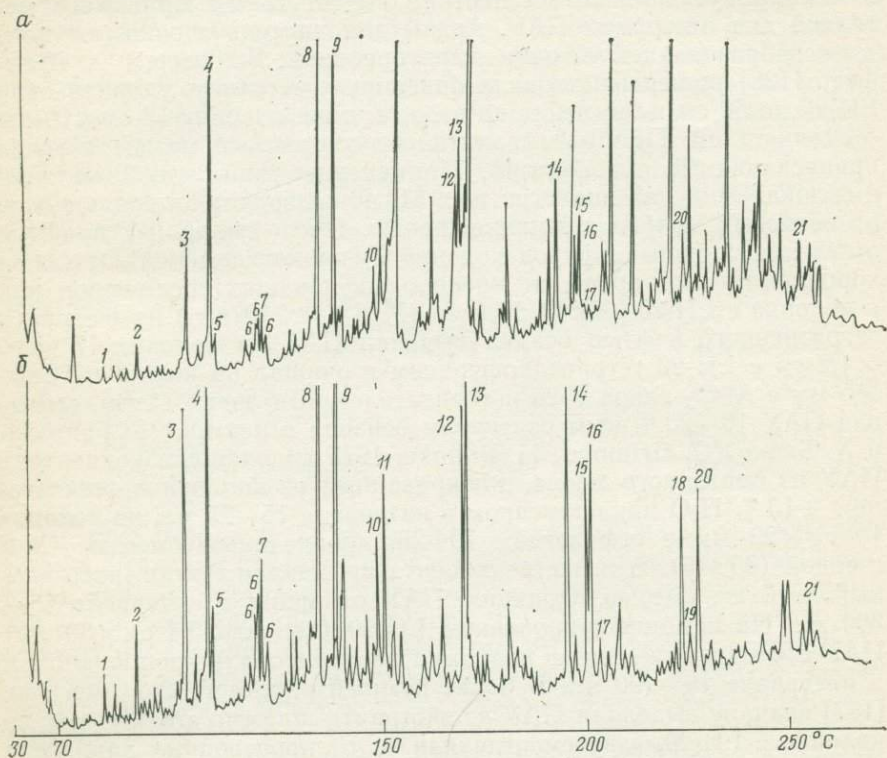


Рис. 51. Хроматограммы фракций ПАУ, выделенных из современного речного осадка (Менхальторфер, Швейцария). Стеклоянная колонка 20 м×0,3 мм, SE-52, 60→250 °С, 2,5 °С/мин [128].

Фракции ПАУ получены методом ЖХ: а — на колонке с силикагелем, б — на колонках с LH20 и силикагелем

- 1 — аценафтен; 2 — флуорен; 3 — внутренний стандарт 1-хлортетрадекан; 4 — фенантрен; 5 — антрацен; 6 — метилфенантрены; 7 — 4,5-метилфенантрен; 8 — флуорантен; 9 — пирен; 10 — бенз(а)флуорен; 11 — бенз(б)флуорен; 12 — бенз(а)антрацен; 13 — хризен+трифенилен; 14 — бензфлуорантены; 15 — бенз(е)пирен; 16 — бенз(а)пирен; 17 — перилен; 18 — дибензантрацены; 19 — индено(1,2,3-сd)пирен; 20 — бенз(ghi)перилен; 21 — коронен

15%-ным раствором диэтилового эфира в гексане и разделении аренов на три группы ( $R_f$  0,15—0,36, 0,36—0,60 и 0,60—0,75) на пластинке с 20%-ной целлюлозой с проявителем пропанол-1+ацетон+вода (2:1:1). Важным достоинством методики является разделение бенз(е)пирена и бенз(а)пирена, бенз(в)флуорантена и бенз(к)флуорантена, бенз(а)антрацена и хризена. Выходы

ПАУ составляют 70—100 % (G. Eglinton, B. Simoneit, J. Zoro, 1975 г.).

Ароматические УВ можно выделить из смесей органических соединений и разделить по числу циклов в молекуле методом ТСХ на пластинках с силикагелем (элюент *n*-C<sub>6</sub>) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент 15 % CHCl<sub>3</sub> в *n*-C<sub>6</sub>) за два-три разделения [25]. Авторам методики удалось также изолировать дифенилы и нафталины. Х. Хелльман (H. Hellmann, 1975 г.) предложил методику разделения ПАУ, выделенных из экстракта осадка ЖХ, на четыре группы. Фракцию ПАУ сначала очищают на слое силикагеля мерк F-254 с проявителем гексан+бензол (3:2). Затем повторно хроматографируют на такой же пластинке смесью гексана и бензола, но уже с другим соотношением (8:2). Получают четкое разделение групп соединений антрацен+фенантрен+флуорен ( $R_f$  0,75—0,80) и пирен+флуорантен ( $R_f$  0,65—0,75). Для групп хризен+бензфлуорантены ( $R_f$  0,55—0,65) и бензпирены+перилен ( $R_f$  0,45—0,55) возможно перекрывание компонентов.

### ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АРЕНОВ

Ароматические УВ являются полярными соединениями и вследствие этого обладают большей адсорбционной активностью по сравнению с насыщенными УВ. Хроматографическая колонка, эффективно разделяющая алканы, может оказаться непригодной для анализа аренов. Требования к инертности поверхностей хроматографической системы увеличиваются с ростом молекулярной массы анализируемых соединений. Так, определение ПАУ с пятью—семью циклами возможно лишь на инертных стеклянных капиллярных колонках. Повышенный интерес к аренам как одному из главных загрязнителей окружающей среды предопределил развитие интенсивных исследований по точности количественного анализа аренов. Применение метода ГХ-МС для определения ароматических УВ существенно облегчило идентификацию компонентов. Много внимания уделяется изучению воспроизводимости и способам выражения величин удерживания аренов. Актуальным в ГХ ароматических УВ является поиск селективных НФ для определения трудно разделимых практически важных соединений. Применение селективных электронно-захватного детектора (ЭЗД) и УФ-детектора способствует увеличению достоверности и повышению чувствительности анализа. Для определения небольшого числа наиболее обильных компонентов непосредственно в нефракционированной смеси ОВ применяют хромато-масс-фрагментографию. Более детальные и точные исследования проводят с фракциями аренов, отличающимися по числу циклов в молекуле или по температуре кипения компонентов.

### Газовая хроматография моноаренов

Газовая хроматография алкилбензолов хорошо изучена. Методики анализа описаны в руководствах по анализу бензинов. И. С. Старобинец и Г. С. Коробейник в 1980 г. отметили возмож-

ность группового отделения аренов методом ГЖХ на высокополярных НФ от насыщенных УВ в смесях компонентов с  $t_{кип}$  до 220 °С. Например, на 1, 2, 3-трис-(2-цианэтоксипропане пик  $n$ -C<sub>11</sub> выходит между бензолом и толуолом. Таким образом, для анализа узких температурных фракций нет необходимости в предварительном отделении аренов от насыщенных УВ R. Louis, 1972 г.).

Высшие алкилбензолы в нефтях и ОВ изучались в ряде работ. Идентификация проводилась в основном по масс-спектрам. Моноарены, выделенные методами ЖХ из сланца Грин-Ривер, Э. Галлегос в 1973 г. анализировал на стальной колонке 60 м×0,5 мм с дексилон-300 (100→350 °С). Информативными оказались фрагментограммы с  $m/e$  83, 91, 99, 105, 119, 131. Предположительно идентифицировано 24 вещества. Моноарены включали 55 % фенилциклогексилалканов, 17 % алкилбензолов, 12 % бензилциклопарафинов. Для анализа моноаренов сланца Грин-Ривер были использованы препаративная ГЖХ, ИК- и масс-спектрометрия (D. Anders, F. Doolittle, W. Robinson, 1973 г.). Фракция моноаренов с  $t_{кип}$  до 200 °С при 0,027 кПа содержала 31 % алкилтетралинов, 10 % алкилбензолов и т. д. С помощью масс-фрагментографии на колонке 25 м×0,3 мм с OV-101 обнаружили в пиролизате керогенов гомологические ряды монозамещенных ( $m/e$  91) и двузамещенных ( $m/e$  105) алкилбензолов, вероятно, алкилтолуолов [179]. Алкилбензолы с длинными цепями встречаются в наибольшем количестве в богатых водородом альгинитах. Напротив, в споринитах и витринитах ярче выражены метил- и диметилнафталины, отражающие, таким образом, увеличение «ароматичности» структуры керогена. Алкилбензолы с длинными боковыми цепями были найдены в пиролизате кукерсита [25]. На хроматограмме фракции моноаренов, полученной на капиллярной колонке (40 м×0,25 мм, дексил-300, 100→250 °С, 2 °С/мин), зафиксировано несколько гомологических рядов алкилбензолов.

Е. Галлегос [123], применяя ГХ-МС и стеклянную капиллярную колонку 60 м×0,25 мм с дексилон-400 (150→320 °С, 4 °С/мин) идентифицировал в пиролизатах углей алкилбензолы C<sub>10</sub>—C<sub>35</sub>, состоящие из изомеров семи типов. По зафиксированным концентрациям изомеры располагаются в следующей последовательности: алкилбензол с длинной  $n$ -алкильной цепочкой без метильных групп в ароматическом ядре > алкилбензол, имеющий дополнительную метильную группу в ортоположении > алкилбензол с дополнительной метильной группой в метаположении > алкилбензолы с двумя дополнительными СН<sub>3</sub>-группами > алкилбензол с тремя дополнительными СН<sub>3</sub>-группами.

Методики серийного анализа инданов и тетралинов в нефти пока не разработаны. На масс-фрагментограммах с  $m/e$  132 и 146 фракции 150—225 °С нигерийской нефти было обнаружено преобладание алкилинданов над алкилтетралинами [61]. Применялась капиллярная колонка типа SCOT 45 м×0,5 мм с апиэзоном L. Индексы Ковача ряда алкилтетралинов были измерены К. Вайсбергом (1969 г.).

Существенный интерес для геохимии представляют моноароматические стераны, для хромато-масс-спектрометрии которых использовали капиллярную колонку  $60 \text{ м} \times 0,5 \text{ мм}$  с дексилон-300 [251]. Для моноароматизированных стеранов  $\text{C}_{20}$ — $\text{C}_{22}$  и  $\text{C}_{27}$ — $\text{C}_{29}$  с одной или двумя метильными группами в ароматическом кольце оказались характерными ионы с  $m/e$  239 и 253. Моноароматические стераны  $\text{C}_{27}$ — $\text{C}_{29}$  анализировались на капиллярных колонках ( $N$  30 000) с эпиезоном L и дексилон-300 [14].

### Газовая хроматография бициклических ароматических углеводородов

К настоящему времени методики ГХ биаренов разрабатывались главным образом применительно к определению алкилнафталинов  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{12}$  в нефтях и конденсатах. Основными компонентами являются нафталин, 2- и 1-метилнафталины, 2,6- 2,7-, 1,7-, 1,3- и 1,6-диметилнафталины. Остальные диметилнафталины содержатся в меньших количествах. Не решен окончательно вопрос о присутствии в нефтях 1,8-диметилнафталина.

Газовая хроматография алкилнафталинов  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{12}$  и дифенилов  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{14}$  хорошо изучена. Величины удерживания определены на многих НФ. Однако идентификация биаренов по табличным значениям индексов и относительным объемам удерживания затруднена вследствие неудовлетворительной воспроизводимости данных, полученных разными исследователями. Невоспроизводимость индексов удерживания определяется в основном влиянием «паразитной» адсорбции на межфазовых границах на величины удерживания аренов и  $n$ -алканов. Для  $V_r$  ошибка возрастает по мере увеличения разницы между значениями удерживания стандарта и измеряемого вещества за счет изменения условий опыта или неточности определения «мертвого» объема колонки.

Указанных недостатков удастся избежать в значительной степени избегать, применяя для идентификации два стандарта, близкие по химической структуре к анализируемому соединению. В качестве параметра, связывающего  $V_r$  или  $I$  стандартов и анализируемых веществ, целесообразно использовать число удерживания

$$G_x = (\lg V_{r_x} - \lg V_{r_{ст1}}) / (\lg V_{r_{ст2}} - \lg V_{r_{ст1}}) = (I_x - I_{ст1}) / (I_{ст2} - I_{ст1}).$$

Как видно из уравнения, значения  $G_x$  могут быть рассчитаны как по объемам удерживания, так и по индексам удерживания. Если принять во внимание также существенно меньшую зависимость чисел удерживания от температуры по сравнению с  $V_r$  и  $I$  [4], то становится очевидным второе важное преимущество системы чисел удерживания — возможность использования всех имеющихся данных по величинам удерживания, измеренных при различной температуре, и надежное выявление явно ошибочных результатов.

В предложенной нами системе чисел удерживания биаренов в качестве стандартов используются нафталин и 1,2-диметилнафталин. Для сохранения привычной оценки качества разделения

в единицах системы индексов Ковача целесообразно принять значения чисел удерживания нафталина равным нулю ( $N/0$ ), а 1,2-диметилнафталина — 250 (1,2-ДМН/250), так как на обычно применяемых НФ разность индексов удерживания 1,2-диметилнафталина и нафталина близка к 250:

$$G_x^{N/0-1,2-DMN/250} = 250 (\lg V_{r_x} - \lg V_{r_H}) / (\lg V_{r_{1,2-DMN}} - \lg V_{r_H}) = \\ = 250 (I_x - I_H) / (I_{1,2-DMN} - I_H).$$

В табл. 32 проведено сопоставление значений  $G$  на апиэзоне L при 150 и 200 °С и  $\Delta G/\Delta T$ , рассчитанных методом наименьших квадратов по данным А. Ф. Шляхова и др. [33], К. М. Вайсберга (1970 г.), зарубежных исследователей [174, 258, 268, 269]. Используются также экспериментальные данные [4], полученные на стальных капиллярных колонках А (20 м×0,3 мм) и Б (22 м×0,3 мм). Колонка А содержала в 3 раза больше апиэзона L, чем колонка Б. Табличные данные показывают, что значения  $G_x$  достаточно хорошо воспроизводятся. Так, например, стандартное отклонение чисел удерживания, измеренных при 150 °С на колонках А и Б, от литературных значений составляет для алкилнафталинов ±0,9 и ±0,6, а для дифенилов ±1,5 и ±1,3. Для тетралинов, алкилбензолов и, особенно для *n*-алканов, отклонения больше. Наиболее заметно отличаются данные, измеренные на колонке Б, где вклад адсорбции в удерживание особенно велик. Очевидно, что лучшая воспроизводимость может быть получена с помощью соответствующих стандартов. Например, параметр  $G_x - G_T$  ( $T$  — тетралин) для алкилтетралинов воспроизводится лучше.

В табл. 32—35 приведены величины удерживания бициклических ароматических УВ на разных НФ. Как видно, ни на одной из изученных НФ не удалось разделить полностью все десять изомеров диметилнафталина. Вызывает затруднение разделение 2,3-, 1,4- и 1,5-диметилнафталинов 1,6- и 1,3-диметилнафталинов и, особенно, 2,6- и 2,7-диметилнафталинов. Последняя пара разделяется на селективных НФ: жидких кристаллах, бентоне-34, графитированной саже. Для разделения всех диметилнафталинов предложена система двух последовательно соединенных колонок с бинарными НФ: 44 м×0,25 мм со смесью UCONLB-550-X и трис(цианэтоксипропана в соотношении 85:15 и 20 м×0,28 мм с бентоном-34 и додецилфталатом в соотношении 1:1 (рис. 52) [274]. Однако и в этом случае некоторые нафталины накладываются на дифенилы, весьма близки величины удерживания 1,6- и 1,7-диметилнафталинов.

По К. М. Вайсбергу, В. Г. Гизитдиновой, Э. А. Круглову и др. (1971 г.), пробу хроматографируют дважды: сначала при 160—180 °С на составной колонке 18 см×1 мм с 7% бентона-34 и 5% SE-52 и 50 м×0,25 мм с полифениловым эфиром (не делятся 2,6- и 2,7-диметилнафталины), а затем на насадочной колонке длиной 4 м с бентоном-34. Составная колонка с 5% ПЭГ-2000 ( $L$  4 м) и с 5% *n*, *n*-азоксифенетола ( $L$  3 м) не делит только 2,6-

и 2,7-диметилнафталины [3]. Эти же колонки, но соединенные в обратной последовательности, не разделяют лишь 2,7- и 1,7-диметилнафталины. Двухкратный анализ пробы дает полную информацию.

Разделение всех диметилнафталинов не решает полностью задачу анализа биароматических УВ. В нефтях содержатся производные дифенила, *n*-пропил-, изопропил-, изобутилнафталины, пики которых могут накладываться на пики диметилнафталинов. Наиболее эффективный подход к получению информации о составе биароматических УВ в геохимических целях заключается, по нашему мнению, в применении двух высокоэффективных колонок и расшифровке нафталинов  $C_{10}$ — $C_{12}$ , дифенилов  $C_{12}$ — $C_{13}$  и некоторых нафталинов  $C_{13}$  и дифенилов  $C_{14}$ . Целесообразно применять в качестве НФ апиезон L (рис. 53), для которого имеется обширный табличный материал по величинам удерживания биаренов, и полярную НФ, на которой разделяются 1,6- и 1,3-диметилнафталины (рис. 54, табл. 36). Достоверный анализ на одной колонке возможен с использованием температурной зависимости величин удерживания.

Нами разработана методика количественного определения бициклических ароматических УВ в нефтях и ОВ пород, которая включает две стадии: газохроматографическое препаративное выделение фракции органических соединений с  $t_{кип}$  210—280 °С и газохроматографический анализ на капиллярной колонке 57 м × 0,3 мм с 1,4-БДС. Препаративное разделение осуществляют на колонке 80 см × 10 мм с 15 % апиезона L на хроматоне N при 180 °С. Жидкую пробу нефти или хлороформного экстракта породы объемом 1—5 мл вводят непосредственно на слой сорбента при 80 °С. Затем температуру быстро поднимают до 180 °С. В качестве газа-носителя используют пары гексана. Конденсирование паров гексана в капиллярной трубке (0 °С), подсоединенной к концу колонки, обеспечивает эффективное улавливание компонентов. Время начала и конца отбора фракции определяют по расходу жидкого гексана. Выделенную фракцию упаривают при комнатной температуре в токе азота до 1—0,5 мл и анализируют на капиллярном газовом хроматографе. Для хроматографического анализа в данном случае необходимо применять полярную НФ, чтобы провести групповое разделение алканов, моноаренов, биаренов и кислородсодержащих соединений, присутствующих во фракции. На выбранном нами 1,4-БДС алканы и основная часть моноаренов элюируются из колонки ранее нафталина (при 140 °С  $V_{r,n-C_{18}} < V_r$  нафталина), а кислородсодержащие соединения — позже 4,4'-диметилдифенила. Мешающее действие моноаренов сказывается лишь на точности определения нафталина. Таким образом, колонка «отфильтровывает» бициклические арены от других соединений, выполняя функцию ЖХ. Как видно из табл. 36, на 1,4-БДС возможно разделение практически всех изученных биаренов, кроме 2,6- и 2,7-диметилнафталинов.

Идентификация компонентов осуществлялась по числам удерживания. Для получения достоверных результатов предварительно

Таблица 32

Числа удерживания и температурные коэффициенты чисел удерживания бициклических аренов на апиезоне L

Соединение	ГН/0-1,2-ДМН/250						ΔG/ΔT			
	150 °C			200 °C			Литературные данные	Колонки		
	Литературные данные	Колонки		Литературные данные	Колонки			А	Б	
А		Б	А		Б					
Индан	—	—165,3	—	—184,6	—178,2	—	—	—0,258	—	
n-Амилбензол	—	—72,1	—	—	—95,8	—	—	—0,472	—	
Изогексилбензол	—	—47,8	—	—	—71,8	—	—	—0,479	—	
Тетралин	—37,8	—34,5	—41,9	—39,3	—40,4	—47,8	—0,030	—0,118	—0,119	
Нафталин	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
n-Гексилбензол	16,8	18,8	—	—	—3,9	—	—	—0,453	—	
6-Метилтетралин	61,5	64,3	55,9	57,0	55,9	47,1	—0,090	—0,168	—0,175	
5-Метилтетралин	90,0	91,0	83,5	—	83,9	76,1	—	—0,142	—0,149	
1, 4-Диметил-2, 5-изопропилбензол	—	95,6	84,5	—	59,4	48,5	—	—0,723	—0,719	
Фенилциклогексан	96,3	101,6	—	96,5	97,4	—	0,005	—0,084	—	
2-Метилнафталин	102,1	103,6	102,8	100,6	100,9	101,8	—0,031	—0,053	—0,020	
2, 6-Диметилтетралин	—	114,0	105,2	—	103,0	94,0	—	—0,220	—0,224	
1-Метилнафталин	121,0	121,8	120,9	120,5	121,4	120,2	—0,010	—0,013	—0,015	
n-Тетрадекан	—	134,7	116,8	—	90,2	70,4	—	—0,891	—0,928	
2-Метилдифенил	153,5	—	—	145,6	—	—	—0,158	—	—	
Дифенил	159,5	159,7	159,2	153,9	153,9	152,8	—0,111	—0,1165	—0,128	
Тетрагидроаценафтен	169,6	168,2	—	169,1	168,8	—	—0,009	0,013	—	
2-Этилнафталин	183,8	184,4	182,9	180,8	182,1	180,6	—0,060	—0,0455	—0,044	
1-Этилнафталин	186,7	187,2	185,5	183,3	182,6	181,7	—0,068	—0,092	—0,076	

Дифенилметан	190,9	190,7	188,4	181,3	182,2	179,3	—0,192	—0,171	—0,181
2, 6-Диметилнафталин	202,5	204,2	203,0	199,3	199,0	197,6	—0,065	—0,1035	—0,107
2, 7-Диметилнафталин	202,5	204,2	203,0	199,3	199,0	197,6	—0,065	—0,1035	—0,107
1, 7-Диметилнафталин	211,5	212,3	211,6	208,7	208,6	207,6	—0,057	—0,076	—0,080
1, 3-Диметилнафталин	220,9	221,4	220,6	218,1	218,6	217,2	—0,055	—0,057	—0,067
1, 6-Диметилнафталин	221,3	221,4	220,6	218,3	218,6	217,2	—0,060	—0,057	—0,067
2-Изопропилнафталин	—	231,4	228,7	—	225,3	223,3	—	—0,123	—0,109
1, 1-Дифенилэтан	234,7	234,1	—	221,8	223,0	—	—0,258	—0,221	—
2, 3-Диметилнафталин	235,9	235,8	233,1	234,9	234,3	234,3	—0,019	—0,031	—0,037
1, 4-Диметилнафталин	239,1	239,0	238,1	237,4	237,6	237,4	—0,034	—0,027	—0,015
1, 5-Диметилнафталин	241,0	241,9	240,9	243,0	240,4	239,1	0,041	—0,031	—0,037
3-Метилдифенил	254,1	—	—	246,3	—	—	—0,156	—	—
1, 2-Диметилнафталин	250	250	250	250	250	250	0	0	0
4-Метилдифенил	264,9	266,1	265,2	257,2	257,8	256,5	—0,155	—0,166	—0,174
1, 2-Дифенилэтан	270,1	270,5	—	265,6	264,2	—	—0,090	—0,126	—
1, 8-Диметилнафталин	274,9	275,1	275,2	275,8	274,9	276,4	0,017	—0,005	0,023
Аценафтен	276,4	275,8	275,6	283,0	280,0	280,3	0,133	0,085	0,095
1, 3, 7-Триметилнафталин	308,6	309,4	308,4	300,6	302,2	301,1	—0,160	—0,145	—0,146
n-Гексадекан	—	325,9	307,7	—	277,4	258,5	—	—0,970	—0,984
2, 3, 6-Триметилнафталин	333,5	333,2	333,2	330,9	329,5	328,7	—0,052	—0,074	—0,090
3, 3'-Диметилдифенил	346,9	348,8	347,4	335,6	334,7	334,1	—0,225	—0,282	—0,266
3-Изопропилдифенил	360,3	364,6	—	352,1	350,4	—	—0,163	—0,284	—
Флуорен	366,3	333,7	365,1	369,1	370,1	370,8	0,056	0,128	0,093
4, 4'-Диметилдифенил	369,6	370,6	339,7	361,9	360,0	359,2	—0,155	—0,213	—0,210
Октагидрофенантрен	369,0	400,4	—	392,3	390,5	—	—0,073	—0,197	—
1, 4-Дифенилбутан	474,4	—	—	465,5	—	—	—0,178	—	—

Числа удерживания бициклических аренов на апиэзоне L

Соединение	$G_{H^0-1,2-DMH/250}$	
	200 °C	220 °C
	[173]	[269]
2-Изопропилнафталин	223,1	—
1-Изопропилнафталин	228,0	—
1- <i>n</i> -Пропилнафталин	251,9	—
2- <i>n</i> -Пропилнафталин	258,4	—
2-Метил, 6-этилнафталин	—	262,8
2-Метил, 7-этилнафталин	—	262,8
1-Метил, 6-этилнафталин	—	276,1
1-Этил, 6-метилнафталин	—	276,1
1-Метил, 7-этилнафталин	—	276,1
1-Этил, 7-метилнафталин	—	276,1
2- <i>трет</i> -Бутилнафталин	278,8	—
1- <i>трет</i> -Бутилнафталин	295,7	—
1, 3, 6-Триметилнафталин	—	297,4
1, 3, 7-Триметилнафталин	302,8	—
1, 2, 6-Триметилнафталин	—	316,3
1, 2, 7-Триметилнафталин	336,8	316,3
2, 3, 6-Триметилнафталин	329,2	—
2, 3, 5-Триметилнафталин	340,8	336,3
1, 2-Диэтилнафталин	341,3	—
1, 2, 4-Триметилнафталин	369,0	—
1, 2, 3-Триметилнафталин	382,9	—
1, 4, 5-Триметилнафталин	397,1	—
1, 2, 4, 7-Тетраметилнафталин	452,9	—
1, 2, 3, 4-Тетраметилнафталин	543,8	—
1, 2, 3, 4, 6-Пентаметилнафталин	629,5	—
1, 2, 3, 4, 6, 7-Гексаметилнафталин	739,3	—
Нафталин, $V_7$	—	1,0
1, 2-Диметилнафталин, $V_7$	—	2,87

Соединение	$G_{H^0-1,2-DMH/250}$		
	170 °C	185 °C	200 °C
	[174]		
2, 3-Диметилдифенил	265,4	264,2	259,9
2, 4-Диметилдифенил	249,6	247,4	242,2
2, 5-Диметилдифенил	240,3	236,1	231,1
2, 6-Диметилдифенил	175,0	173,3	167,9
3, 4-Диметилдифенил	378,2	379,5	376,0
3, 5-Диметилдифенил	339,0	337,3	333,0
2, 2'-Диметилдифенил	157,3	155,5	151,2
2, 3'-Диметилдифенил	231,9	228,6	222,7
2, 4'-Диметилдифенил	250,5	247,4	243,2
3, 3'-Диметилдифенил	340,0	340,1	335,2
3, 4'-Диметилдифенил	353,0	352,3	348,2
4, 4'-Диметилдифенил	365,1	364,5	361,2

Соединение	$G_{H/0-1,2-DMH/250}$		
	170 °C	185 °C	200 °C
	[174]		
2-Изопропилдифенил	207,7	206,1	200,4
2-Метилдифенилметан	272,9	272,6	272,0
3-Метилдифенилметан	268,1	266,1	262,7
4-Метилдифенилметан	284,1	283,0	281,3
2-Этилдифенил	196,5	194,9	190,2
3-Этилдифенил	320,4	319,5	314,7
4-Этилдифенил	344,6	345,7	343,5

Соединение	215 °C	180 °C	200 °C
	[13]	[268]	
	2, 6, 2'-Триметилдифенил	178,4	—
2, 6, 2', 6'-Тетраметилдифенил	219,0	—	—
1, 3-Дифенилпропан	—	380,0	375,0
1, 6-Дифенилгексан	—	673,1	649,6

Примечание. При отсутствии в некоторых работах величин удерживания для нафталина и 1, 2-диметилнафталина значения  $G$  рассчитывали по уравнениям  $G=a+bl$  и  $G=a+b \lg V_r$ . Константы уравнений определяли методом наименьших квадратов, используя табличные значения  $G$  и  $\Delta G/\Delta I$  (см. литературные данные табл. 32) и соответствующие величины  $I$  или  $V_r$  для дифенила, 2,3- и 4-метилдифенила.

три фракции нефти и две фракции ОВ пород, представительные для изучаемых образцов, детально исследовались при температуре 170; 167,5; 165; 162,5; 160; 150; 140 °C. Измерялись числа удерживания всех хроматографических пиков и определялся состав многокомпонентных пиков. Одна часть компонентов идентифицировалась по эталонным веществам, для другой устанавливались зависимости чисел удерживания от температуры. По величине  $\Delta G/\Delta T$  определяют принадлежность неидентифицированных веществ к определенному семейству химических соединений, для алкилбензолов  $\Delta G/\Delta T$  составляет:  $-0,6 \div -1,1$ , дифенилов и тетралинов  $-0,24 \div -0,42$ , нафталинов  $0,02 \div -0,24$ .

Проведенные исследования показали, что для количественного определения 53 компонентов достаточно провести два анализа образца при температуре колонки 170 и 140 °C (рис. 55). Применяют метод внешнего стандарта. В качестве стандарта используют 1,2-диметилнафталин. В табл. 37 приведены результаты анализа четырех образцов нефтей и ОВ (указаны только полностью идентифицированные компоненты). Точность анализа составляет в среднем 10 %, чувствительность 3 нг/мкл в хроматографируемой пробе.

## Числа удерживания бициклических аренов на полиметилсилоксановых НФ

Соединение	СН/0-1,2-ДМН/250						
	OV-1	Сили- коновое масло	SE-30	Сили- коновое масло	SE-30	OV-101	Сили- коновая смазка
	130 °С	147 °С	150 °С	183 °С	200 °С	230 °С	235 °С
	[106]	[114]	[18]	[114]	[18]	[136]	[103]
Нафталин	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2-Метилнафталин	103,8	102,0	105,5	101,8	101,4	99,4	98,7
1-Метилнафталин	118,8	118,0	119,1	118,9	121,1	119,8	114,3
2-Этилнафталин	195,0	190,0	196,3	—	191,0	186,6	—
1-Этилнафталин	196,8	190,0	196,3	—	191,0	192,8	—
2, 6-Диметилнафталин	205,9	206,0	202,2	203,6	201,8	197,4	194,5
2, 7-Диметилнафталин	207,8	203,0	202,2	203,6	201,8	197,4	—
1, 7-Диметилнафталин	227,3	220,0	216,8	219,7	220,5	212,2	—
1, 6-Диметилнафталин	220,0	220,0	216,8	219,7	216,5	216,4	—
1, 3-Диметилнафталин	220,1	—	214,9	—	216,5	212,2	—
1, 4-Диметилнафталин	236,9	—	—	—	—	231,7	—
2, 3-Диметилнафталин	237,5	236,0	236,3	239,9	236,2	231,7	—
1, 5-Диметилнафталин	238,6	236,0	—	239,9	—	231,7	—
1, 2-Диметилнафталин	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0
1, 8-Диметилнафталин	267,2	—	268,8	—	266,0	266,0	—
1, 3, 7-Триметилнафталин	319,3	309,0	—	313,5	—	301,1	—
2, 3, 6-Триметилнафталин	340,6	334,0	—	335,7	—	328,6	—
2, 3, 5-Триметилнафталин	352,1	348,0	—	348,8	—	—	—
Дифенил	—	174,0	172,9	183,5(?)	169,3	163,7	160,8
2-Метилдифенил	—	—	—	175,4	—	267,0	—
3-Метилдифенил	—	—	—	273,2	—	263,6	—
4-Метилдифенил	—	—	275,4	287,3	273,6	—	—
Дифенилметан	—	—	213,9	—	212,6	204,9	—
2, 2'-Диметилдифенил	—	—	—	215,7	—	281,3	—
3, 3'-Диметилдифенил	—	—	—	368,9	—	335,3	—
4, 4'-Диметилдифенил	—	—	377,9	383,0	379,9	363,4	—
Аценафтен	—	272,0	—	276,2	—	279,0	279,6
Флуорен	—	364,0	—	338,9	—	333,4	369,5
1- <i>n</i> -Пропилнафталин	278,4	—	—	—	—	—	—
2- <i>n</i> -Пропилнафталин	283,4	—	—	—	—	—	—
2-Изопропилнафталин	252,8	—	—	—	—	—	—
1- <i>n</i> -Бутилнафталин	374,0	—	—	—	—	—	—
2- <i>n</i> -Бутилнафталин	383,0	—	—	—	—	—	—
1-Изобутилнафталин	319,3	—	—	—	—	—	—
2-Изобутилнафталин	331,1	—	—	—	—	—	—
2- <i>втор</i> -Бутилнафталин	339,3	—	—	—	—	—	—
2- <i>трет</i> -Бутилнафталин	320,5	—	—	—	—	—	—
3, 4'-Диметилдифенил	—	—	—	368,9	—	—	—
1, 6, 7-Триметилнафталин	—	—	—	—	—	341,0	—
1, 2-Дифенилэтан	—	—	—	—	—	289,1	—
Аценафтилен	—	—	—	—	—	250,0	—
Нафталин, I	1183,7	1194	1196	1214	1233	—	—
Нафталин, V <sub>r</sub>	—	—	—	—	—	1,00	1,00
1, 2-Диметилнафталин, I	1432,0	1444	1452	1462	1487	—	—
1, 2-Диметилнафталин, V <sub>r</sub>	—	—	—	—	—	2,33	2,22

Числа удерживания алкилнафталинов на жидкокристаллических НФ бентоне и твердых адсорбентах

Соединение	G Н/0-1,2-ДМН/250							
	n, n'-Азоксифенетол			G*	Бентон-34	Графитированная сажа		ПЭГ-20 М+ CdCl <sub>2</sub> (1:1)
	140 °С	137 °С	141,5 °С	130 °С	160 °С	220 °С	270 °С	160 °С
	(А. Ф. Шляхов, Р. И. Корешкова, 1980 г.)	[3]	[274]	[293]	[208]	[208]	[106]	[118]
Нафталин	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2-Метилнафталин	112,8	113,4	113,4	131,7	130,9	118,2	128,2	21,6
1-Метилнафталин	107,3	108,5	108,5	94,2	132,1	109,1	117,0	184,0
2-Этилнафталин	173,5	—	161,3	178,7	219,2	160,9	167,2	81,1
1-Этилнафталин	153,9	—	142,2	119,6	203,7	152,8	156,8	221,1
2, 6-Диметилнафталин	235,9	235,4	233,9	282,0	233,7	252,4	255,6	129,5
2, 7-Диметилнафталин	220,1	219,8	220,2	—	263,3	249,2	—	54,2
1, 7-Диметилнафталин	195,5	199,3	199,3	—	295,5	239,8	—	233,8
1, 6-Диметилнафталин	222,9	226,0	225,2	—	270,8	236,6	240,4	158,4
1, 3-Диметилнафталин	—	246,2	246,2	193,5	291,5	236,0	239,6	246,2
1, 4-Диметилнафталин	—	216,9	221,1	164,4	270,2	225,2	233,3	276,3
2, 3-Диметилнафталин	247,7	246,8	246,5	262,8	316,6	253,5	—	134,6
1, 5-Диметилнафталин	222,9	226,4	225,6	221,1	273,9	228,8	231,7	398,4
1, 2-Диметилнафталин	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0	250,0
1, 8-Диметилнафталин	262,8	261,4	255,8	—	247,9	227,3	228,5	391,2
Нафталин, V <sub>r</sub>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1091 (I)	1,00
1, 2-Диметилнафталин, V <sub>r</sub>	4,80	4,66	4,66	4,35	3,17	10,42	1405 (I)	3,01

\* N, N'-бис(*n*-метоксибензильден)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ди-*n*-толуидин.

Различие в температурных индексах удерживания нафталинов и дифенилов весьма существенно [258], что позволяет выбрать температурные условия разделения и уверенно идентифицировать компоненты. Особенно эффективен этот прием при анализе смесей моно-, би- и трициклических ароматических УВ. Как показано зарубежными исследователями (N. Saha, G. Mitra, 1970 г.), а также нами [18] температурные коэффициенты индексов удерживания зависят прежде всего от количества циклов в молекуле. Величина, число и расположение алкильных заместителей также влияют на величину  $\Delta I/\Delta T$ , расширяя интервал изменения температурных коэффициентов индексов. Групповая идентификация на основе значений  $\Delta I/\Delta T$  в многокомпонентных смесях является достаточно сложной и трудоемкой. Для контроля за перемещением каж-

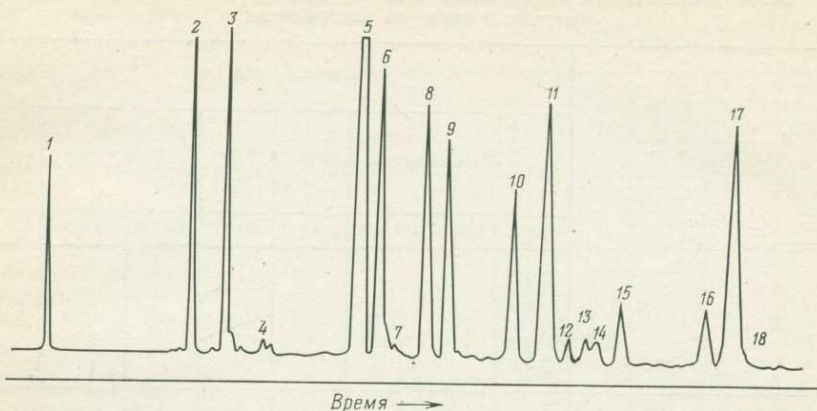


Рис. 52. Хроматограмма фракции алкилнафталинов из каменноугольной смолы [274].

1 — нафталин; 2 — 1-метилнафталин; 3 — 1-метилнафталин; 4 — 2-метилдифенил; 5 — дифенил; 6 — 2-этилнафталин; 7 — 1-этилнафталин; 8 — 2,6-диметилнафталин; 9 — 2,7-диметилнафталин; 10 — (1,6-диметилнафталин)1,7-диметилнафталин; 11 — 1,3-диметилнафталин; 12 — 1,4-диметилнафталин; 13 — 1,5-диметилнафталин; 14 — 1,2-диметилнафталин; 15 — 2,3-диметилнафталин; 16 — 3-метилдифенил+1,8-диметилнафталин; 17 — аценафтен; 18 — 4-метилдифенил

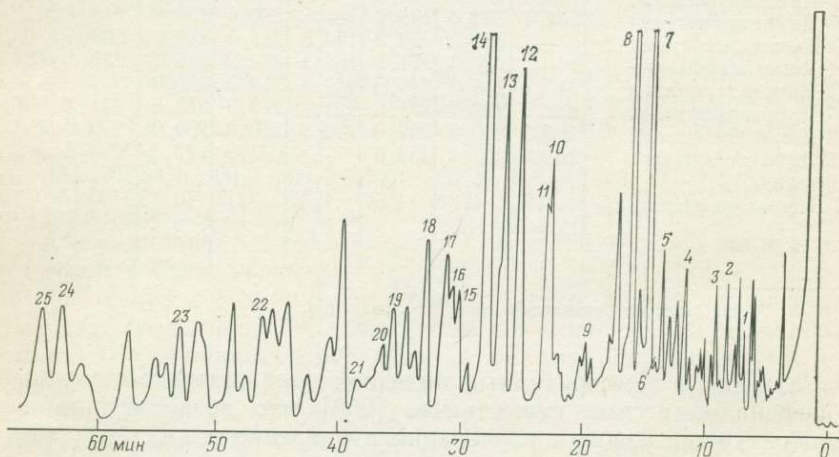


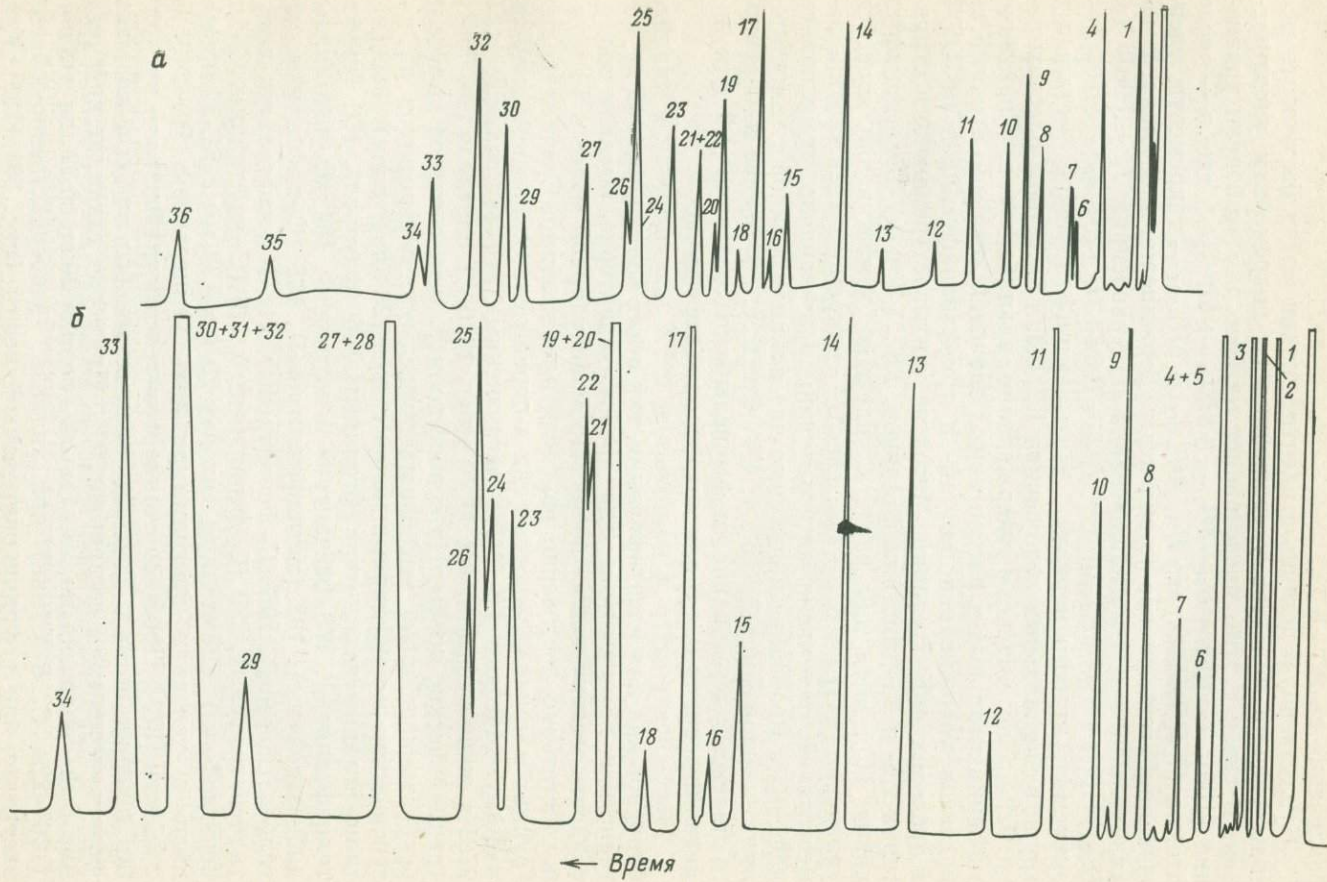
Рис. 53. Хроматограмма нефтяной фракции бициклических аренов с  $t_{кип}$  210—320 °С. Стальная капиллярная колонка 20 м×0,3 мм, апиезон L, 150 °С,  $\alpha$  30 см/с.

1 — тетралин; 2 — нафталин; 3 — *n*-гексилбензол; 4 — 6-метилтетралин; 5 — 5-метилтетралин; 6 — фенилциклогексан; 7 — 2-метилнафталин; 8 — 1-метилнафталин; 9 — дифенил; 10 — 2-этилнафталин; 11 — 1-этилнафталин; 12 — 2,6+2,7-диметилнафталин; 13 — 1,7-диметилнафталин; 14 — 1,6+1,3-диметилнафталин; 15 — 2,3-диметилнафталин; 16 — 1,4-диметилнафталин; 17 — 1,5-диметилнафталин; 18 — 1,2-диметилнафталин; 19 — 4-метилдифенил; 20 — 1,2-дифенилэтан; 21 — 1,8-диметилнафталин; 22 — 1,3,7-триметилнафталин; 23 — 2,3,6-триметилнафталин; 24 — флуорен; 25 — 4,4'-диметилдифенил

дого пика на хроматограмме рекомендуется изменять температуру разделения на 2,5—5 °С.

Существенную помощь в идентификации могли бы оказать методы расчета индексов удерживания по инкрементам удерживания. В связи с этим представляет интерес для этой цели уравнение [106]:  $I = 100n + H_N + \delta H_{2-МН} + \delta H_{1-МН} + \delta H^{II}_{\text{виц}}$ , где  $n$  — число атомов С в молекуле;  $H_N$ ,  $\delta H_{2-МН}$  и  $\delta H_{1-МН}$  — инкременты удерживания, вычисляемые по индексам удерживания нафталина, 2-метилнафталина и 1-метилнафталина по уравнениям  $I_N = 100n + H_N$ ,  $I_{2-МН} = 100n + H_N + \delta H_{2-МН}$ ,  $I_{1-МН} = 100n + H_N + \delta H_{1-МН}$ ;  $\delta H^{II}_{\text{виц}}$  — инкремент второго порядка, учитывающий наличие метильных групп в вицинальных положениях 1,2; 2,3; 1,8. Авторы рассчитывали  $H^{II}_{\text{виц}}$  по индексам удерживания алкилбензолов. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений показало сходимость индексов удерживания для ди- и триметилнафталинов на ОУ-1 в пределах  $\pm 0$ —7 единиц. Метод не учитывает различий в структурах 2,6- и 2,7-диметилнафталинов, 1,6-, 1,3- и 1,7-диметилнафталинов. Полезным для расчета индексов удерживания является уравнение [174]  $I = \Delta I p + I_{\text{ДФ}}$ , где  $\Delta I$  — инкремент удерживания заместителей;  $p$  — число заместителей;  $I_{\text{ДФ}}$  — индекс удерживания дифенила. Уравнение применимо для алкилдифенилов с заместителями в положениях 3; 3,3'; 4; 4,4'. Среднее отклонение измеренного индекса удерживания от вычисленного составило  $\pm 2$  для диметилдифенилов и  $\pm 6$  для дизопропилдифенилов.

Масс-спектрометр в комбинации с ГХ используется в анализе биаренов как для идентификации, так и для количественной характеристики компонентов. Для аренов характерна высокая интенсивность молекулярных ионов. По молекулярной массе и  $V_r$  можно достаточно достоверно определить число атомов С в алкильных группах и принадлежность пика к определенному химическому семейству. Методом ГХ-МС в загрязненных нефтью осадках [133, 273] и живых организмах (J. Warner, 1976 г.) определялись ди- и трициклические арены. На основе полных масс-спектров получали реконструированную масс-фрагментограмму, построенную по интенсивности молекулярных ионов с  $m/e$  128 (нафталин), 141 (метилнафталины и диметилнафталины), 166 (флуорен), 170 (триметилнафталины), 178 (фенантрен и антрацен), 184 ( $C_4$ -нафталины, дибензтиофены), 192 (метилфенантрены), 198 ( $C_5$ -нафталины, метилбензтиофены), 206 ( $C_2$ -фенантрены), 212 ( $C_6$ -нафталины, диметилбензтиофены), 220 ( $C_3$ -фенантрены), 226 ( $C_7$ -нафталины,  $C_3$ -дибензтиофены). Стеклообразную колонку 20 м  $\times$  0,32 мм с SE-52 применяли в условиях программирования температуры 70  $\rightarrow$  240 °С, 2 °С/мин [273]. Пробу со стандартом гексаметилбензолом вводили без деления потока. Точность количественного анализа по масс-фрагментограммам составила 20 %. Примерно такая же информация была получена на стеклянной колонке 20 м  $\times$  0,32 мм с SE-54 (100  $\rightarrow$  220 °С, 6 °С/мин) при анализе непосредственно общего экстракта или нефракционированной нефти (рис. 58) [133]. Концентрация ароматических УВ в нефти составила 1,22 %. Количес-



Числа удерживания и температурные коэффициенты удерживания ароматических УВ на 1,4-БДС

Соединение	$\Delta G/\Delta T$	$G_{H/0-1,2-DMH/250}$	
		140 °C	190 °C
Нафталин	0,0	0,0	0,0
2-Метилнафталин	-0,0494	87,9	85,4
1-Метилнафталин	-0,0026	116,1	116,0
2-Этилнафталин	-0,1268	157,3	151,4
1-Этилнафталин	-0,1123	167,6	162,0
2, 6-Диметилнафталин	-0,1131	173,4	167,7
2, 7-Диметилнафталин	-0,1131	173,4	167,7
1, 7-Диметилнафталин	-0,1180	196,1	190,2
1, 6-Диметилнафталин	-0,0566	202,4	199,6
1, 3-Диметилнафталин	-0,1037	204,4	199,2
1, 4-Диметилнафталин	0,0034	227,5	227,7
2, 3-Диметилнафталин	-0,0446	230,4	228,1
1, 5-Диметилнафталин	-0,0140	233,1	232,4
1, 2-Диметилнафталин	0,0	250,0	250,0
1, 8-Диметилнафталин	0,0197	288,9	289,8
2-Изопропилнафталин	-0,1929	189,7	180,1
1, 3, 7-Триметилнафталин	-0,1717	279,6	271,0
Изогексилбензол	-0,7000	-279,9	-314,9
<i>n</i> -Гексилбензол	-0,5805	-205,6	-234,6
1, 4-Диметил-2, 5-динизопропилбензол	-1,0420	-127,7	-179,8
2, 3, 6-Триметилнафталин	-0,0951	310,7	305,9
Дифенил	-0,2386	197,1	185,2
Дифенилметан	-0,2971	225,3	210,5
1, 1-Дифенилэтан	-0,4101	254,5	234,0
4-Метилдифенил	-0,3034	291,6	276,5
1, 2-Дифенилэтан	-0,2875	294,0	279,7
3, 3'-Диметилдифенил	-0,3754	363,9	345,2
4, 4'-Диметилдифенил	-0,3100	383,3	367,8
Индан	-0,1286	-306,5	-312,9
Тетралин	-0,1465	-170,3	-177,6
6-Метилтетралин	-0,2468	-86,3	-98,6
2, 6-Диметилтетралин	-0,3260	-60,0	-76,3
5-Метилтетралин	-0,1965	-36,8	-46,6
Фенилциклогексан	-0,2283	-60,7	-72,1
Тетрагидроаценафтен	-0,0300	43,4	41,9
Октагидрофенантрен	-0,0388	385,2	383,2
<i>n</i> -Амилбензол	-0,6325	-318,3	-349,9
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	-1,2620	-381,3	-444,4
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	-1,5500	-198,5	-275,9
Аценафтен	0,0794	299,8	303,8
Флуорен	0,0123	445,0	451,2

Рис. 54. Хроматограмма модельных смесей ароматических УВ. Стальная капиллярная колонка 57 м×0,3 мм, 1,4-БДС, 170 °C (а) и 140 °C (б).

1 — *n*-C<sub>14</sub>; 2 — *n*-амилбензол; 3 — изогексилбензол; 4 — *n*-C<sub>16</sub>; 5 — *n*-гексилбензол; 6 — тетралин; 7 — 1,4-диметил-2,5-динизопропилбензол; 8 — 6-метилтетралин; 9 — 2,6-диметилтетралин; 10 — 5-метилтетралин; 11 — нафталин; 12 — тетрагидроаценафтен; 13 — 2-метилнафталин; 14 — 1-метилнафталин; 15 — 2-этилнафталин; 16 — 1-этилнафталин; 17 — 2,6+2,7-диметилнафталин; 18 — 2-изопропилнафталин; 19 — дифенил; 20 — 1,7-диметилнафталин; 21 — 1,6-диметилнафталин; 22 — 1,3-диметилнафталин; 23 — дифенилметан; 24 — 1,4-диметилнафталин; 25 — 2,3-диметилнафталин; 26 — 1,5-диметилнафталин; 27 — 1,2-диметилнафталин; 28 — 1,1-дифенилэтан; 29 — 1,3,7-триметилнафталин; 30 — 4-метилдифенил; 31 — 1,2-дифенилэтан; 32 — 1,8-диметилнафталин; 33 — аценафтен; 34 — 2,3,6-триметилнафталин; 35 — 3,3'-диметилдифенил; 36 — 4,4'-диметилдифенил

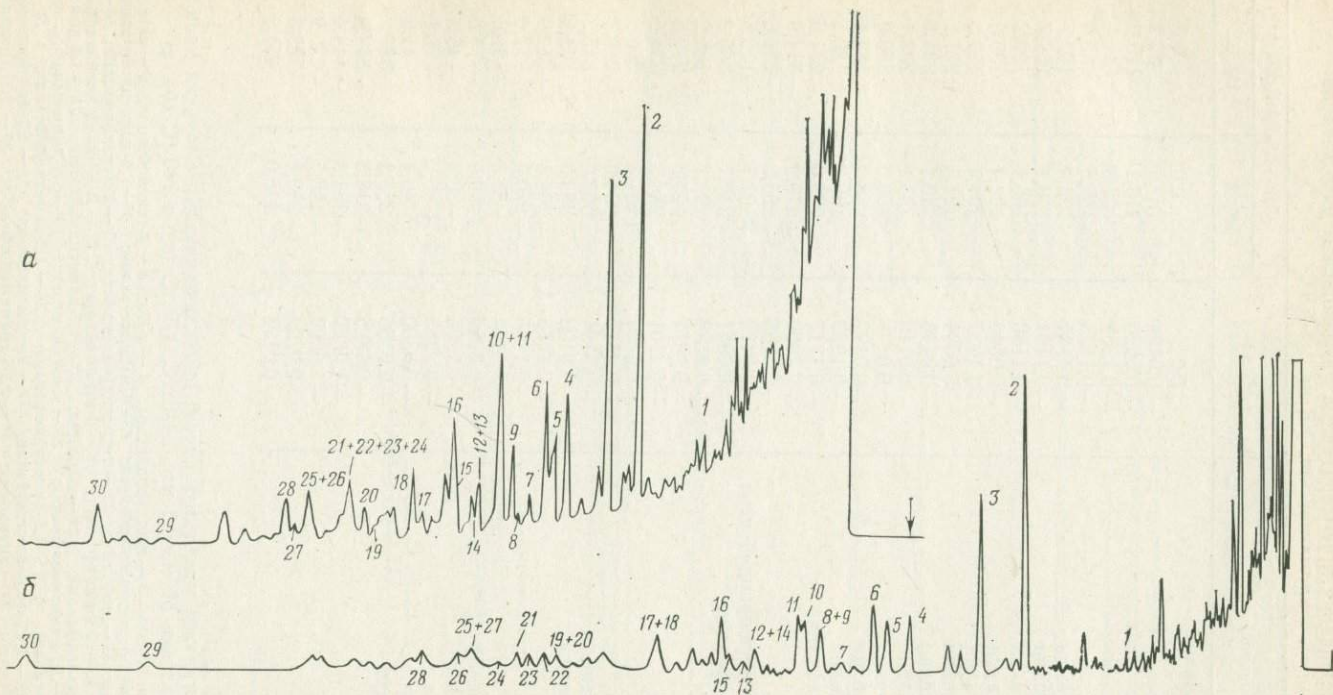


Рис. 55. Хроматограммы фракции н. к.—280 °С ОВ пород. Стальная колонка 57 м×0,3 мм, 1,4-БДС, 170 °С (а), 140 °С (б).

1 — нафталин; 2 — 2-метилнафталин; 3 — 1-метилнафталин; 4 — 2-этилнафталин; 5 — 1-этилнафталин; 6 — 2,6-+2,7-диметилнафталин; 7 — 2-изо-пропилнафталин; 8 — дифенил; 9 — 1,7-диметилнафталин; 10 — 1,6-диметилнафталин; 11 — 1,3-диметилнафталин; 12 — неидентифицированный компонент (НК); 13 — дифенилметан; 14 — НК; 15 — 1,4-диметилнафталин; 16 — 2,3-диметилнафталин; 17 — НК; 18 — 1,2-диметилнафталин; 19 — 3-метилдифенил; 20 — 1,3,7-триметилнафталин; 21 — 4-метилдифенил; 22 — 26 — НК; 27 — аценафтен; 28 — 2,3,6-триметилнафталин; 29 — 3,3'-диметилдифенил; 30 — 4,4'-диметилнафталин

## Концентрация биаренов в нефтях (мкг/мл) и ОВ (нг на 1 г породы)

Соединение	Нефти		ОВ	
	I	II	III	IV
6-Метилтетралин	162	35	450	—
2, 6-Диметилтетралин	151	90	340	—
5-Метилтетралин	126	97	340	—
Нафталин	54	69	2400	13
2-Метилнафталин	235	286	3340	140
1-Метилнафталин	135	168	2130	120
2-Этилнафталин	48	61	390	70
1-Этилнафталин	12	11	210	34
2,6+2,7-Диметилнафталин	236	329	670	110
2-Изопропилнафталин	13	12	83	20
Дифенил	27	29	370	22
1, 7-Диметилнафталин	124	160	440	73
1, 6-Диметилнафталин	181	238	620	110
1, 3-Диметилнафталин	134	170	570	107
Дифенилметан	20	23	56	23
1, 4-Диметилнафталин	34	42	130	47
2, 3-Диметилнафталин	38	67	440	89
1, 5-Диметилнафталин	38	51	160	50
1, 2-Диметилнафталин	24	29	200	77
3-Метилдифенил	45	50	210	47
1, 3, 7-Триметилнафталин	110	136	130	51
4-Метилдифенил	36	37	110	82
1, 8-Диметилнафталин			25	19
Аценафтен			37	16
2, 3, 6-Триметилнафталин	110	148	190	73
3, 3'-Диметилдифенил	25	36	240	12
3, 4'-Диметилдифенил	15	31		
4, 4'-Диметилдифенил		11	1340	17

Примечание. I и II — нефти месторождения Кенник, отобранные соответственно из нижнепермских (глубина 4149—4167 м) и нижнекаменноугольных (4343—4364 м) отложений; III и IV — алевролит (2863—2871 м) и аргиллит (3010—3013 м), площадь Тартай.

венный анализ проводили по фрагментограммам со стандартами флуореном и антраценом с учетом относительного отклика определяемого соединения.

## Газовая хроматография полиаренов

Канцерогенная активность ПАУ и повсеместное присутствие их в окружающей среде, нефтях, пищевых продуктах и т. д. послужило мощным стимулом разработки инструментальных методов анализа ПАУ [185]. Газовая хроматография имеет преимущество перед другими методами прежде всего в связи с неограниченными возможностями определения любых индивидуальных соединений вплоть до бенз(а)коронена (Н. Sauerland, 1977 г.). Существенная адсорбционная активность ПАУ заставляет повышать требования к инертности поверхности хроматографической системы. Для газо-

хроматографического анализа ПАУ применяют неполярные и малополярные термостойкие НФ. Неполярные полметилсилоксаны и дексил-300 имеют преимущество перед малополярными полиметилфенилсилоксанами и дексил-400 и -410, они характеризуются меньшими величинами удерживания полиаренов. Вследствие этого анализ можно проводить при более низкой температуре, что удлиняет срок службы колонок и снижает фоновый сигнал, вызываемый

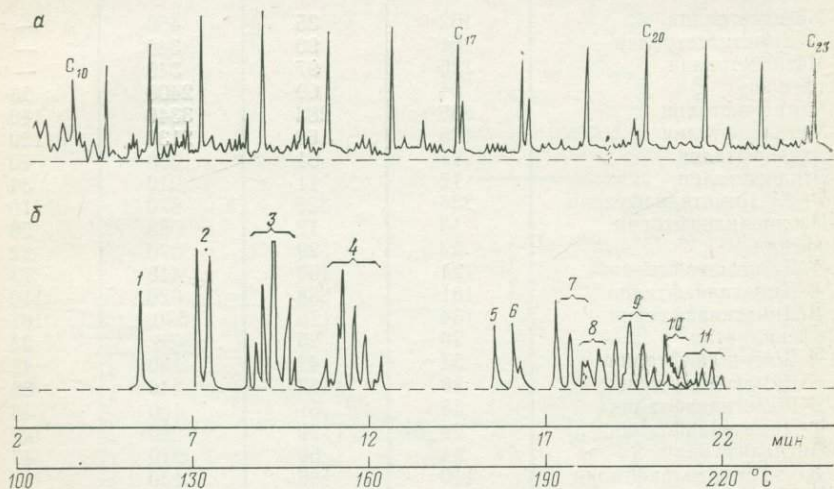


Рис. 56. Хроматограмма, полученная записью общего ионного тока (а) и обобщенная масс-фрагментограмма аренов с увеличением в 40 раз (б) иранской нефти [133].

1 — нафталины; 2 — метилнафталины; 3 — диметилнафталины; 4 — триметилнафталины; 5 — дибензтиофен; 6 — фенантрен; 7 — метилдибензтиофены; 8 — метилфенантрены; 9 — диметилдибензтиофены; 10 — диметилфенантрены; 11 — триметилдибензтиофены

мый испарением НФ. Особенно низкой температуры удается достигнуть на капиллярных колонках с тонким слоем НФ ( $d_f$  0,03—0,15 мкм) при применении высоких скоростей газа-носителя (до 150 см/с). Для этих случаев пригоден водород, имеющий наибольший коэффициент диффузии и наименьшую вязкость. Практически преимущество водорода перед азотом, аргонем, углекислым газом, гелием и другими газами-носителями выражается в меньших значениях ВЭТТ при высоких скоростях потока и меньшем давлении на входе в колонку. Кроме того, уменьшение времени удерживания на колонках с заметной адсорбционной активностью приводит к непропорционально большому увеличению высот пиков высокомолекулярных соединений.

Полиметилфенилсилоксаны, хотя и являются малополярными соединениями, проявляют дезактивирующую способность. Кроме того, полиметилфенилсилоксаны и дексил-400 и -410 лучше разделяют такие важные соединения, как бенз(а)антрацен и хризен, бенз(в)флуорантен и бенз(к)флуорантен, бенз(е)пирен и бенз(а)пирен. В табл. 38 приведены характеристики колонок с наиболь-

Параметры и разделительная способность хроматографических колонок по отношению к ПАУ

Характеристика колонки и условия опыта	Критерий разделения				Время удерживания, мин				Ссылка
	Фенантрен и антрацен	Бенз (a) антрацен и хризен	Бенз (e)-и бенз (k) флуорантены	Бенз (e)-и бенз (a) пирены	Бенз (a) пирен	Антрацен	Коронен		
1. 10 м×2 мм, 5 % OV-101, N 20 000, 250 °С, азот, 30 мл/мин	—	—	—	0,7	47	83	135	[135]	
2. 16 м×0,2 мм, SP-2100, 70→→300 °С, 5 °С/мин	1,0	0,9	0,2	0,9	34	—	44	L. Blomberg, 1978 г.	
3. 20 м×2 мм, 5 % OV-101, N 50 000, 270 °С, азот	—	—	—	0,8	99	205	—	[138]	
4. 26 м×0,3 мм, SE-30, N 55 500, 40→280 °С, 6 °С/мин	1,0	—	—	0,9	52	—	—	[244]	
5. 30 м×0,6 мм, SE-30, d <sub>f</sub> 0,9 мкм, 160→225 °С, 2 °С/мин	1,0	0,7	—	0,8	32	—	—	[295]	
6. 50 м×0,34 мм, OV-1, 100→→250 °С, 3 °С/мин	1,0	1,0	—	1,0	54	73	107	[72]	
7. 9 м×3 мм, 6 % дексила-300, 100→355 °С, 3 °С/мин	0,7	0,3	—	0,3	84	—	—	[186]	
8. 4 м×0,3 мм SE-52, d <sub>f</sub> 0,25 мкм, 40→250 °С, 10 °С/мин, водород, 100 см/с	0,8	0,4	—	0,6	18	—	22	[299]	
9. 11 м×0,26 мм, SE-52, 70→→240 °С, 2 °С/мин	1,0	0,8	0,7	1,0	62	75	85	[184]	
10. 12 м×0,29 мм, SE-52, d <sub>f</sub> 0,34 мкм, N 36 000, 50→250 °С, 2 °С/мин	1,0	1,0	0,5	1,0	87	—	—	[237]	
11. 19 м×0,26 мм, SE-52, 70→→250 °С, 2 °С/мин	1,0	—	—	1,0	87	100	—	[176]	
12. 20 м×0,3 мм, SE-52, d <sub>f</sub> 0,1 мкм 60→250 °С, 2,5 °С/мин, водород	1,0	0,8	—	1,0	62	73	85	[128]	
13. 22 м×0,26 мм, SE-52, d <sub>f</sub> 0,29 мкм, 100→260 °С, 2 °С/мин, гелий	1,0	—	—	1,0	65	—	—	[183]	
14. 70 м×0,29 мм, SE-52, 100→260 °С, 2 °С/мин, гелий	1,0	1,0	—	1,0	84	—	—	M. Novotny e. a., 1974 г.	
15. 48 м×0,27 мм, SE-54, d <sub>f</sub> 0,06 мкм, N 103 000, 70→→290 °С, 3 °С/мин	1,0	1,0	—	1,0	61	69	76	[81]	
16. 50 м×0,35 мм, SE-54, 100→250 °С, 3 °С/мин	1,0	1,0	—	1,0	58	—	127	[73]	
17. 50 м×0,36 мм, SE-54, 115→250 °С, 3 °С/мин, водород	1,0	0,7	0,5	1,0	48	66	—	B. Olufsen, M. Skogland, 1977 г.	
18. 5,4 м×6 мм, 1 % OV-17, 170→280 °С, 2—4 °С/мин, гелий, 75 мл/мин	0,5	0,3	—	0,3	58	—	—	[177]	

Характеристика колодки и условия опыта	Критерий разделения				Время удерживания, мин			
	Фенантрен и антрацен	Бенз (a) антрацен и хризен	Бенз (e)-и бенз (κ) флуорантены	Бенз (e)-и бенз (α) пирены	Бенз (α) пирен	Антрацен	Коропен	Ссылка
19. 6 м×3 мм, 0,4 % OV-7 на стеклянных шариках, 170→260 °С, 6 °С/мин, гелий	0,4	0,5	—	0,7	20	—	—	K. Bhatia 1971 г.
20. 20 м×0,22 мм, метилфенилсилоксан, заполимеризованный в колонке, N 36 400, 70→310 °С, 7 °С/мин	0,8	0,9	0,9	1,0	32	—	42	[229]
21. 50 м×0,27 мм, дексил-400, $d_j$ 0,086 мкм, 150→350 °С, 4 °С/мин, гелий, 33 см/с	1,0	1,0	—	1,0	74	83	95	[247]
22. 50 м×0,2 мм, ПЭГ-20М, 60→300 °С, 5 °С/мин		1,0	0,8	0,2	33	—	43	[76]
23. 92 м×0,27 мм, поли-S-179, 200→390 °С, 1 °С/мин	1,0	1,0	0,8	1,0	103	140	169	[81]

шей разделительной способностью и условия разделения ПАУ. Критерий разделения некоторых часто обсуждаемых соединений  $K_B$  (см. рис. 28) приближенно рассчитан нами по приведенным в публикациях хроматограммам. Хризен и трифенилен можно разделить на колонках с полиметилфенилсилоксаном ( $K_B$  0,7), термически модифицированным ПЭГ-20М ( $K_B$  1,0) и поли-S-179 ( $K_B$  1,0). Из полярных НФ, применявшихся для анализа ПАУ, следует отметить весьма термостойкую НФ — поли-S-179, рабочая температура которой для ГЖХ находится в пределах 190—390 °С, а для ГХ-МС — 190—347 °С [81], и термически модифицированный ПЭГ-20М [76], для которого характерно снижение селективности разделения пар фенантрен — антрацен и бенз(e)пирен — бенз(a)пирен.

В последнее время широко испытываются термостойкие жидкокристаллические НФ. Жидкие кристаллы хорошо разделяют антрацен и фенантрен, трифенилен и бенз(a)антрацен, бенз(a)антрацен и хризен, бенз(e)пирен и бенз(a)пирен. N, N'-бис(n-бутоксibenзилиден)-α, α'-ди-n-толуидин (ВВВТ) не меняет характеристик удерживания после 150 ч непрерывной работы при 260 °С, за 100 ч работы при 285 °С теряется 8 % НФ [166]. ВВВТ сохраняет свои селективные свойства на стенках стальных капилляров размером 165 м×0,76 мм (W. L. Zielinski, R. A. Scanlan, M. M. Miller, 1981 г.). Для высокотемпературных анализов ПАУ пригодны также N, N'-бис(n-гексоксибензилиден)-α, α'-ди-n-толуидин (Z. Witkiewicz, A. Waclawczyk, 1979 г.) и N, N'-бис(n-фенилбензилиден)α, α'-ди-n-толуидин (J. Strand, A. Andren, 1978 г.). Последнее

соединение оказалось устойчивым при 270 °С в течение месяца. Недостатком жидких кристаллов является ограниченный интервал рабочих температур, например на N, N'-бис(*n*-фенилбензилиден)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ди-*n*-толуидине можно работать при температуре 255—290 °С, на N, N'-бис(*n*-метоксифенилбензилиден)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ди-*n*-толуидине — при температуре 225—300 °С. В этом отношении имеет преимущество этилен-4,4-дифенил-бис(4-метоксибензоат) с областью нематического состояния 168—302 °С [152]. Если его нагреть, а затем охлаждать, то жидкое состояние сохраняется до 65 °С. Рекомендуется применять эту НФ при программировании температуры в интервале 65—260 °С. В ряду температурной устойчивости она находится между N, N'-бис(*n*-бутоксифенилбензилиден)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -бис-*n*-толуидином и N, N'-бис(*n*-метоксифенилбензилиден)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -бис-*n*-толуидином.

Недавно было сообщено о приготовлении капиллярной колонки с N, N'-бис(*n*-фенилбензилиден)- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ди-*n*-толуидином [167]. Жидкокристаллическая НФ была синтезирована непосредственно в колонке взаимодействием  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ди-*n*-толуидина и *n*-фенилбензальдегида. На капилляр предварительно был нанесен слой сажи или BaCO<sub>3</sub>. Число эффективных теоретических тарелок на 1 м равнялось 712.

Капиллярные колонки средней эффективности с *n*, *n'*-азоксифенетолом получены из стальных капилляров А. Ф. Шляховым и Р. И. Корешковой (1980 г.) и из медных — А. А. Федяниным, С. И. Киршем, Н. Т. Карабановым и др. (1982 г.).

Р. Конгом и др. [199] приготовлена высокоэффективная колонка 19 м × 0,3 мм (2200 теоретических тарелок на 1 м для трифенилена при 220 °С) с полимезагенметилсилоксаном, имеющим нематическую область в интервале 70—300 °С. НФ наносили на необработанные капилляры из плавленого кремнезема статическим способом. Колонка полностью разделяет антрацен и фенантрен, бенз(*a*)антрацен, хризен и трифенилен, перилен, бенз(*a*)пирен, бенз(*e*)пирен, бенз(*j*)-, бенз(*κ*)- и бенз(*ν*) флуорантены.

Современная тенденция развития газовой хроматографии ИАУ характеризуется стремлением к увеличению разделительной способности колонок с сохранением практически приемлемого времени анализа 1—2 ч. Наибольший эффект получают на стеклянных капиллярных колонках длиной 20—30 м (см. табл. 38). Заполненные сорбентом колонки не выдерживают конкуренции с капиллярными как по эффективности разделения, так и по времени анализа. Г. Гриммер и Х. Бенке [135—138] предложили использовать длинные стеклянные колонки 10—20 м × 2 мм с 5 % OV-101 или OV-17 на газохроме Q. Давление газа-носителя азота на входе 10-метровой колонки 0,35 МПа, 20-метровой — 0,85 МПа. Высокая эффективность разделения достигается при тщательном приготовлении сорбента и аккуратном заполнении колонки. По методике Г. Гриммера и Х. Бенке газохром Q зернением 0,149—0,125 мм предварительно дегазировать при 250 °С и 0,001 МПа. Раствор OV-101 в CHCl<sub>3</sub> смешивают с носителем также в условиях пони-

женного давления при комнатной температуре, выдерживают 10 ч, отгоняют растворитель и окончательно высушивают материал в вакууме при 250 °С. Заполняют колонку сорбентом при легком постукивании, помещают ее в термостат, создают на входе в колонку давление газа-носителя в 0,3 МПа, а выход колонки подключают к вакуумному насосу. Затем добавляют сорбент в начало колонки. Плотность набивки не должна превышать 0,31 г/см<sup>3</sup>. Колонка с OV-101 эксплуатировалась 500 ч при 260 °С без потери в эффективности разделения. Достоинством таких колонок является высокая эффективность разделения, долгий срок службы и воспроизводимое приготовление. Авторы методики рекомендуют проводить анализ фракции би- и трициклических соединений при увеличении температуры от 120 до 240 °С со скоростью 1 °С/мин, а фракции высших аренов — в изотермических условиях при 250—280 °С. Чувствительность определения бенз(а)пирена составляет 5—8 нг. На рис. 57 и 58 приведены примеры анализа различных фракций ПАУ на длинных набивных колонках и сравниваются разделительные способности набивной и капиллярной колонок.

Дозирование ПАУ осуществляют в основном микрошприцем в целиком стеклянные дозаторы или в дозаторы, снабженные стеклянной вставкой [204]. Объем пробы составляет 0,5—2 мкл. Температура дозатора существенно ниже температуры кипения наиболее высококипящего соединения. По данным одних исследователей температура дозатора варьирует в пределах 220—275 °С, других — в пределах 290—350 °С. Т. Сирл (Т. Searl., 1970 г.) считает, что при температуре дозатора более 315 °С возможно разложение ПАУ. Дозирование проводится как с делением потока, так и с кратковременным перекрыванием сброса при вводе пробы. Для увеличения чувствительности анализа наряду с применением деления потока в соотношениях от 1:5 до 1:30 при дозировании пробы в капиллярные колонки широко практикуется ввод без деления потока.

По В. Гигеру и Х. Шаффнеру [128], сброс ( $v$  15 см<sup>3</sup>/мин) открывают через 30 с после ввода шприцем пробы в испаритель, затем ждут выхода пика растворителя и быстро повышают температуру колонки до 60 °С. Последующий анализ проводят в условиях линейного программирования температуры. В других работах время дозирования увеличивают до 60 с. Введение большого количества растворителя может привести к нежелательным последствиям: уменьшению срока жизни капиллярной колонки из-за удаления НФ из начальной части колонки, уменьшению чувствительности детектора и увеличению электрических шумов в течение некоторого времени, наложению пика растворителя на малоудерживаемые компоненты, адсорбции наиболее полярных или высокомолекулярных соединений на инертных частях дозатора и коммуникаций вследствие быстрого увеличения объема пробы после испарения. Предложено избавляться от растворителя и концентрировать ПАУ в стеклянной трубке (диаметр 1 мм) с 2 мг газохрома Q, обработанного ПЭГ-20М при 280 °С (М. Novotny, R. Farlow,

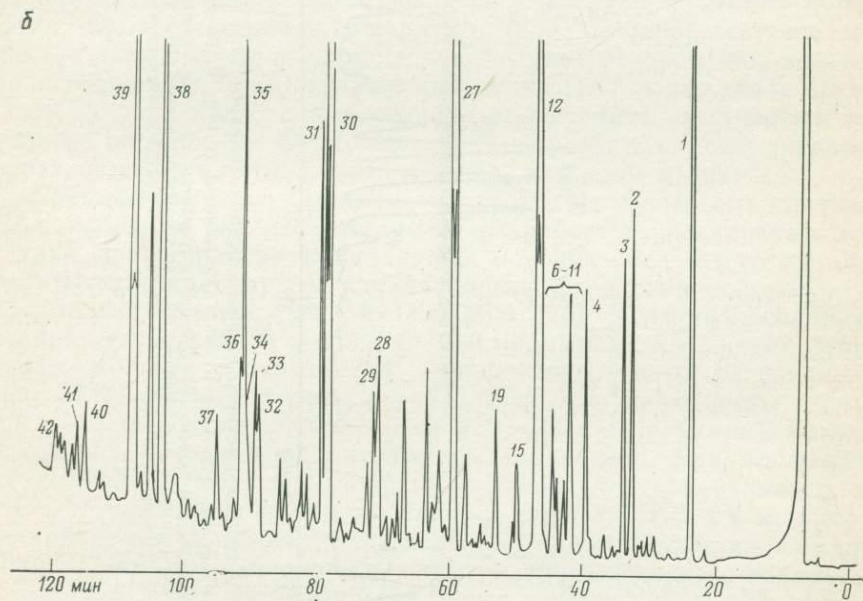
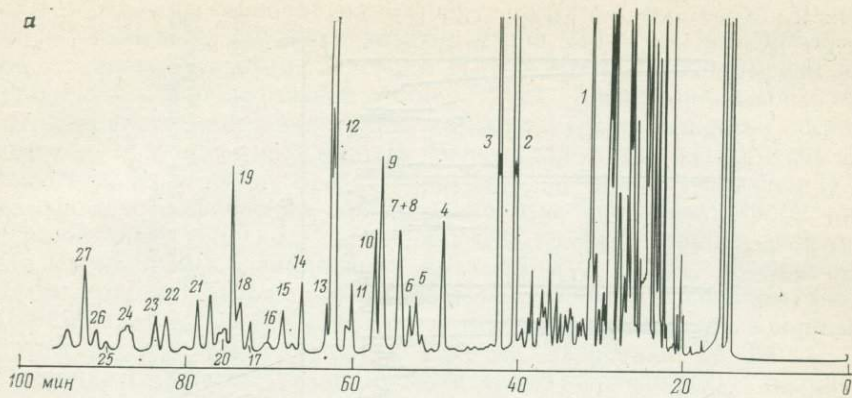


Рис. 57. Хроматограммы аренов, выделенных из выхлопных газов автомашин.

*a* — фракция аренов бензол-флуорен (сефадекс LH-20, изопропанол 0—38 мл), стеклянная колонка 20 м×2 мм, 4% OV-101 на газохроме Q (зернение 0,150—0,125 мм), 120→270 °С, 1 °С/мин, давление на входе 0,5 МПа; *б* — фракция аренов нафталин—1-метилпирен (сефадекс LH-20, изопропанол 30—65 мл), стальная колонка 100 м×0,5 мм, OV-101, 180 °С, азот, 1,2 см<sup>3</sup>/мин, деление 1:20.

1 — нафталин; 2 — 2-метилнафталин; 3 — 1-метилнафталин; 4 — дифенил; 5 — 2-этилнафталин; 6 — 1-этилнафталин; 7 — 2,6-+2,7-диметилнафталин; 8 — дифенилметан; 9 — 1,3-+1,7-диметилнафталин; 10 — 1,6-диметилнафталин; 11 — 1,4-+1,5-диметилнафталин; 12 — аценафтен; 13 — дифенилен; 14 — 3-метилдифенил+1,8-диметилнафталин; 15 — аценафтен+триметилнафталин; 16 — дитолил; 17 — 1,2-дифенилэтан+триметилнафталин; 18 — 1,3,7-триметилнафталин; 19 — дифениленоксид; 20, 21 — триметилнафталин; 22 — 2,3,6-триметилнафталин; 23 — 3,3'-диметилдифенил; 24 — 1,6,7-триметилнафталин+триметилнафталин; 25, 26 — триметилнафталин; 27 — флуорен+4,4'-диметилдифенил; 28 — 2-метилфлуорен; 29 — 1-метилфлуорен; 30 — фенантрен; 31 — антрацен; 32 — 3-метилфенантрен; 33 — 2-метилфенантрен; 34 — 2-метилантрацен; 35 — 4-+9-метилфенантрен+4,5-метилфенантрен; 36 — 1-метилфенантрен; 37 — 2-фенилнафталин; 38 — флуорантен; 39 — пирен; 40 — бенз(а)флуорен; 41 — бенз(а)флуорен; 42 — 4-+1-метилпирен

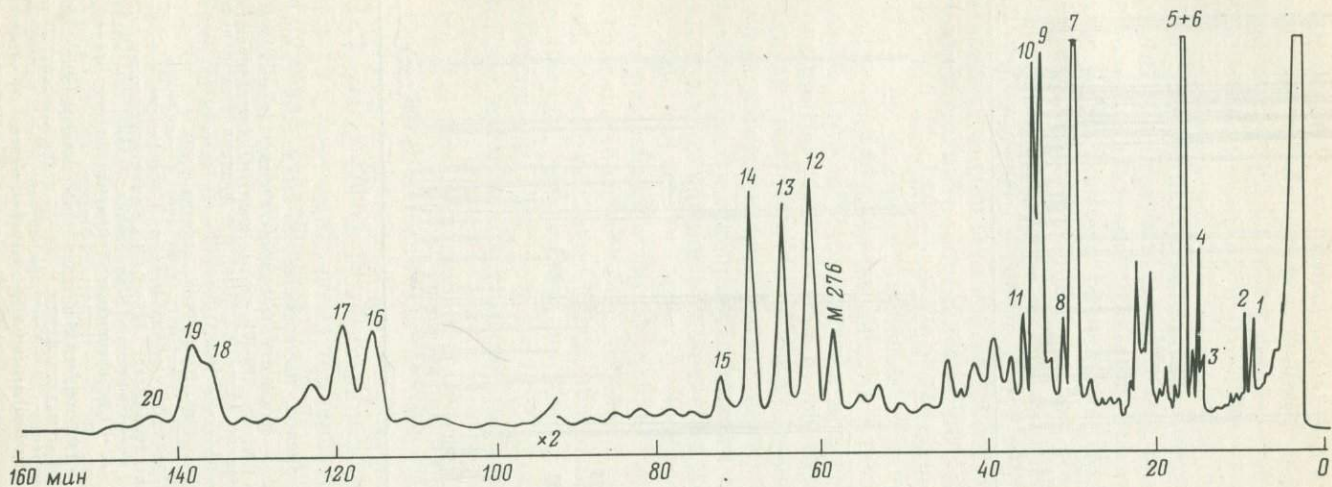


Рис. 58. Хроматограмма фракции ПАУ из современного озерного осадка (сефадекс LH-20, изопропанол, 60—200 мл). Колонка 10 м×2 мм, 5% OV-101 на газохроме Q (0,149—0,125 мм), 250 °С.

1 — флуорантен; 2 — пирен; 3 — бенз(в)нафто(2,1-d)тиофен; 4 — бенз(ghi)флуорантен; 5 — бенз(a)антрацен; 6 — хризен; 7 — бенз(efk)флуорантен; 8 — C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>S; 9 — бенз(e)пирен; 10 — бенз(a)пирен; 11 — перилен; 12 — индено(1,2,3-cd)пирен; 13 — бенз(ghi)хризен (внутренний стандарт); 14 — бенз(ghi)перилен; 15 — антантрен; 16, 17 — дибензфлуорантены; 18 — коронен; 19 — 1,2,6,7-дибензпирен; 20 — 3,4,8,9-дибензпирен

1975 г.). Пробу наносят на сорбент, отдувают растворитель при 20 °С, помещают трубку в дозатор и при 250 °С 30 мин продувают ее газом-носителем, переводя ПАУ в начало капиллярной колонки с достаточно низкой температурой. Воспроизводимость количественного нанесения таким методом 1—5 нг вещества составляет 9—18 %. По методике Х. Берчфилда и др. (H. Burchfield, E. Green, R. Wheeler, S. Billedeau, 1974 г.) наносят образец ПАУ на хроматографическую колонку сходным способом. Пробу воздушной пыли (100 мг) помещают в начало трубки-дозатора (12 см×6,5 мм), заполненной анахромом А с 5 % дексила-300. Часть трубки с образцом нагревают до 300 °С и потоком азота (50 см<sup>3</sup>/мин) в течение ночи переводят летучие вещества в сорбент. Затем трубку подсоединяют к колонке, нагревают до 320 °С и в течение 15 мин выдувают пробу в хроматографическую колонку. Другие исследователи часть фильтра с воздушной пылью помещают непосредственно в испаритель (350 °С) [295]. Летучие вещества десорбируют в капиллярную колонку потоком газа-носителя в течение 5 мин. Показано, что состав ПАУ в десорбате идентичен составу ПАУ в хлороформном экстракте, полученном из того же образца. А. Ди Лоренцо [101] осуществлял ввод твердых образцов сажи в специальный дозатор, нагретый до 450 °С.

Специфические особенности газохроматографического анализа ПАУ побудили ряд исследователей разработать специальные методики приготовления капиллярных колонок. Рекомендуется обрабатывать капилляры из стекла пирекс, фтористым водородом и покрывать колонку пленкой ПЭГ-20М [76]. Герметизированную колонку нагревают 24 ч при 280 °С и промывают хлористым метаном. Колонка с термически обработанным неэкстрагируемым ПЭГ-20М показала хорошую разделительную способность и термостойкость. После 200 анализов (60→300 °С, 5 °С/мин) не наблюдались потери в эффективности разделения. При нанесении SP-2100 была получена колонка с большей эффективностью; с OV-17 удалось приготовить колонку лишь с ВЭТТ 2,6 мм. Термостойкие высокоэффективные колонки с полиметилфенилсилоксановыми НФ (рис. 59) готовят полимеризацией исходного полимера с меньшим молекулярной массой *in situ* в среде NH<sub>3</sub> (L. Blomberg, J. Vujten, J. Gawdzik e. a., 1978 г.).

Поверхность капилляров из известково-натриевого стекла предложено дезактивировать обработкой хлористым водородом 2—4 ч при 450 °С и разбавленным фтористым водородом (<0,1 % в азоте) 2 ч при 450 °С в динамических условиях [247]. Величина ВЭТТ для перилена или бенз(а)пирена на колонках 30—48 м×0,27 мм с SE-54, OV-7 и OV-61, приготовленных статическим или динамическим методом, составляет 0,5—0,35 мм. Были получены также высокоэффективные колонки с очень тонкой пленкой поли-S-179. Авторы методики показали, что термостойкость полисилоксановых НФ существенно повышается, если после обработки щелочного стекла HCl удалить образовавшиеся NaCl и CaCl водой. Эту операцию можно заменить промывкой капилляра 20 %-ной соляной

кислотой в течение 16 ч при 150 °С. Капилляры из боросиликатного стекла подвергают воздействию только HF. После нанесения полисилоксановой HF колонку герметизируют и нагревают 6—20 ч при 350 °С или 0,5—1,7 ч при 380—450 °С. Молекулы HF химически связываются с силанольными группами стекла, дезактивируя поверхность. Далее с колонкой поступают следующим образом: или экстрагируют часть HF, способную растворяться,

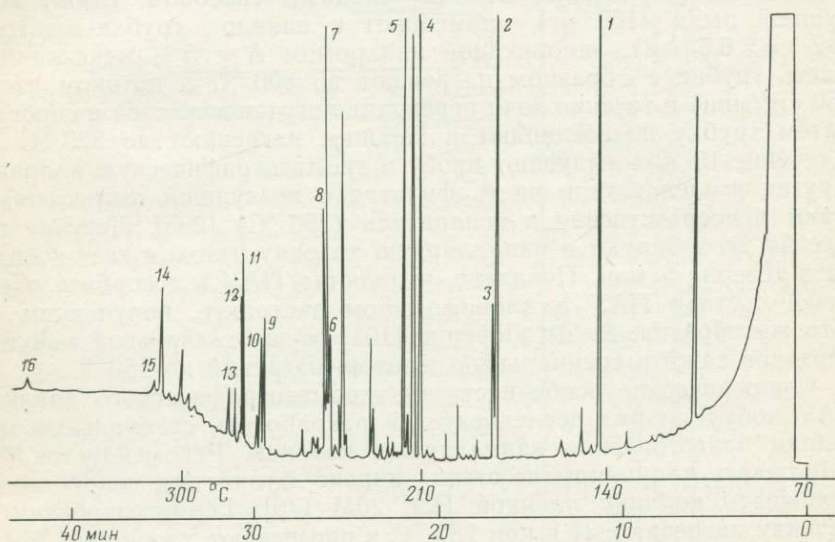


Рис. 59. Хроматограмма фракции ПАУ из продуктов сгорания дерева. Стекло-вая колонка 18 м×0,22 мм, HF — нерастворимый полиметилфенилсилоксан, 70→310 °С, 7 °С/мин, водород,  $\alpha$  67 см/с, ввод пробы без деления потока, время дозирования 60 с.

1 — аценафтилен; 2 — фенантрен; 3 — антрацен; 4 — флуорантен; 5 — пирен; 6 — циклопента(cd)пирен; 7 — бенз(a)антрацен; 8 — хризен; 9 — бенз(a)флуорантен; 10 — бенз(k)флуорантен; 11 — бенз(e)пирен; 12 — бенз(a)пирен; 13 — перилен; 14 — бенз(ghi)перилен; 15 — антантрен; 16 — коронен

и вещества, образующиеся в процессе термообработки, затем вновь наносят HF, или кондиционируют колонку при 290 °С, отгоняя продукты деструкции HF. Величина ВЭТТ на таких колонках достигает 0,46—0,57 мм. Термическое дезактивирование поверхностей полисилоксановыми HF рекомендуется и для капилляров из щелочного стекла. Пленки полисилоксановых HF, нанесенные на щелочные или боросиликатные стекла по описанным методикам, устойчивы при температуре 300 °С. Колонку с дексилон-400 удалось приготовить по следующей методике: капилляр из щелочного стекла→HCl (газ), 3 ч, 450 °С→промыть водой→промыть ацетоном→0,1 % HF (газ), 2 ч, 450 °С→нанесение дексила-400 статическим методом→нагревание, 6 ч, 350 °С→кондиционирование в потоке газа-носителя, 300 °С. О разделительной способности колонки можно судить по хроматограмме полициклических аренов (рис. 60).

Хорошие результаты при анализе ПАУ получены на колонках, модифицированных  $\text{BaCO}_3$  по способу К. Гроба. Продолжительность жизни колонки с SE-52 составляла 6 мес, что соответствует 240 анализам [128].

Достоверная идентификация ПАУ по относительным объемам удерживания или индексам Ковача возможна в строго воспроизводимых условиях опыта. Воспроизводимые значения величин удерживания в течение длительного времени трудно получить да-

Таблица 39

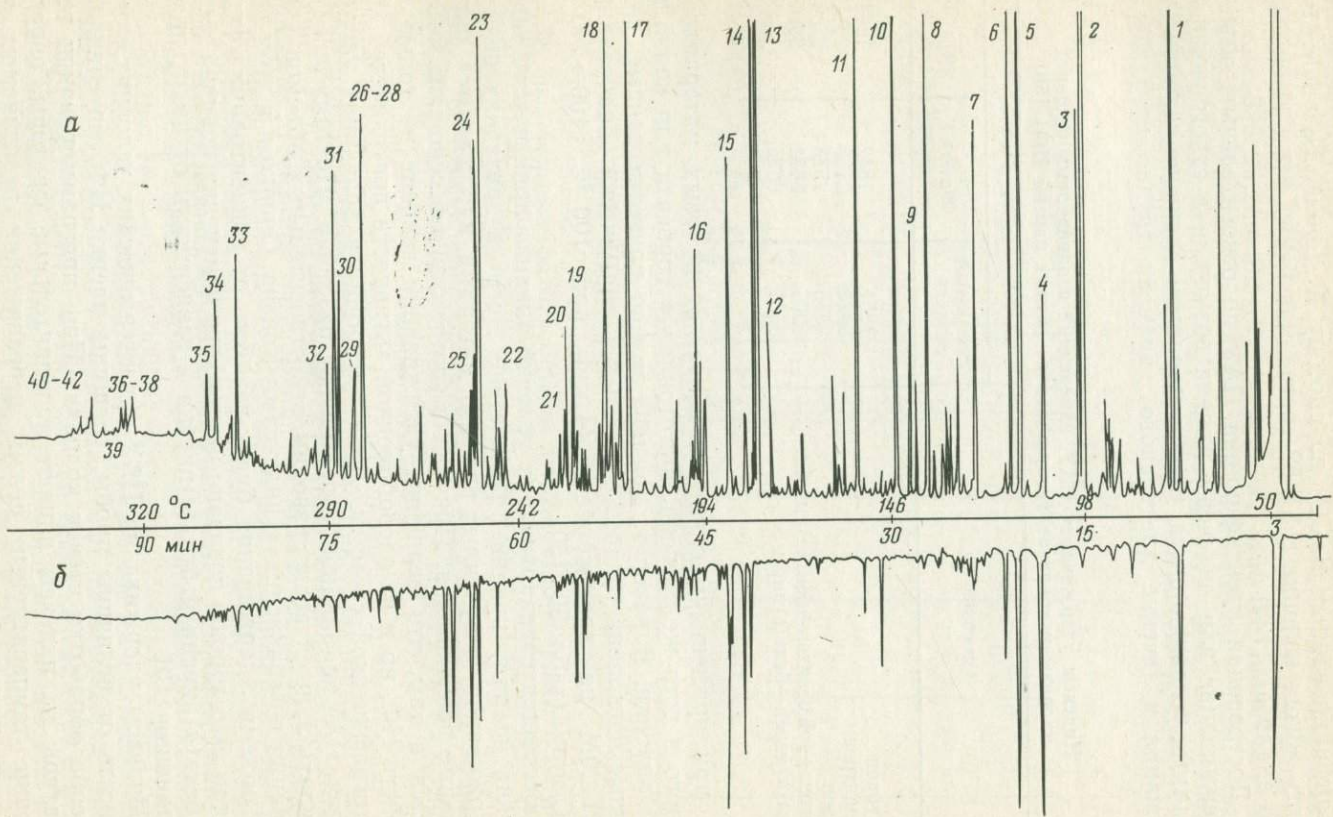
Индексы удерживания ПАУ, измеренные в одинаковых условиях на разных колонках (использование разных партий НФ) [50]

Соединение	Индексы Ковача		
	Стандартные значения	Образец I	Образец II
Флуорен	1851	1842	1844
Фенантрен	2128	2138	2117
Пирен	2556	2573	2553
Хризен + трифенилен + бенз (a) антрацен	3005	3014	3016
Бенз (a) пирен + бенз (e) пирен	3681	3675	—

же при применении одного прибора, одинаковых материалов и одного и того же способа приготовления сорбента или капиллярной колонки. В качестве примера можно привести данные, полученные на колонке  $3 \text{ м} \times 2,2 \text{ мм}$  с 0,2 % термически обработанного ПЭГ-20М на хромосорбе W (4 мин при  $100^\circ\text{C}$ ,  $100 \rightarrow 240^\circ\text{C}$ ,  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) (табл. 39) [50].

Всеобщая стандартизация условий анализа практически невозможна по ряду причин. Вследствие этого в значениях величин удерживания, полученных разными авторами, наблюдаются значительные расхождения. Причина несоответствия в основном заключается в том, что величины удерживания зависят не только от свойств НФ, но и от адсорбционной активности поверхностей хроматографической системы. Доля адсорбции в величинах удерживания ПАУ и алканов существенно различна. Поэтому следует ожидать лучшей воспроизводимости относительных объемов удерживания по сравнению с индексами Ковача. Однако и в этом случае объемы удерживания будут зависеть от концентрации компонентов. Это хорошо показано на примере изменения порядка выхода бенз (a) пирена и бенз (e) пирена в зависимости от высот пиков соединения [10].

Индексы удерживания ПАУ в изотермических условиях могут зависеть от величины пробы, толщины пленки НФ, материала и способа обработки стенок колонки. При программировании температуры на индексы влияют дополнительные факторы, определяющие температурный режим передвижения разделяемых веществ по колонке.



На стеклянной капиллярной колонке с SE-52 (50→320 °C) индексы удерживания ПАУ возрастают на 10—37 единиц, если толщину пленки НФ увеличить вдвое, и на 4—48 единиц, если длину колонки увеличить вдвое [69]. Индексы ПАУ увеличиваются на 9—26 единиц при изменении градиента температуры от 4 до 6 °C и уменьшаются на 15—30 единиц с увеличением скорости потока газа-носителя.

Смещение ПАУ относительно сквалана в зависимости от толщины пленки НФ обнаружили на капиллярной колонке с SE-30 (160→225 °C [295]). На колонке с  $d_f$  0,1—0,4 мкм сквалан элюируется вместе с бенз(*e*)пиреном и бенз(*a*)пиреном, с увеличением толщины пленки SE-30 до 0,9 мкм сквалан элюируется вместе с бенз(*k*)флуорантеном.

Наиболее радикальный способ достижения воспроизводимости изотермических величин удерживания заключается в уничтожении адсорбционной активности твердой поверхности хроматографической системы. Адсорбцию на поверхности НФ можно в принципе учесть проведением дополнительных измерений и расчетов (В. Г. Березкин, 1980 г.). Практически более удобно и осуществимо исключение в значительной степени влияния адсорбции введением параметров удерживания, основанных на стандартах — полициклических аренах. Предложено использовать для идентификации в условиях программирования температуры ПАУ-индексы:  $I_{\text{ПАУ}} = (t_{r\ x} - t_{r\ \text{ст. } z}) / (t_{r\ \text{ст. } z+1} - t_{r\ \text{ст. } z}) + 100z$ , где  $t_{r\ x}$ ,  $t_{r\ \text{ст. } z}$  и  $t_{r\ \text{ст. } z+1}$  — время удерживания соответственно ПАУ и стандарта с числом циклов  $z$  и  $z+1$  [189, 237]. В качестве стандартов выбраны нафталин, фенантрен, хризен, пицен. Эти вещества содержатся в природных объектах и близки по структуре к другим ПАУ, расстояния на хроматограмме между пиками стандартов в условиях программирования температуры примерно одинаковы, стандарты хорошо растворяются в обычных растворителях. Это дает излагаемой системе преимущества перед системой аценовых (В. А. Феррапонтов, Э. Г. Остапенко, Д. Д. Гвердцители и др., 1970 г.) и фенильных (В. Харрис и Г. Хэбгуд, 1968 г.) чисел. Очевидно, что ПАУ-индексы можно рассчитывать для изотермических условий, используя логарифмы приведенных объемов удерживания или индексы Ковача. Сопоставления ПАУ-индексов, рассчитанных нами по данным различных авторов, приведены в табл. 40—43. ПАУ-индексы являются разновидностью чисел удерживания. При отсут-

Рис. 60. Хроматограммы ароматических соединений каменноугольной смолы, полученные с пламенно-ионизационным (*a*) и термоионным, чувствительным к азотсодержащим соединениям (*b*) детекторами. Колонка 57 м×0,27 мм, дексил-400,  $d_f$  0,086 мкм, 150→350 °C, 4 °C/мин, гелий,  $\alpha$  33 см/с [247].

1 — инден; 2 — нафталин; 3 — бенз(*o*)тиофен; 4 — хинолин; 5 — 2-метилнафталин; 6 — 1-метилнафталин; 7 — дифенил; 8 — аценафтилен; 9 — аценафтен; 10 — дибензфуран; 11 — флуорен; 12 — дибензтиофен; 13 — фенантрен; 14 — антрацен; 15 — карбазол; 16 — 4H-циклопентан(*def*)фенантрен; 17 — флуорантен; 18 — пирен; 19 — бенз(*a*)флуорен; 20 — бенз(*o*)флуорен; 21 — бенз(*c*)флуорен; 22 — бенз(*c*)фенантрен; 23 — бенз(*a*)антрацен; 24 — хризен; 25 — трифенилен; 26—28 — бенз(*gjk*)флуорантен; 29 — C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>; 30 — бенз(*e*)пирен; 31 — бенз(*a*)пирен; 32 — перилен; 33 — индено(1,2,3-*cd*)пирен; 34 — бенз(*ghi*)перилен; 35 — антантрен; 36—38 — дибензпирен, дибензфлуорантен; 39 — коронен; 40—42 — дибензпирен, дибензфлуорантен

## ПАУ-индексы на SE-52

Соединение	ПАУ-индекс	Соединение	ПАУ-индекс
Нафталин	1172 <sup>2*</sup> , 0,200 <sup>5*</sup> , 1173 <sup>8*</sup> , 1,7 <sup>9*</sup>	2-Метилфенантрен	321,28 <sup>5*</sup>
Флуорен	268,17 <sup>1*</sup> , 267,19 <sup>2*</sup> , 267,39 <sup>5*</sup> , 254,98 <sup>8*</sup> , 253,97 <sup>9*</sup>	1-Метилфенантрен	321,28 <sup>5*</sup>
9-Метилфлуорен	272,38 <sup>1*</sup> , 271,40 <sup>2*</sup>	2-Метилантрацен	321,57 <sup>1*</sup> , 319,76 <sup>2*</sup> , 319,42 <sup>5*</sup>
9, 10-Дигидроантрацен	284,99 <sup>1*</sup>	о-Терфенил	321,99 <sup>1*</sup>
9-Этилфлуорен	284,99 <sup>1*</sup>	4Н-циклопента ( <i>def</i> ) фенантрен	322,08 <sup>1*</sup>
9, 10-Дигидрофенантрен	287,09 <sup>1*</sup>	9-Метилфенантрен	323,06 <sup>1*</sup>
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Октагидроантрацен	287,69 <sup>1*</sup> , 286,84 <sup>2*</sup>	4-Метилфенантрен	323,17 <sup>1*</sup>
2-Метилфлуорен	288,21 <sup>1*</sup> , 287,89 <sup>2*</sup> , 289,03 <sup>1*</sup> , 288,95 <sup>2*</sup> , 267,39 <sup>25*</sup>	1-Метилантрацен	323,33 <sup>1*</sup>
1-Метилфлуорен	267,39 <sup>25*</sup> , 267,39 <sup>55*</sup>	1-Метилфенантрен	323,90 <sup>1*</sup> , 321,43 <sup>2*</sup>
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Октагидрофенантрен	292,03 <sup>1*</sup> , 291,40 <sup>2*</sup>	9-н-Бутилфлуорен	328,99 <sup>1*</sup>
1, 2, 3, 4-Тетрагидрофенантрен	297,21 <sup>1*</sup>	9-Метилантрацен	329,13 <sup>1*</sup> , 324,16 <sup>2*</sup> , 327,74 <sup>5*</sup>
Фенантрен	1742 <sup>2*</sup> , 0,35 <sup>3*</sup> , 1,15 <sup>4*</sup> , 1,45 <sup>5*</sup> , 0,43 <sup>6*</sup> , 0,48 <sup>7*</sup> , 169 <sup>8*</sup> , 8,0 <sup>9*</sup>	9-Бутилантрацен	329,18 <sup>2*</sup>
Антрацен	301,69 <sup>1*</sup> , 301,52 <sup>2*</sup> , 301,29 <sup>3*</sup> , 301,87 <sup>5*</sup> , 315,19 <sup>1*</sup>	4, 5, 9, 10-Тетрагидропирен	329,69 <sup>1*</sup>
1-Фенилнафталин	316,37 <sup>1*</sup>	4, 5-Дигидропирен	330,01 <sup>1*</sup>
1, 2, 3, 10-Тетрагидрофенантрен	318,01 <sup>1*</sup>	2-Фенилнафталин	332,59 <sup>1*</sup>
9-н-Пропилфлуорен	319,46 <sup>1*</sup> , 316,35 <sup>6*</sup> , 315,00 <sup>7*</sup>	1-Этилфенантрен	332,80 <sup>6*</sup> , 331,48 <sup>7*</sup>
3-Метилфенантрен	319,42 <sup>5*</sup>	9-Этилфенантрен	337,05 <sup>1*</sup>
4, 5-Метилфенантрен	345,78 <sup>1*</sup>	2-Этилфенантрен	337,50 <sup>1*</sup>
9-Изопропилфенантрен	346,26 <sup>1*</sup>	3, 6-Диметилфенантрен	337,83 <sup>1*</sup>
1, 8-Диметилфенантрен	348,54 <sup>1*</sup>	2, 7-Диметилфенантрен	339,23 <sup>1*</sup>
9-н-Гексилфлуорен	350,30 <sup>1*</sup>	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Гексагидропирен	339,38 <sup>1*</sup>
9-н-Пропилфенантрен		Флуорантен	344,01 <sup>1*</sup> , 340,88 <sup>2*</sup> , 340,05 <sup>4*</sup> , 342,74 <sup>5*</sup> , 343,65 <sup>6*</sup> , 343,25 <sup>7*</sup> , 341,74 <sup>8*</sup> , 345,00 <sup>9*</sup> , 373,55 <sup>1*</sup> , 371,43 <sup>2*</sup> , 371,73 <sup>3*</sup> , 370,88 <sup>6*</sup> , 373,00 <sup>7*</sup> , 368,09 <sup>8*</sup>
		1-Метилпирен	375,72 <sup>2*</sup> , 374,63 <sup>7*</sup>
		17-Метил-16, 17-дигидро-15Н-циклопента ( <i>a</i> ) фенантрен	381,56 <sup>1*</sup>
		5, 12-дигидронафтацен	
Пирен	351,22 <sup>1*</sup> , 347,87 <sup>2*</sup> , 348,49 <sup>3*</sup> , 347,32 <sup>4*</sup> , 350,66 <sup>3*</sup> , 352,30 <sup>6*</sup> , 353,34 <sup>7*</sup> , 349,15 <sup>8*</sup> , 355,00 <sup>9*</sup>	9, 10-диметил, 3-этилфенантрен	381,85 <sup>1*</sup>
9, 10-Диметилантрацен	355,49 <sup>1*</sup> , 351,98 <sup>2*</sup>	1-Этилпирен	385,35 <sup>1*</sup>
9-Метил, 10-этилфенантрен	360,73 <sup>1*</sup>	2, 7-Диметилпирен	386,34 <sup>1*</sup>
м-Терфенил	360,73 <sup>1*</sup>	1-12-Додекагидротетрафенилен	386,36 <sup>1*</sup>
п-Терфенил	366,10 <sup>1*</sup> , 362,61 <sup>2*</sup>	1, 1'-динафтил	388,38 <sup>1*</sup>
Бенз ( <i>a</i> ) флуорен	366,74 <sup>1*</sup> , 363,68 <sup>2*</sup> , 362,05 <sup>4*</sup> , 364,92 <sup>5*</sup> , 361,25 <sup>8*</sup>	Бенз ( <i>ghi</i> ) флуорантен	389,60 <sup>1*</sup> , 389,97 <sup>5*</sup> , 389,11 <sup>4*</sup> , 385,75 <sup>8*</sup> , 391,00 <sup>9*</sup>
Триптицен	366,41 <sup>2*</sup>	Бенз ( <i>c</i> ) фенантрен	391,39 <sup>1*</sup> , 390,27 <sup>2*</sup> , 389,97 <sup>5*</sup>
11-Метил-бенз ( <i>a</i> ) флуорен	367,04 <sup>1*</sup>	9-Фенилантрацен	396,38 <sup>1*</sup> , 396,05 <sup>2*</sup>
9, 10-Диэтилфенантрен	367,97 <sup>1*</sup>	Циклопента ( <i>cd</i> ) пирен	396,54 <sup>1*</sup>
1-М, 7-изопропилфенантрен	368,67 <sup>1*</sup> , 365,96 <sup>2*</sup>	9, 10-Бензфенантрен	398,78 <sup>2*</sup>
Бенз ( <i>b</i> ) флуорен	369,39 <sup>1*</sup> , 366,26 <sup>2*</sup> , 367,32 <sup>5*</sup> , 366,11 <sup>6*</sup>	Бенз ( <i>a</i> ) антрацен	398,50 <sup>1*</sup> , 400,00 <sup>2*</sup> , 396,70 <sup>3*</sup> , 398,59 <sup>4*</sup> , 398,47 <sup>5*</sup> , 397,95 <sup>6*</sup> , 398,46 <sup>7*</sup> , 394,44 <sup>8*</sup> , 400,00 <sup>9*</sup>
Бенз ( <i>c</i> ) флуорен	367,32 <sup>5*</sup> , 366,11 <sup>6*</sup>	Хризен	2400 <sup>2*</sup> , 3,05 <sup>3*</sup> , 10,0 <sup>4*</sup> , 12,4 <sup>5*</sup> , 2,16 <sup>6*</sup> , 1,90 <sup>7*</sup> , 2397 <sup>8*</sup> , 18,0 <sup>9*</sup>
4-Метилпирен	369,54 <sup>1*</sup>	1-Метилхризен	422,87 <sup>1*</sup> , 420,20 <sup>6*</sup>
2-Метилпирен	370,15 <sup>1*</sup>	7-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	423,14 <sup>1*</sup> , 472,25 <sup>2*</sup>
4, 5, 6-Тригидробенз ( <i>de</i> ) антрацен	370,86 <sup>1*</sup>	о-Кватерфенил	424,84 <sup>5*</sup> , 423,23 <sup>6*</sup>
3-Метилпирен	370,65 <sup>4*</sup> , 372,88 <sup>5*</sup> , 368,09 <sup>8*</sup>	1, 2'-Динафтил	423,63 <sup>1*</sup> , 394,68 <sup>2*</sup>
Трифенилен	400,00 <sup>1*</sup> , 397,36 <sup>3*</sup> , 400,00 <sup>5*</sup> , 399,63 <sup>7*</sup> , 403,65 <sup>9*</sup>	2, 3-Диметилтрифенилен	423,91 <sup>1*</sup>
Бенз ( <i>b</i> ) антрацен	403,51 <sup>2*</sup>	1, 3-Диметилтрифенилен	432,32 <sup>1*</sup>
1, 2-Динафтил	405,35 <sup>1*</sup>	2, 3-Бензфлуорантен	433,31 <sup>5*</sup>
7-Бенз ( <i>de</i> ) антрен	406,54 <sup>1*</sup>	1, 12-Диметилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	436,82 <sup>1*</sup>
9-Фенилфенантрен	406,90 <sup>1*</sup>	Бенз ( <i>a</i> ) флуорантен	437,94 <sup>1*</sup>
Нафтацен	408,30 <sup>1*</sup> , 433,18 <sup>24*</sup> , 403,70 <sup>5*</sup> , 403,89 <sup>6*</sup> , 422,24 <sup>28*</sup>	3, 4-Бензфлуорантен	438,54 <sup>4*</sup> , 433,31 <sup>5*</sup> , 443,88 <sup>8*</sup> , 439,41 <sup>2*</sup>
11-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	412,72 <sup>1*</sup>	Бенз ( <i>j</i> ) флуорантен	440,92 <sup>1*</sup>
2-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	413,78 <sup>1*</sup>	Бенз ( <i>o</i> ) флуорантен	441,74 <sup>1*</sup>
1-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	414,37 <sup>1*</sup>	Бенз ( <i>k</i> ) флуорантен	442,56 <sup>1*</sup>
1-н-Бутилпирен	414,87 <sup>1*</sup>	11, 12-Бензфлуорантен	440,48 <sup>2*</sup>
1-Метилтрифенилен	416,32 <sup>1*</sup>	7, 12-Диметилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	443,38 <sup>1*</sup> , 442,03 <sup>2*</sup> , 444,84 <sup>5*</sup>

Соединение	ПАУ-индекс	Соединение	ПАУ-индекс
9-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	416,50 <sup>1*</sup>	1, 12-Бензфлуорантен	444,07 <sup>5*</sup>
3-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	416,63 <sup>1*</sup>	1, 6, 11-Триметилтрифенилен	446,24 <sup>1*</sup>
9-Метил, 10-Фенилфенантрен	417,16 <sup>1*</sup>	Бенз ( <i>e</i> ) пирен	450,73 <sup>1*</sup> , 452,23 <sup>3*</sup> , 449,62 <sup>4*</sup> , 451,25 <sup>5*</sup> , 450,82 <sup>6*</sup> , 450,43 <sup>8*</sup> , 441,53 <sup>9*</sup>
8-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	417,56 <sup>1*</sup>		
6-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	417,57 <sup>1*</sup>		
3-Метилхризен	418,10 <sup>1*</sup> , 415,11 <sup>6*</sup>	Бенз ( <i>a</i> ) пирен	453,44 <sup>1*</sup> , 451,08 <sup>2*</sup> , 454,41 <sup>3*</sup> , 452,46 <sup>4*</sup> , 453,05 <sup>5*</sup> , 453,15 <sup>6*</sup> , 452,56 <sup>8*</sup> , 441,53 <sup>9*</sup>
5-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	418,72 <sup>1*</sup>		
2-Метилхризен	418,80 <sup>1*</sup> , 415,11 <sup>6*</sup>		
12-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	419,39 <sup>1*</sup>		
4-Метилбенз ( <i>a</i> ) антрацен	419,67 <sup>1*</sup>	Перилен	456,22 <sup>1*</sup> , 453,62 <sup>2*</sup> , 457,98 <sup>3*</sup> , 36,34 <sup>*</sup>
4-Метилхризен	419,68 <sup>1*</sup>		
6-Метилхризен	420,61 <sup>1*</sup> , 418,17 <sup>6*</sup>	Дибенз ( <i>a, h</i> ) антрацен	495,45 <sup>1*</sup> , 493,92 <sup>2*</sup> , 501,23 <sup>3*</sup> , 493,09 <sup>8*</sup>
4-Метилхризен	420,83 <sup>1*</sup> , 418,57 <sup>6*</sup>		
1-Фенилфенантрен	421,66 <sup>1*</sup>	Бенз ( <i>g</i> ) хризен	497,66 <sup>1*</sup>
Перилен	40,4 <sup>5*</sup> , 5,38 <sup>6*</sup> , 2766 <sup>8*</sup>	Пицен	3140 <sup>2*</sup> , 21,07 <sup>3*</sup>
1, 3, 6, 11-Тетраметилтрифенилен	461,72 <sup>1*</sup>	Бенз- ( <i>ghi</i> ) перилен	501,32 <sup>1*</sup> , 501,01 <sup>2*</sup>
3-Метилхолантрен	468,44 <sup>1*</sup> , 471,16 <sup>5*</sup>	Дибенз ( <i>def, mno</i> ) хризен	503,89 <sup>1*</sup>
1, 3, 5-Трифенилбензол	469,48 <sup>8*</sup>	2, 3-дигидро-дибенз ( <i>def, mno</i> ) хризен	503,91 <sup>1*</sup>
20-Метилхолантрен	471,16 <sup>5*</sup> , 467,02 <sup>2*</sup>	Антантрен	510,58 <sup>2*</sup> , 510,00 <sup>9*</sup>
<i>m</i> -Кватерфенил	472,81 <sup>1*</sup> , 470,68 <sup>2*</sup>	1, 12-Бензперилен	526,92 <sup>8*</sup>
9, 10-дифенилантрацен	484,33 <sup>2*</sup>	1, 2, 3, 4-Дибензпирен	544,32 <sup>2*</sup> , 533,01 <sup>8*</sup>
Индено (1, 2, 3- <i>cd</i> ) пирен	481,87 <sup>1*</sup> , 491,28 <sup>9*</sup>	Коронен	551,76 <sup>2*</sup> , 534,99 <sup>8*</sup> , 591,61 <sup>9*</sup>
Пентацен	486,81 <sup>1*</sup>		
<i>n</i> -Кватерфенил	488,18 <sup>1*</sup>	1, 2, 4, 5-Дибензпирен	554,05 <sup>2*</sup>
<i>o</i> -Фениленпирен	495,71 <sup>2*</sup>	3, 4, 9, 10-Дибензпирен	558,11 <sup>2*</sup>
Дибенз ( <i>a, c</i> ) антрацен	495,01 <sup>1*</sup> , 495,00 <sup>2*</sup> , 498,34 <sup>3*</sup> , 500,25 <sup>8*</sup>	3, 4, 8, 9-Дибензпирен	560,54 <sup>2*</sup>

Примечания. 1. Литературные ссылки и условия опыта: <sup>1\*</sup>, [237] капиллярная колонка (КК), 50→250 °С, 2—4 °С/мин; <sup>2\*</sup> [69], КК, 70→320 °С, 4 °С/мин; <sup>3\*</sup> (Л. С. Лизюк, А. Н. Король, 1977 г.) насадочная колонка (НК), 200 °С; <sup>4\*</sup> [53], КК, 200 °С; <sup>5\*</sup> [87], КК, 200 °С; <sup>6\*</sup> [297], НК, 260 °С; <sup>7\*</sup>[297], НК, 300 °С; <sup>8\*</sup> (А. Liberti, 1970 г.) КК, 70→320 °С, 4 °С/мин; <sup>9\*</sup> [101] НК, 160→270 °С, 7 °С/мин. 2. Для стандартов нафталина, фенантрена, хризена и пицена приводятся исходные величины  $\varphi_r$  или *I*. Вследствие отсутствия данных по удерживанию для пицена в работах <sup>4\*</sup>, <sup>5\*</sup>, <sup>6\*</sup> и <sup>8\*</sup> за стандарт принят перилен с *I* ПАУ 456,22, в <sup>9\*</sup> — бенз(*ghi*)перилен с *I* ПАУ 501,32.

ПАУ-индексы в интервале от фенантрена до хризена на полиметилсилоксановых НФ

Соединение	ПАУ-индексы							
	Масло эмбфаз	SE-30	Масло эмбфаз	SE-30				SP-2100
	175 °С	200 °С	200 °С	235 °С	240 °С	260 °С	300 °С	100→275 °С 2 °С/мин
	[37]	[53]	[37]	[297]	[59]	[297]	[297]	[225]
Фенантрен	300	300	300	300	300	300	300	300
Антрацен	300,00	—	300,00	300,00	—	300,65	300,00	—
Флуорантен	341,94	343,44	340,99	343,15	342,27	343,16	344,01	340,66
Пирен	348,91	350,72	348,12	351,42	350,67	351,74	353,42	347,41
Бенз( <i>a</i> ) флуорен	—	364,44	—	—	—	364,45	364,86	—
Бенз( <i>ϑ</i> ) флуорен	367,02	—	366,61	—	366,71	366,62	366,83	365,78
3-Метилпирен	—	370,29	—	—	372,57	—	—	—
Бенз( <i>ghi</i> ) флуоран- тен	—	390,43	—	—	390,50	391,95	393,40	—
Бенз( <i>a</i> ) антрацен	—	398,96	401,97	399,22	399,00	399,71	400,00	—
Трифенилен	—	—	399,40	399,56	—	399,71	399,57	399,64
Хризен	400	400	400	400	400	400	400	400

Примечание. 1 единица ПАУ-индекса соответствует 6,1 единицы индекса Ковача.

ствии данных по величинам удерживания стандартов можно использовать для расчета наиболее достоверные значения чисел удерживания или ПАУ-индексы других соединений. Так, в табл. 40 в некоторых случаях использовали ПАУ-индексы перилена (456,22) или бенз(*ghi*)перилена (501,32) [237], в табл. 42

Таблица 42

ПАУ-индексы в интервале от хризена до пицена на полиметилксановых НФ

Соединение	ПАУ-индексы				
	OV-101	SE-30	SE-30	E-301	SP-2100
	270 °C	260 °C	300 °C	200 °C	100→275 °C 2 °C/мин
	[136]	[297]	[297]	[10]	[225]
Хризен	400	400	400	400	400
Нафтацен	—	403,9	405,0	—	—
3-Метилхризен	417,6	417,0	—	—	—
2-Метилхризен	419,7	418,0	—	—	—
4-Метилхризен	421,1	419,5	—	—	—
6-Метилхризен	421,1	420,5	—	—	—
1-Метилхризен	—	422,0	422,0	—	—
7-Метилбенз( <i>a</i> ) антрацен	422,6	424,8	423,9	—	—
Бенз( <i>б</i> )флуорантен	442,1	443,9	—	—	—
Бенз( <i>к</i> )флуорантен	442,8	444,2	—	—	—
Бенз( <i>е</i> )пирен	452,1	452,6	453,3	452,2	449,79
Бенз( <i>a</i> )пирен	453,9	454,7	455,4	453,4	451,19
Перилен	456,8	457,5	457,7	454,9	454,56
3-Метилхлорантрен	467,7	468,9	467,9	—	—
Индено (1, 2, 3- <i>cd</i> ) пирен	495,3	495,9	—	—	—
Дибенз( <i>a, h</i> ) антрацен	496,1	—	—	495,4	—
Дибенз( <i>a, c</i> ) антрацен	495,9	—	—	496,6	493,25
Пицен	500	500	500	500	—

Примечание. 1 единица ПАУ-индекса соответствует 6,1 единицы индекса Ковача.

ПАУ-индексы для SP-2100 рассчитывались по ПАУ-индексу дибенз(*a, c*) антрацена (496,25), вычисленному как среднее арифметическое значений для OV-101 и E-301. Иногда в конкретных случаях при использовании литературных данных целесообразно вводить другие стандарты. Например, в табл. 43 индексы рассчитаны по стандартам фенантрена (Ф) и пирену (П) на основе уравнения  $G^{10} - P^{10/300\Phi} = 300(\lg V_{r\Phi} - \lg V_{r\P}) / (\lg V_{r\P} - \lg V_{r\Phi})$ . М. Ли и др. [237] показали существенно лучшую воспроизводимость ПАУ-индексов по сравнению с индексами Ковача при изменении толщины пленки НФ в 2 раза. Если максимальное изменение индекса Ковача достигало 20 единиц, то ПАУ-индекса — 0,14 или в пересчете на единицы системы индексов Ковача — 0,8—1. Средняя воспроизводимость ПАУ-индексов для 200 веществ при варьировании ско-

## Числа удерживания полициклических аренов на полиметилсилоксановых НФ

Соединение	ГФ/0-П/300				
	OV-101 [136]		SE-30 [297]		
	230 °С		235 °С	260 °С	300 °С
	По $V_r$	По $I$	По $V_r$		
Фенантрен	0	0	0	0	0
3-Метилфенантрен	101,1	101,1	93,9	81,9	—
1-Метилфенантрен	—	—	—	122,7	123,6
4, 5-Метилфенантрен	123,2	125,7	123,6	—	126,6
1-Этилфенантрен	—	—	—	192,9	184,2
9-Метилантрацен	161,1	131,4	160,5	154,2	151,8
Флуорантен	252,6	252,6	251,7	250,2	247,2
Пирен	300,0	300,0	300,0	300,0	300,0

рости газа-носителя в пределах 1—3 см<sup>3</sup>/мин, а температурного градиента 2—4 °С/мин составляет  $\pm 0,25$ . В табл. 44 приведены разности крайних значений ПАУ-индексов и индексов Ковача, рассчитанных нами по данным, полученным Х. Беернаертом [69] в 17 опытах на стеклянных капиллярных колонках при варьировании типа дозатора, длины колонок (16,6 и 33,3 м), концентрации раствора НФ, используемого для импрегнирования колонки (2,5 и 5 мг/мл), градиента температуры (4 и 6 °С/мин), скорости газ-носителя (3 и 6 мл/мин). Интервал в единицу ПАУ-индекса соответствует в данных условиях 6,6 единицам индекса Ковача. Приведенные данные показывают, что ПАУ-индексы в меньшей степени зависят от изменений условий опытов.

Кроме величин удерживания в газохроматографической идентификации можно использовать различие в чувствительности к ПАУ пламенно-ионизационного и электронно-захватного детек-

Таблица 44

## Воспроизводимость значений ПАУ-индексов и индексов Ковача полициклических аренов на SE-52 в условиях программирования температуры

Соединение	$I_{\text{ПАУ}}^{\text{max}} - I_{\text{ПАУ}}^{\text{min}}$ в единицах		$I_{\text{max}} - I_{\text{min}}$
	$I_{\text{ПАУ}}$	$I$	
Антрацен	0,20	1,32	38
Флуорантен	0,93	6,12	47
Пирен	0,77	5,07	52
Бенз(в)флуорен	0,66	4,34	51

торов. ЭЗД в среде азота более чувствителен ко многим ПАУ, чем ПИД [53, 87], максимальная чувствительность ЭЗД по индено (1, 2, 3-*cd*) пирену составляет 0,3 нг (E. Faltusz, 1979 г.). На ЭЗД в условиях поддува детектора смесью из 10 % метана и 90 % аргона отклик больше, чем на ПИД, для флуорантена в 1,664, пирена в 1,75, 3, 4, 9, 10-дибензпирена в 4,68, 1, 2, 3, 4-дибензпирена в 48, о-фениленпирена в 48,5 и антантрена в 116,8 раза [73]. Отмечается, что фракцию ПАУ нужно тщательно освободить от хинонов и диолов, ибо для этих соединений наблюдаются наиболее высокие отклики. Чувствительность ЭЗД к ПАУ изменяется при добавке к азоту кислорода [48]. В этом случае отношение откликов ЭЗД и ПИД равнялось для антрацена, пирена и бенз(*a*)антрацена 1, для фенантрена 0,02, для тетрацена 100.

Перспективен для анализа ПАУ спектрофотофлуориметрический детектор. Для каждого ПАУ максимум в спектрах возбуждения и флуоресценции приходится на различные длины волн. Это свойство ПАУ можно использовать для изменения чувствительности спектрофотофлуориметра к различным веществам. Применяя для возбуждения свет с  $\lambda$  290 нм и измеряя эмиссию с  $\lambda$  420 нм, можно достичь чувствительности 3—100 нг для пирена, хризена, бенз(*k*)флуорантена, бенз(*a*)пирена (H. Burchfield, E. Green, R. Wheeler, 1974 г.). Логарифм отклика спектрофотофлуориметра пропорционален логарифму концентрации, чувствительность детектора падает с ростом температуры. Известно о применении УФ-детектора для групповой идентификации аренов [85]. УФ-детектор практически не чувствителен к насыщенным УВ. При измерении поглощения света с  $\lambda$  220 нм фиксировались только олефины и арены, в области 250 нм — только арены. Чувствительность УФ-детектора для нафталина при работе с капиллярной колонкой оказалась равной 0,3 нг.

Комбинация методов ГХ и МС при ионизации электронным ударом дает наряду с данными о  $V_r$  информацию о молекулярном ионе. При химической ионизации посредством метана образуются преимущественно ионы  $[M+1]^+$  и  $[M+29]^+$ . Применение смеси метана и аргона для ионизации позволяет отличить по величине отношения  $[M+1]^+/M^+$  метилантрацены от метилфенантронов, метилфлуорантены от метилпиренов и бензфлуоренов (M. Lee, D. Vassilaros, W. Pipkin, W. Sorensen, 1979 г.). Положение метильной группы определить таким способом нельзя.

Сделаны попытки расчета индексов удерживания ПАУ по параметрам структуры молекул. Индекс удерживания Ковача пропорционален параметру связанности

$$\alpha = \sum 1/\sqrt{\delta_i \delta_j}$$

где  $\delta_i$  и  $\delta_j$  — число неводородных связей у двух соседних атомов С [172]. Были получены уравнения для OV-101:  $I = 474,39\chi - 497,81$  и для OV-17  $I = 525,67\chi - 416,62$ . А. Радецкий и др. [234] учли также отношение длинной стороны прямоугольника к короткой  $\eta$  для минимального значения площади молекулы и получили уравнение,

связывающее  $\chi$  и  $\eta$  с  $I$  на  $N, N'$ -бис( $n$ -метоксibenзилиден) $\alpha, \alpha'$ -ди- $n$ -толуидине  $I = 310\eta + 860\chi - 1710$ . Практическая ценность расчетов ограничивается определением последовательности выходов ПАУ, причем и здесь имеются несоответствия с экспериментом.

Точность количественного анализа ПАУ методом ГХ зависит от чистоты фракции ПАУ, разделительной способности колонки, воспроизводимости и точности калибровочных коэффициентов для каждого компонента. Несмотря на ряд общих моментов разные методики определения ПАУ имеют существенные различия на каждом этапе анализа. Разнообразие применяемых приемов отражено в методиках анализа ПАУ в современных осадках.

Р. Хайтс и др. [176, 298] концентрировали ПАУ селективной экстракцией в системе циклогексан — нитрометан, очищали на колонке с кремниевой кислотой и определяли количественно фенантрен, пирен,  $C_{18}H_{21}$  (хризены, бензантрацены, трифенилен),  $C_{20}H_{12}$  (бензфлуорантены, бензпирены) хромато-масс-фрагментографией (колонка  $1,8 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$ , 3% OV-17 на супелкорте,  $70 \rightarrow 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Достоверность анализа контролировали ГЖХ на стеклянной капиллярной колонке  $19 \text{ м} \times 0,26 \text{ мм}$  (SE-52,  $70 \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Извлечение ПАУ из осадка достигало 80—100%. Те же соединения, а также антрацен и УВ с молекулярной массой 276 и 278 определяли хромато-масс-фрагментографией на капиллярной колонке длиной 20 м с SE-54 [215]. Фракцию ПАУ отделяли методом ЖХ на силикагеле. В количественном анализе методом стандарта учитывали калибровочные коэффициенты. Ю. Тан [270] извлекал ПАУ нитрометаном из раствора ЦГ, очищал методом ЖХ на силикагеле и анализировал с помощью ГХ и ГХ-МС (колонка  $2,4 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$ , 3% дексила-300 на супелкорте,  $175 \rightarrow 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Количественный анализ проводился по хроматограммам образца со стандартом и без стандарта. Определялись фенантрен+антрацен, флуорантен, пирен, бенз( $a$ )антрацен, хризен-трифенилен, бензфлуорантены, бензпирены, перилен, дибензантрацены,  $o$ -фениленпирен, бенз( $ghi$ )перилен и коронен на уровне 50—780 мкг на 100 г осадка с точностью 3—28%. Методика позволяла получать 71—99%-ные выходы ПАУ. Потери только на колонке с силикагелем составляли 1—13%. Другие исследователи (D. Brown, L. Ramos, A. Friedman, W. McLeod, 1979 г.) экстрагировали ПАУ хлористым метилом из системы  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , удаляли на короткой колонке с силикагелем примеси  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и гелеобразные полярные вещества, выделяли ПАУ на более длинной колонке и хроматографировали на стеклянной колонке  $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$  (SE-54,  $30 \rightarrow 280 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Выход аренов по 1, 3, 5-триизопропилбензолу с учетом потерь на всех операциях составил  $72 \pm 8\%$ . Г. Гриммер и др. [137] выделяли полиарены из системы ЦГ—ДМФА—вода, очищали адсорбционной ЖХ и гель-хроматографией и анализировали на колонках  $10 - 20 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$  с 5% OV-101 или OV-17 при  $250 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$ . Количественно определялись фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензфлуорантены, бенз( $a$ )антрацен+хризен, бенз( $ghi$ )перилен, инде-

но (1, 2, 3-*cd*) пирен, перилен, бенз(*e*) пирен, бенз(*a*) пирен, коронен и др. В пробу добавляли стандарты бенз(*b*) хризен или пицен, а также 3,6-диметилфенантрен. Показано, что площади пиков или  $V_r h$  пропорциональны массовой концентрации, т. е. калибровочные коэффициенты равнялись 1 с точностью 5%. Получена хорошая сходимость результатов со спектрофотометрическим методом. Чувствительность анализа около 8 нг. Не применяя селективную экстракцию, ПАУ можно отделять от соединений других классов гель-хроматографией на LH-20 и ЖХ на силикагеле [128]. Определение фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз(*e*) пирена, бенз(*a*) пирена, перилена осуществляли на высокоэффективной стеклянной колонке методами ГЖ и ГХ-МС 20 м×0,3 мм (SE-52, 60→250 °С, 2,5 °С/мин). В пробу перед газохроматографическим анализом вводили 1—10 мкг стандарта 1-хлортетрадекана. Относительное стандартное отклонение составляло 10—22%. Э. Джон и Г. Никлесс (E. John, G. Nickless, 1977 г.) использовали ЖХ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ТСХ на силикагеле. Смесь ПАУ разделяли препаративной ГХ на узкие фракции. Полиарены — антрацен, флуорантен, пирен, 2,3-бензфлуорен, хризен + трифенилен, бенз(*a*) пирен, 1, 2, 3, 4-дибензантрацен, коронен, бенз(*ghi*) перилен — количественно определяли во фракциях по спектрам флуоресценции и методом ГХ (колонки 1,8 м×4 мм, 5% дексила-300, 100→340 °С, 10 °С/мин и 1,5 м×4 мм, 2% RbCl, 100→360 °С). Дж. Эглинтон и др. (G. Eglington, B. Simoneit, J. Zogo, 1975 г.) разделяли экстракт методом ТСХ на три фракции и анализировали среднюю фракцию хромато-масс-фрагментографией (колонка 3 м×1,5 мм, 3% дексила-300, 120→310 °С, 8 °С/мин). Количественно, на уровне 0,5—30 млн<sup>-1</sup>, охарактеризованы фенантрен + антрацен, метилфенантрен + метилантрацен, флуорантен, пирен, хризен, метилхризен, бенз(*a*) пирен, бенз(*e*) пирен, метилбензпирены.

Было проведено межлабораторное исследование точности анализа ГХ гексанового раствора пяти ПАУ с концентрацией 1—100 мкг/мл (H. Hertz, W. May, S. Wise, S. Chesler, 1978 г.). Средняя относительная ошибка анализа, проведенного шестью лабораториями, составила 10—11%. Л. Хилперт и др. [163] сравнили результаты анализов, включающих все операции по выделению и разделению ПАУ двух современных осадков. В исследовании участвовало девять лабораторий. Было найдено, что определяемая концентрация аренов варьировала в пределах 4—400 мкг/кг для одного осадка и 4,2—710 мкг/кг для другого. Некоторые лаборатории смогли определить индивидуальные полициклические арены, содержащиеся в осадках в наибольшей концентрации (табл. 45).

Полученные расхождения свидетельствуют о том, что назрела необходимость в стандартизации методик анализа УВ при определении их следовых концентраций (на уровне миллиардных долей).

Следует принимать меры для исключения потерь ПАУ при хранении проб за счет фотоокисления, испарения, микробного воздействия, химических реакций, адсорбции на стенках сосудов.

По данным Х. Хертца и др. (1978 г.), 80 % ПАУ при концентрации около  $1 \text{ млрд}^{-1}$  адсорбируется из водных растворов через 4 ч на стенках контейнера. Устранения некоторых систематических ошибок можно достигнуть введением нескольких стандартов в образец после его отбора.

Количественный анализ ПАУ с помощью ГХ проводят обычно методом стандарта. Одни исследователи нашли, что площадь пика,

Таблица 45

Полициклические арены с наибольшей концентрацией в современных осадках

Место проведения анализов	Соединение, концентрация (мкг/кг) в осадках	
	Осадок I	Осадок II
Национальное Бюро Стандартов Лаборатория № 2 Лаборатория № 4	Хризен 0,3 Пирен 0,09 Хризен 1,0 Метилпирен 1,0 Метилфлуорантен 1,0	Метилхризен 3 Метилпирен 3,5 Метилпирен 28 Метилфлуорантен 28

отнесенная к единице количества вещества, практически одинакова для всех ПАУ [50, 136—138], другие наблюдали существенные различия в значениях поправочных коэффициентов ПАУ  $k_i$ . Из данных табл. 46 видно, что значения  $k_i$  могут существенно зависеть от конструкции и материала дозатора, природы поверхности носителя или стенок капиллярной колонки. Были проведены специальные исследования влияния непродуваемого объема в дозаторе на точность анализа ПАУ и высококипящих алканов [55]. Пробу вводили без деления потока. При дозировании в дозатор с непродуваемым объемом в течение 30 с 1,8 мкл смеси из 18 соединений с равной концентрацией 0,1 мг/мл относительная площадь пика составила, %: фенантрена 6,18; пирена 3,15; *n*-C<sub>24</sub> 2,25; сквалена 0,34. При вводе пробы в дозатор с устраненным «мертвым» объемом получали соответственно, %: для фенантрена 6,46; пирена 6,03; *n*-C<sub>24</sub> 5,17; сквалана 5,03. Для последнего случая воспроизводимость анализа составляла 0,9—1,1 и 6—8 % в методах соответственно внутреннего и внешнего стандартов. Сравнение результатов анализа методом ГХ (стеклянная капиллярная колонка 50 м×0,25 мм, OV-101, 100→265 °С, 2 °С/мин) и стандартным анализом на УФ-спектрофотометре показало, что различие для бенз(а)пирена составило ±2—18 % [102]. Была проведена оценка ошибки анализа ПАУ в воздушной пыли, вызванной неполным разделением пиков на газохроматографической колонке [112]. Арены, сконцентрированные ЖХ на колонке с силикагелем, раз-

Относительные массовые поправочные коэффициенты,  
используемые для количественного анализа ПАУ методом ГХ

Соединение	$k_i$				
	I	II	III	IV	V
	[58]	[72]	[123]		
Дифенил	0,751	0,933	—	—	—
Флуорен	0,86	—	—	—	—
Нафталин	—	0,843	—	—	—
2-Метилфлуорен	—	1,054	—	—	—
Фенантрен	0,920	—	0,84	0,77	0,74
Флуорантен	1,00	0,928	1,00	0,83	0,78
Пирен	1,07	—	1,00	0,85	0,79
Бенз( <i>a</i> ) антрацен	1,245	—	—	—	—
Хризен	1,239	1,170	—	—	—
Бенз( <i>a</i> ) пирен	1,322	—	2,95	1,35	1,03
Бенз( <i>e</i> ) пирен	1,331	1,129	—	—	—
Перилен	1,33	—	2,97	1,35	1,02
Бенз( <i>o</i> ) хризен	1,348	—	—	—	—
Пицен	1,354	—	—	—	—
Антантрен	1,350	1,855	—	—	—
Коронен	1,483	1,982	—	—	—

Примечания. I — стальная набивная колонка и стальная колонка типа SCOT; II — стеклянная капиллярная колонка, дозатор К. Гроба; III — стеклянная капиллярная колонка с немодифицированной поверхностью, дозатор К. Гроба; IV — стеклянная капиллярная колонка, модифицированная  $\text{BaCO}_3$ , дозатор К. Гроба; V — стеклянная капиллярная колонка, модифицированная  $\text{BaCO}_3$ , усовершенствованный дозатор К. Гроба.

делили на 30 фракций на колонке с LH-20. В каждую фракцию добавили стандарт  $n\text{-C}_{24}$  и провели количественное определение 14 веществ на 25-метровой колонке с SE-52. Было показано, что при анализе нефракционированного концентрата ошибка за счет наложения пиков составляет для восьми соединений примерно 8%, а для шести — бенз(*a*)флуорен, хризен, бенз(*a*)пирен, перилен, дибензантрацены, бенз(*ghi*)перилен — может достигать 75%. Исследователи пришли к выводу о необходимости предварительного отделения би- и трициклических аренов и анализа фракции ПАУ на нескольких НФ с различной селективностью.

**КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ, ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ  
И НЕЛЕТУЧИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ****КИСЛОТЫ**

При экстракции осадка органическими растворителями не выделяются полностью все кислоты. Дополнительное количество кислот и других липидов извлекается из осадка после щелочного гидролиза (J. Cooper, 1962 г.; K. Kvenvolden, 1966 г.). Совмещение гидролиза и экстракции в одной операции так же эффективно, как и двукратная экстракция до и после омыления осадка (J. Farrington, J. Quinn, 1971 г.). Рекомендуется двухчасовое нагревание осадка с обратным холодильником в 0,5 н. растворе КОН в 85 %-ном. метаноле. Для освобождения ОВ, захваченного карбонатными минералами, перед экстракцией применяют обработку осадка 6 н. HCl [190, 213]. Предложено исследовать отдельно: несвязанные, т. е. экстрагируемые, липиды, связанные с гуминовыми веществами, и липиды, связанные с керогеном и минеральной частью породы [288]. Несвязанные липиды экстрагируют смесью метанола и толуола. Экстракт омыляют при 100 °С в смеси 0,5 н. метанольного раствора КОН, толуола и воды. Водно-метанольный слой отделяют, подкисляют HCl до pH 2 и экстрагируют кислоты петролейным эфиром. Гуминовые вещества и связанные с ними липиды экстрагируют из оставшегося осадка 0,5 н. водным раствором NaOH, фильтрат омыляют и выделяют из него кислоты, как описано выше. Липиды, связанные с керогеном и минеральной частью породы, извлекают щелочным гидролизом посредством кипячения с обратным холодильником смеси осадка, 0,5 н. раствора КОН в метаноле, толуоле и воды в течение 2 ч и повторяют операцию по выделению кислот.

Кислоты из щелочного экстракта можно выделять на колонке с кремниевой кислотой, обработанной КОН [79]. Нейтральные и щелочные соединения элюируют эфиром, кислые — смесью эфира и муравьиной кислоты (98:2).

Групповое разделение кислот и конечный газохроматографический анализ проводят с метиловыми эфирами кислот. В качестве метилирующего агента наиболее часто применяют 14 %-ный раствор фтористого бора в метаноле. По Дж. Фолькману и др. [202], 98 %-ный выход эфиров достигается за 1 ч при 40 °С. Рекомендуется проводить реакцию 5 мин при 100 °С в герметично закрытом сосуде (J. Farrington, J. Quinn, 1971 г.).

Э. Ван Влеет и Дж. Куинн [289] разделяли кислоты на насыщенные и ненасыщенные на колонке 10 см×5,5 мм с кремниевой кислотой, содержащей 20 % AgNO<sub>3</sub>. Особенно эффективно фрак-

ционирование кислот методом ТСХ. Применяют следующую схему [202]. Сначала на пластинке с силикагелем GF-254 с помощью проявителя гептан+диэтиловый эфир+метанол (80:10:1) карбоновые кислоты разделяют на одноосновные ( $R_f$  0,65), двухосновные (0,45),  $\alpha$ -гидроксикислоты (0,26),  $\beta$ -гидроксикислоты (0,20), полигидроксикислоты (0,10); затем монокарбоновые кислоты разделяют (силикагель GF-254 с 5%  $\text{AgNO}_3$ , проявитель тот же, но в соотношении 90:10:1) на насыщенные ( $R_f$  0,52), моно- (0,42), ди (0,29), три- (0,17) и полиненасыщенные (менее 0,05). Наконец, мононенасыщенные кислоты можно разделить на таком же адсорбенте, но с двойным проявлением смесью толуола и гептана (7:3), на трансизомеры ( $R_f$  0,61),  $\Delta$  9-цисизомеры<sup>1</sup> (0,56) и  $\Delta$  11-цисизомеры (0,52). Разделение кислот методом ТСХ на силикагеле на одноосновные, двухосновные и на в различной степени гидроксильированные кислоты применялось также в работах Р. Джонса и О. Ондера (R. Johns, O. Onder, 1975 г.), Дж. Кардозо и др. [86].

Как уже упоминалось, кислоты анализируют методом ГХ в виде метиловых эфиров. Гидроксильированные кислоты переводят в триметилсилильные эфиры. Газовая хроматография свободных кислот также возможна, но с применением инертных носителей, например полихрома (М. С. Телкова, А. Ф. Шляхов, 1973 г.), или подавлением адсорбции на обычных носителях при помощи фосфорной кислоты (М. С. Телкова, А. Ф. Шляхов, 1973 г.; R. Juvet, V. Harrocks, 1961 г.; D. Ottenstein, W. Supina, 1974 г.). Как показал наш опыт, свободные кислоты  $n\text{-C}_{10}$ — $n\text{-C}_{25}$  образуют симметричные пики, но с увеличением молекулярной массы кислот существенно возрастают потери в хроматографической системе.

Широкие по температуре кипения фракции насыщенных кислот можно анализировать на набивных колонках на неполярных НФ. Условия анализа следующие: колонка 3 м×3 мм, 5% SE-30 на хромосорбе W, 50→315 °С, 8 °С/мин (R. Mathews, X. Igual, K. Jackson, R. V., Johns, 1972 г.). А. Салио (A. Saliot, 1976 г.) анализировал кислоты  $n\text{-C}_{14}$ — $n\text{-C}_{32}$  на колонке 0,75 м×3 мм, с 2% OV-1 на газохроме Q, 150→280 °С, 3 °С/мин. Рекомендуется определять кислоты  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{20}$  на колонке с ДЭГС и ненасыщенные кислоты  $\text{C}_{16}$ — $\text{C}_{18}$  с полифенилцианпропилсилоксаном (рис. 61) [288]. Фракцию монокарбоновых кислот предложено анализировать методом ГХ-МС на колонке 50 м×0,25 мм с SP-2250 (ПМФС с 50% фенильных групп), 120→300 °С, 4 °С/мин, гелий [79]. Определяют относительные концентрации ( $n\text{-C}_{15}:0$  100) 33 нормальных изопреноидных, изо- и антезокилот в области  $n\text{-C}_{12}$ — $n\text{-C}_{26}$ . Так как на SP-2250 мононенасыщенные кислоты плохо отделяются от насыщенных, то отношение 16:1/16:0<sup>2</sup> измеряли на колонке 30 м×0,25 мм с OV-101 (140→290 °С, 4 °С/мин, азот).

<sup>1</sup> Знак  $\Delta$  показывает положение первой двойной связи в молекуле при отсчете от карбоксильной группы.

<sup>2</sup> В обозначении кислот (16:1) первая цифра обозначает число атомов С в молекуле, вторая — число неопредельных связей.

Для анализа сложных фракций дикарбоновых и гидроксильных кислот применяют стеклянные капиллярные колонки. Условия анализа следующие: колонка 14,4 м×0,5 мм, SCOT, SE-30, 90→245 °С, 2 °С/мин (R. Johns, O. Onder, 1975 г.); колонка 60 м×0,5 мм, SCOT, SE-30, 160→275 °С, 2 °С/мин, гелий, 4 см<sup>3</sup>/мин [202]; колонка 20 м×0,5 мм, WCOT, OV-101, 120→265 °С, 5 °С/мин, азот, 2 см<sup>3</sup>/мин [86].

Детальный анализ ненасыщенных кислот, включая геометрические и позиционные изомеры, требует применения высокоэффективных колонок и фракционирования кислот методом ТСХ или препаративной ГЖХ.

На высокополярных НФ кислоты  $C_n$  с высокой степенью ненасыщенности имеют большие значения  $V_r$ , чем кислоты  $C_{n+2}$  с меньшим числом непредельных связей, и вследствие этого возможно перекрывание хроматографических пиков (рис. 62) [40].

На неполярных НФ цисизомеры мононенасыщенных кислот элюируются раньше трансизомеров. По мере увеличения полярности НФ происходит инверсия и первыми элюируются уже трансизомеры. Таким образом, для разделения геометрических изомеров целесообразно использовать неполярные или высокополярные НФ. Рекомендуется предварительно отделять цисизомеры от трансизомеров (R. Астан, 1972 г.), так как даже на самых эффективных колонках некоторые геометрические и позиционные изомеры накладываются друг на друга.

На колонке 60 м×0,25 мм с SP-2340 четыре изомера октадеценовой кислоты элюируются в следующей последовательности (рис. 63) [288]: 18:1<sup>Δ9</sup>-транс, 18:1<sup>Δ9</sup>-цис+18:1<sup>Δ11</sup>-транс, 18:1<sup>Δ11</sup>-цис. На колонке 100 м×0,25 мм с FFAP расположение компонентов изменяется: 18:1<sup>Δ9</sup>-цис, 18:1<sup>Δ9</sup>-транс, 18:1<sup>Δ11</sup>-цис+18:1<sup>Δ11</sup>-транс.

Газохроматографическую идентификацию кислот осуществляют совместным введением пробы и эталонов и по величинам удерживания (широко используется ГХ-МС). Вместо индексов Ковача применяют эквивалентную длину цепи (ЭДЦ). ЭДЦ рассчитывается так же, как индекс Ковача, но вместо *n*-алканов в качестве репе-

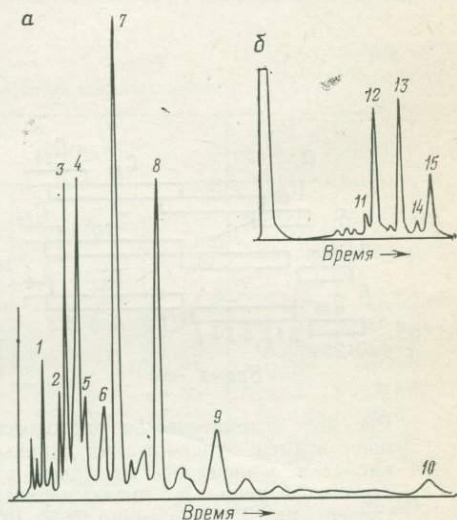


Рис. 61. Хроматограммы метиловых эфиров насыщенных (а) и ненасыщенных (б) жирных кислот современного морского осадка. Колонка 2 м×2,2 мм, 10% ДЭГС на хромосорбе W, 170 °С, азот, 20 мл/мин (а) и колонка 6.1 м×2,2 мм, 15% OV-275 на силинизированном хромосорбе P, 210 °С (б) [288].

1 — 12:0; 2 — антеизо+изо 14:0; 3 — 14:0; 4 — антеизо+изо 15:0; 5 — 15:0; 6 — антеизо+изо 16:0; 7 — 16:0; 8 — 17:0 (внутренний стандарт); 9 — 18:0; 10 — 20:0; 11 — 16:1 транс; 12 — 16:1 цис; 13 — 17:1 цис (внутренний стандарт); 14 — 18:1 транс; 15 — 18:1 цис



при смещении метильной группы к концу цепи. На неполярных НФ ЭДЦ уменьшается с увеличением степени ненасыщенности кислоты, на полярных — растет. Выявлено уменьшение ЭДЦ с приближением неопределяемой связи к карбоксильной группе [5].

Количественный анализ кислот проводят обычно методом нормировки или внутреннего стандарта. В последнем случае в образец перед экстракцией добавляют насыщенную кислоту с нечетным

Таблица 47

Эквивалентные длины цепей жирных кислот

Соединение	SE-30		OV-225		Силар 5 СР		Силар 7 СР	Силар 10 С
					180 °С (II)		170 °С (II)	200 °С (I)
	200 °С (I)							
Изо 16:0	15,64	15,57	15,60	—	15,51	—	15,49	15,52
Изо 18:0	17,64	17,56	17,59	—	17,51	—	17,50	17,53
Антеизо 15:0	14,73	14,72	14,72	—	14,72	—	14,68	14,74
Антеизо 17:0	16,73	16,72	16,73	—	16,73	—	16,70	16,72
18:1 ω9-цис	17,68	18,08	18,24	18,32	18,35	—	18,48	18,62
20:1 ω9-цис	19,65	20,05	20,22	20,25	20,31	—	20,43	20,55
22:1 ω9-цис	21,63	21,99	22,21	22,28	25,25	—	22,44	22,50
18:1 ω9-транс	17,78	18,04	18,21	18,28	—	—	18,35	18,37
20:1 ω9-транс	—	—	—	20,22	—	—	20,34	—
22:1 ω9-транс	21,76	22,05	22,18	22,25	—	—	22,33	22,30
16:1 ω7-цис	15,75	16,10	16,32	16,42	16,43	—	16,55	16,73
18:1 ω7-цис	17,75	18,09	18,31	—	—	—	—	18,70
16:1 ω7-транс	15,79	16,07	16,25	16,32	—	—	16,40	16,52

Примечания. 1. I — насадочные колонки [5]; II — стальные капиллярные колонки [40]. 2. Знак ω показывает положение первой двойной связи при отсчете от метильной группы.

числом атомов С ( $C_{17}$ — $C_{21}$ ). Э. Ван Влеет и Дж. Куинн [288] добавляли также ненасыщенную кислоту 17:1<sup>Δ10</sup>. Обращено внимание на значительные потери полиненасыщенных кислот с большим временем удерживания на стальных капиллярных колонках. При расчете состава смесей кислот учитывались факторы отклика пламенно-ионизационного соединения на индивидуальные соединения, значения иодных чисел анализируемых проб и данные анализа модельных смесей до и после гидрогенизации [40]. Ошибки в определении калибровочных коэффициентов являлись главной причиной 10 %-ного отклонения данных анализа некоторых лабораторий при межлабораторной проверке точности анализа по пятикомпонентным модельным смесям кислот (F. De La Court, N. Van Cassel, J. Van der Valk, 1972 г.). Реальные ошибки при анализе более сложных смесей кислот, выделенных из осадков, несколько выше. Относительное стандартное отклонение результатов определения индивидуальных соединений составило ±16,5 % (D. Schultz, J. Quinn, 1977 г.). Точность анализа кислот из современных мор-

ских осадков при проведении всего комплекса операций оценивается в  $\pm 20-30\%$  [288]. Данные по абсолютным концентрациям кислот являются ненадежными, так как трудно учесть все потери [79].

Геохимия жирных кислот в осадочных породах обсуждалась во многих работах. Большое внимание уделялось сопоставлению состава *n*-алканов и нормальных кислот с целью выявления генети-

Таблица 48

Зависимость ЭДЦ от *n* для некоторых семейств жирных кислот [5]

Структурные особенности	ЭДЦ на разных НФ, 200 °С			
	SE-30	OV-225	Силар CP	Силар 10 С
Изокислоты	$n - 0,36$	$n - 0,43$	$n - 0,40$	$n - 0,47$
Антизакислоты	$n - 0,28$	$n - 0,28$	$n - 0,28$	$n - 0,28$
Моноены <i>n</i> : 1 ω9-цис	$n - 0,34$	$0,99n + 0,24$	$0,995n + 0,32$	$0,975n + 1,05$

ческой связи между ними. По данным разных исследователей корреляция отсутствует, если считать, что *n*-алканы образуются путем простого декарбоксилирования кислот (A. Nissenbaum e. a. [210]; W. Van Hoesen, J. R. Maxwell, M. Calvin, 1968 г.; R. Mathews, X. Igual, K. Jackson, R. Johns, 1972 г.; P. Hatcher, B. R. Simoneit, S. Gerchakov, 1977 г.). Установлено, что кислоты в современных осадках быстро разлагаются бактериями. Концентрация кислот в ОВ современных осадков намного меньше, чем должна быть, исходя из их содержания в организмах. Так, например, кислот в осадках в 10 раз меньше, чем в планктоне (M. Rhead, G. Eglinton, G. Draffan, 1971 г.). Во многих работах выявлено уменьшение концентрации кислот с глубиной осадка. При инкубировании 9,10-<sup>3</sup>H, 1-<sup>14</sup>C-олеиновой кислоты в современный осадок было установлено, что основная часть кислоты быстро разлагается на CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Часть активности (около 3%) переходит в кислоты C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, причем соотношение активностей соответствует исходному соотношению концентраций (M. Rhead, S. Gaskell, G. Eglinton e. a., 1976 г.). Исследователи пришли к выводу, что основная часть алкановых кислот образуется в осадках путем микробного синтеза. Было отмечено (J. J. Boon, J. W. De Leeuw, P. Schenck, 1975 г.), что отношение 16:1/16:0 в диатомеях (1,5-2,3) существенно больше, чем в диатомовом иле осадка (0,14-0,46). Эти результаты согласуются с фактами отсутствия в современных осадках высших жирных кислот с *n* более 20, источником которых являются наземные растения, при наличии большого количества высокомолекулярных *n*-алканов с нечетным числом атомов С в молекуле (E. Van Vleet, J. Quinn, 1975 г.; P. Meyers e. a. [200]).

В аэробной среде жирные кислоты более подвержены разложению, чем *n*-алканы [200]. От воздействия микробов в какой-то степени защищены связанные кислоты, а вновь синтезируемые бактериями кислоты преимущественно содержатся в несвязанной форме [210, 288]. В бактериях отсутствуют полиненасыщенные, а также насыщенные и ненасыщенные кислоты с *n* более 22 [202]. Найдено, что в ОВ современного осадка из бактерий поступает 11—14 % монокарбонновых кислот. Индикаторами микробальной активности могут служить изо- и антеизокислоты (R. Leo, P. Parker, 1966 г.; R. Johnson, G. Calder, 1973 г.; G. J. Perry e. a. [220]; P. A. Meyers e. a. [200]; P. Schultz, J. G. Quinn, 1977 г.; P. W. Brooks e. a. [190]; P. Cranwell, 1976 г.),  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидроксикислоты (J. J. Boon, De Lange, P. Schuyf, 1977 г.; J. N. Cardoso e. a. [86]),  $\alpha\omega$ -дикарбонные кислоты (R. Johns, O. Onder, 1975 г.); 18:1<sup>11</sup>-*цис*-вакценовая кислота (H. Matsuda, T. Koyama, 1977 г.; J. Volkman, R. Johns, 1977 г.; G. J. Perry e. a. [220]), насыщенные кислоты с нечетным числом атомов С [210, 288], циклопропановые кислоты C<sub>17</sub> и  $\nabla$ 19:0 (11,12)<sup>1</sup> (P. W. Brooks e. a. [190]; P. Cranwell, 1973 г.; G. J. Perry e. a. [220]), мононенасыщенные нормальные кислоты с нечетным числом атомов С [79, 220], мононенасыщенные изокислоты [79], мононенасыщенные изокислоты с нечетным числом атомов С с *цис*-конфигурацией [220], трансизомеры мононенасыщенных кислот [202]. Некоторые показатели требуют дополнительного изучения. Так,  $\alpha\omega$ -дискислоты и гидроксикислоты содержатся в морской траве, *цис*-вакценовая кислота присутствует в диатомеях [202].

Характерным признаком зеленых водорослей считается наличие кислоты 16:4<sup>4,7,10,13</sup> [202], высших растений — наличие 7,8-, 9,16- и 10,16-дигидрооксикислоты 16:0, 9, 10, 18-тригидрооксикислоты 18:0 [86]. Концентрация полиненасыщенных кислот пропорциональна вкладу планктона. С увеличением расстояния от устья реки в бухте Наррагансетт (США) содержание полиненасыщенных кислот во взвешенных частицах возрастает (D. Schultz, J. G. Quinn, 1977 г.).

## СПИРТЫ

Исследованию алифатических спиртов в современных и древних осадках положили начало Дж. Север и П. Паркер (J. Sever, P. Parker, 1969 г.). При подготовке пробы к анализу ГХ спирты попадают в нейтральную фракцию, которую отделяют от кислотной фракции экстракцией из щелочного раствора или ЖХ на силикагеле, пропитанном смесью КОН и изопропанола. Из нейтральной фракции спирты выделяют на колонке с силикагелем или алюмогелем, вымывая их хлороформом, или методом ТСХ. Нормальные спирты концентрируют посредством реакции комплексообразования с мочевиной, ненасыщенные спирты и пигменты от-

<sup>1</sup> Знак  $\Delta$  показывает наличие в молекуле кислоты циклопропанового кольца.

деляют на пластинках с силикагелем, пропитанным  $\text{AgNO}_3$ . Стеро-лы удаляют из фракции спиртов осаждением дигитонином.

В работах зарубежных авторов [93, 94, 95, 288] описываются исследования свободных, этерифицированных и связанных спиртов. Связанные спирты извлекают из осадка кислотным или щелочным гидролизом. Изопреноидные спирты фитол и дигидрофитол нахо-дятся в современных морских осадках преимущественно в связан-

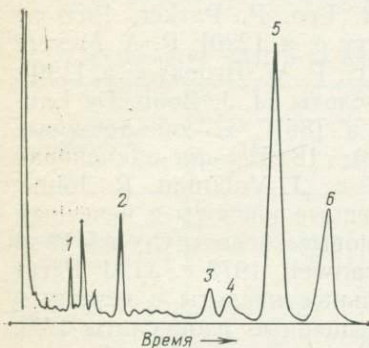


Рис. 64. Хроматограмма ацетатов спиртов современного морского осадка. Колонка  $2 \times 2,2$  мм, 10% ДЭГС на хромосорбе W, (зернение 0,177—0,149 мм), 165 °C, азот, 20 мл/мин [288].

1 — 14 : 0; 2 — 16 : 0; 3 — дигидро-фитол; 4 — 18 : 0; 5 — фитол; 6 — 19 : 0 (внутренний стандарт)

ном виде [288]. Условия анализа спир-тов и хроматограмма приведены на рис. 64. П. Кренуэлл [93] нашел, что только в связанной форме в озерных осадках присутствуют алкан-2-олы  $\text{C}_{16}$ — $\text{C}_{20}$ . Газохроматографический анализ 2S-фенилпропионовоых эфи-ров этих спиртов на колонках  $15 \times \times 0,35$  мм с SE-30 и  $25 \times \times 0,35$  мм с SP-1000 показал наличие лишь 2S-изо-мера. Энантимеры алкан-2-олов раз-деляются сравнительно легко. Так, эталонная рацемическая смесь изомер-ов  $\text{C}_{16}$ -2-ола давала дублет с ЭДЦ 16,80 и 17,03 на SE-30 и 16,08 и 16,39 на SP-1000. П. Кренуэлл идентифици-ровал также методом ГХ-МС изо- и антеизоспирты  $\text{C}_{15}$ — $\text{C}_{22}$  с преоблада-нием гомологов с нечетным  $n$  (рис. 65) и  $17\alpha\text{H}$ ,  $21\beta\text{H}$ - и  $17\beta\text{H}$ ,  $21\beta\text{H}$ -бисгомо-гопанола. Алкан-2-олы, изо- и антеизо-спирты являются метчиками бакте-риального привноса. Нормальные

спирты  $\text{C}_{16}$ — $\text{C}_{22}$  характерны для автохтонного ОВ, высшие нор-мальные спирты, находящиеся преимущественно в свободном со-стоянии, отражают поступление в осадок наземной растительности [94, 95]. Как в том, так и в другом случае преобладают гомологи с четным числом атомов С. Широкую фракцию нормальных спир-тов можно анализировать в условиях программирования темпера-туры до 270—300 °C на набивной колонке  $1,5 \times \times 6$  мм с 1,5% SE-30 на диатомите CQ [95], капиллярной колонке типа SCOT  $29 \times \times 0,5$  мм с SE-30 на хромосорбе [94] и капиллярной колонке типа WCOT  $30 \times \times 0,25$  мм с OV-101 [213]. Предварительно спирты переводят в простые метильные эфиры, ацетаты или триметилси-лильные производные.

### ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фенольные соединения изучались в продуктах окисления лигни-на ОВ современных морских осадков. Образцы пород окисляют нитробензолом в щелочной среде при 180 °C (W. Gardner, D. Men-zel, 1974 г.). Фенолы экстрагируют из подкисленного раствора хлористым метиленом. Методом ГХ (стеклянная колонка  $2,4 \times \times$

×3 мм, 3 % циклогександиметанолсукцината на анакrome SD, 200 °С) определяют *n*-гидроксibenзальдегид, ванилин, сиреневый альдегид. Применяется метод абсолютной калибровки по высотам пиков. Показано, что с удалением от берега концентрация фенолов уменьшается.

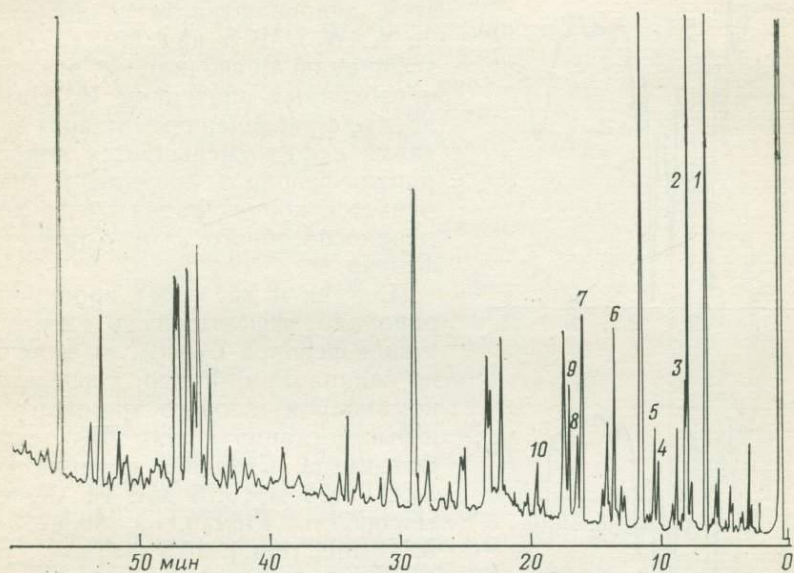


Рис. 65. Хроматограмма метильных производных связанных циклических и алифатических изоспиртов из современного озерного осадка. Стеклоянная колонка 15 м×0,35 мм, SE-30, 120→300 °С, 4 °С/мин, азот [93].

1 — *n*-C<sub>14</sub>; 2 — *i*-C<sub>15</sub>; 3 — *ai*-C<sub>15</sub>; 4 — C<sub>16</sub>-2-ол; 5 — *i*-C<sub>16</sub>; 6 — *ai*-C<sub>17</sub>; 7 — C<sub>18</sub>-2-ол; 8 — *i*-C<sub>18</sub>; 9 — дигидрофитол; 10 — *ai*-C<sub>19</sub>

По мнению Д. Хедгеса и П. Паркера (J. Hedges, P. Parker, 1976 г.), нитробензол дает много побочных продуктов при окислении. Поэтому донные осадки обрабатывают HCl, затем окисляют в 8 %-ном растворе NaOH окисью меди в присутствии Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>××SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O при 170 °С. Фенолы переводят в триметилсилильные производные. На двух колонках (3 м×3 мм, 3 % OV-25 и 30 м××0,25 мм, дексил 300) определяют девять соединений: *n*-гидроксibenзальдегид, ванилин, сиреневый альдегид и соответствующие кетоны (H в альдегидной группе замещен на CH<sub>3</sub>) и кислоты. Идентифицируют соединения по эталонам и масс-спектрам. Чувствительность анализа 1 мкг, воспроизводимость ±8 %. Найдено, что содержание производных ванилина и сиреневого альдегида отражает концентрацию лигнина в осадках и что их концентрация уменьшается с увеличением глубины воды и расстояния от берега. Дж. Хедгес и Дж. Эртел (J. Hedges, J. Ertel, 1982 г.), применив для анализа продуктов окисления лигнина колонку из плавленного кремнезема (25 м×0,25 мм, SE-30, гелий, 100→270 °С, 4 °С/мин),

смогли дополнительно определить *n*-кумаровую и феруловую кислоты. И. В. Гончаров, Б. А. Луговик, В. И. Кулаченко и Г. Б. Немировская в 1979 г. изучали состав фенолов  $C_6$ — $C_9$  в западносибирских нефтях. Из нефтей фенолы выделяли трехкратной экстракцией 10 %-ным водно-спиртовым раствором NaOH и анали-

зировали на колонке  $5 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$  с 15 % дионилфталата на хромосорбе WAW DMCS при  $130^\circ\text{C}$ . Идентификацию проводили по эталонам и табличным значениям  $V_r$ . Найдено, что с увеличением глубины залегания нефти уменьшается концентрация фенола и крезолов и увеличивается концентрация менее реакционноспособного 2, 4, 6-триметилфенола.

П. Уден и др. [233] продемонстрировали эффективность идентификации фенолов  $C_7$ — $C_9$ , выделенных из сланца Грин-Ривер, посредством комбинации газового хроматографа и быстросканирующего ИК-спектрофотометра. Стальная колонка типа SCOT ( $30 \text{ м} \times 0,75 \text{ мм}$ , FFAP, хромосорб R-6470,  $50 \rightarrow 225^\circ\text{C}$ ,  $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ , гелий,  $10,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), позволяющая получать четкое разделение компонентов в количестве 1—50 мкг, подсоединялась к катарометру, а затем к ИК-спектрофотометру. Были получены хорошие ИК-спектры (рис. 66) в области длин волн 2,5—15 мкм со скоростью сканирования 6 с для 0,5 мкг вещества. ИК-спектры 2,4- и 2,6-диметилфенолов заметно отличались друг от друга, в то время как масс-спектры были трудно различимы.

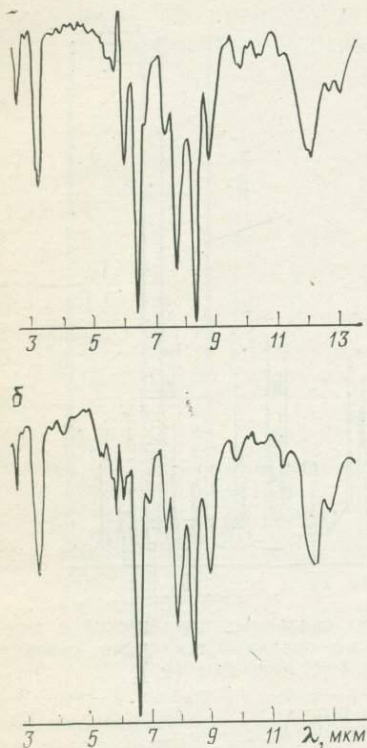


Рис. 66. ИК-спектры 2,4-диметилфенола из сланца Грин-Ривер (а) и эталонный (б). Количество компонента в элюируемых пиках 5—10 мкг [233]

## СЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера в свободном состоянии и в виде сероорганических соединений — меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов, бензтиофенов дибензтиофенов, нафтобензтиофенов и т. д. — постоянно присутствует в нефтях и ОВ. Детальные сведения о составе индивидуальных соединений серы приведены в обзорах В. С. Аксенова, В. Ф. Камьянова (1980 г.) и Г. Д. Гальперина (1976 г.). Выделение и идентификация сероорганических соединений является сложной проблемой. При разделении нефтей методом ГХ на сили-

кагеле или  $Al_2O_3$  сероорганические соединения попадают обычно во фракции ароматических УВ. Тиофены элюируются вместе с моноаренами, бензтиофены — с биаренами, дибензтиофены — с триаренами, нафтобензтиофены — с полиаренами (Н. Castex, J. Roucaché, R. Bonlet, 1974 г.). Предложено окислять сероорганические соединения в сульфоны, отделять их от УВ методом ЖХ на силикагеле, восстанавливать сульфоны алюмогидридом лития и фракционировать концентрат серы посредством ЖХ на  $Al_2O_3$  или селективного растворения твердых комплексов сероорганических соединений с 2, 4, 7-тринитрофлуореном (D. Jewell, R. Ruberto, J. Swansiger, 1975 г.).

Раздельное определение различных семейств сероорганических соединений аренов возможно на масс-спектрометре высокого разрешения. Газовая хроматография с селективным пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) позволяет получить детальную картину распределения индивидуальных соединений. ПФД обладает высокой чувствительностью к сере (4,0 пг/с) и фосфору (1,4 пг/с) [108] и в  $10^3$ — $10^6$  раз менее чувствителен к углероду. Селективность детектора существенно зависит от содержания сероорганических соединений в образце, так как отклик ПФД пропорционален квадрату их концентрации. В некоторых современных ПФД имеются две горелки (рис. 67). Нижнее пламя служит для сжигания соединений, верхнее — для измерения эмиссии. Благодаря этому частично уменьшается эффект «гашения» эмиссии углеводородами. Сигнал ПФД с двумя пламенами уменьшается менее чем на 5% при потоке УВ 5 мкг С в 1 с [113]. Обычно ПФД подключают к колонке параллельно ПИД, чтобы одновременно фиксировать профиль отклика для аренов. Для уменьшения потерь сероорганических соединений в коммуникациях рекомендуется обрабатывать стальной капилляр 1%-ным раствором 2-меркаптобензтиазола или бензтриазола (J. Gramshaw, A. Hussain, 1978 г.). После двукратной обработки чувствительность анализа тиолов возросла в 20 раз.

Микрокулометрический детектор, замеры на котором основаны на окислении кислородом сероорганических соединений при 800 °С и иодометрическом титровании  $SO_2$ , можно применять для их селективного определения. Однако даже с набивными колон-

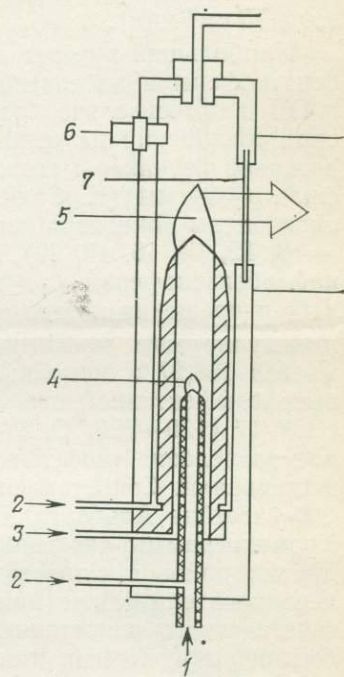


Рис. 67. Двухпламенный ПФД фирмы Варриан [113].

1 — газ-носитель; 2 — воздух; 3 — водород; 4 — окислительное пламя; 5 — восстановительное пламя; 6 — поджиг; 7 — оптический фильтр

ками было зафиксировано уменьшение эффективности разделения на 30 % в основном за счет образования хвостов у хроматографических пиков (Н. Schulz, М. Munir, 1973 г.). С микрокулометром эти авторы идентифицировали в природных газах и нефтях около ста тиолов, сульфидов, тиофенов и тиоциклоалканов с  $t_{\text{кип}}$  менее 186 °С и измерили их индексы удерживания на колонке 10 м×3 мм с апиезоном L (15 мин 50 °С, 50→250 °С, 0,5 °С/мин, азот, 25 см<sup>3</sup>/мин).

Наибольший интерес для органической геохимии представляют бензтиофены и дибензтиофены, присутствующие обычно в нефтях и ОВ в относительно больших количествах. Состав сероорганических соединений на основе тиофена в нефтях и древних породах детально изучался методами масс-спектрометрии и ГЖХ с ПФД, фильтр 394 мм (Н. Castex, J. Roucaché, R. Boulet, 1974 г.). Были определены концентрации семейств  $C_nH_{2n-q}S$  в бензтиофенах ( $q = 10, 12, 14, 16, 18, 20$ ), дибензтиофенах ( $q = 16, 18, 20, 22, 24$ ) и нафтобензтиофенах ( $q = 20, 22, 24, 26$ ). Масс-спектрометр высокого разрешения позволял различать тиофены и арены с близкими молекулярными массами, например алкилбензтиофен  $C_{24}H_{38}S$  с массой 358,27 и моноциклический арен  $C_{26}H_{46}$  с массой 358,36. На высокоэффективной стальной капиллярной колонке 25 м×0,5 мм с OV-17 (120→250 °С, 2 °С/мин, азот, 6 см<sup>3</sup>/мин) получено детальное разделение тиофенов. Индивидуальные соединения не идентифицировали. Сопоставлен состав четырех нефтей и двух образцов ОВ бассейна Альберта. Две нефти были отнесены к одному типу. Хроматограммы тиофеновой серы остальных образцов нефтей из других районов существенно различались между собой. Многие исследователи также применяли метод «отпечатков пальцев» для генетического сопоставления нефтей и ОВ по сероорганическим соединениям. Нефти, имеющие однотипное распределение изопреноидов и полициклических нафтеннов, обладают сходными хроматограммами тиофеновой серы (Р. Uden, 1976 г.; J. Albaiges, 1977 г.; G. Deroo [100]; G. Deroo e. a. [278]; D. A. Ferguson, A. L. Luke [113]). По Ж. Деро (1976 г.) состав бенз- и дибензтиофенов более информативен, чем состав насыщенных УВ при корреляции нефтей и нефтематеринских пород, претерпевших существенные катагенетические превращения (рис. 68).

По величине отношения бензтиофены/дибензтиофены можно различать «зрелые» (<0,5), гипергенно измененные (0,5—1) и «незрелые» (>1) нефти. Для «незрелых» нефтей характерны также повышенные значения отношения нетиофеновых соединений серы к тиофеновым. С увеличением возраста и глубины залегания нефти тиолы и сульфиды, первоначально образовавшиеся в нефти за счет взаимодействия ее с S, H<sub>2</sub>S и HS<sup>-</sup>, частично удаляются, а тиофеновые соединения, и в первую очередь как наиболее устойчивые дибензтиофены, накапливаются. В ароматические соединения серы переходит также часть тиацикланов. Микробиальное воздействие увеличивает количество общей серы за счет поступления алкиларилсульфидов и тиоинданов.

Ж. Селвес (J. Selves) в 1980 г. применил хромато-масс-фрагментографию (ион  $\text{CH}_5^+$ ) и ГХ с ПФД для количественного определения сероорганических соединений в нефтях и бензинах и идентифицировал некоторые бензтиофены. Условия анализа ГХ — стеклянная колонка  $25 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$  с SE-30,  $50 \rightarrow 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Сочетание ГХ-МС и ГХ с ПФД позволило К. Уайту и М. Ли (1980 г.)

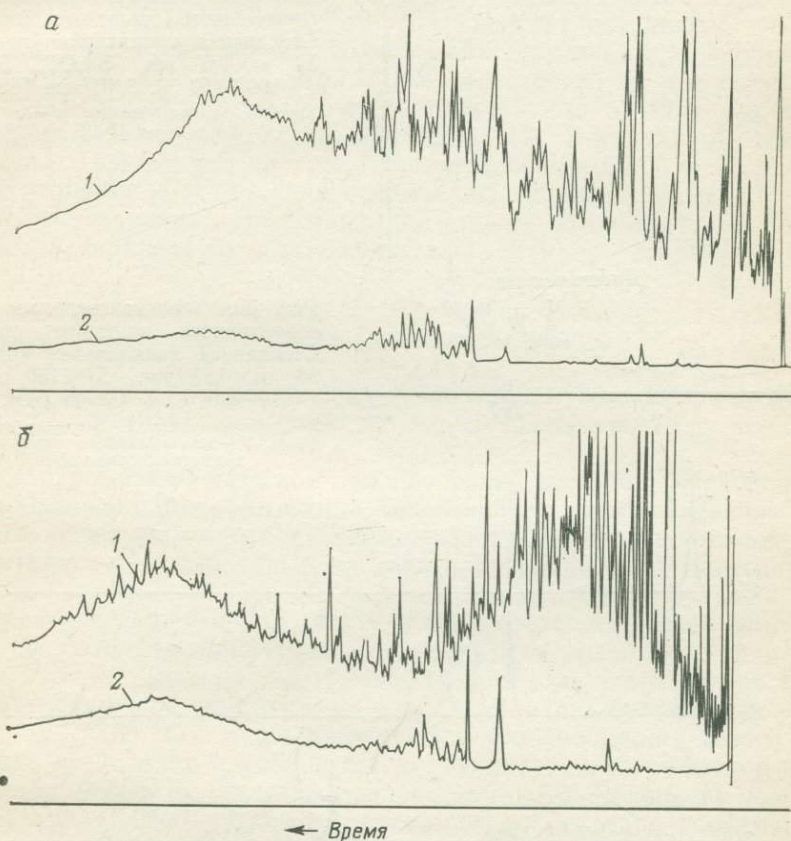


Рис. 68. Хроматограммы нефтей (а) и экстракта ОВ нефтематеринских пород (б). Суон-Хиллс (Альберта), нижний фран [100].

Хроматограммы сняты: 1 — с ПИД, 2 — с ПФД

надежно идентифицировать в ароматической фракции бензольного экстракта угля  $\text{C}_2$ - и  $\text{C}_3$ -бензтиофены, дибензтиофен,  $\text{C}_1$ -дибензтиофены, элементарную серу и фенантро(4,5-*bcd*)тиофен. Газохроматографическое разделение проводилось на стеклянных капиллярных колонках с SE-52 с программированием температуры до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При изучении сероорганических соединений в современных морских осадках их суммарное содержание ( $4\text{--}60 \text{ мкг}$  на  $1 \text{ г } \text{C}_{\text{орг}}$ ) и количество дибензтиофена ( $0,4\text{--}2,0 \text{ мкг}$  на  $1 \text{ г } \text{C}_{\text{орг}}$ ) определяли

на колонке типа SCOT с ПФД с чувствительностью 1 нг (рис. 69) [68]. Подготовка пробы сводилась к удалению элементарной серы из хлористометиленового экстракта. Отдельные образцы анализировали на хромато-масс-спектрометре. Фрагментограммы зафик-

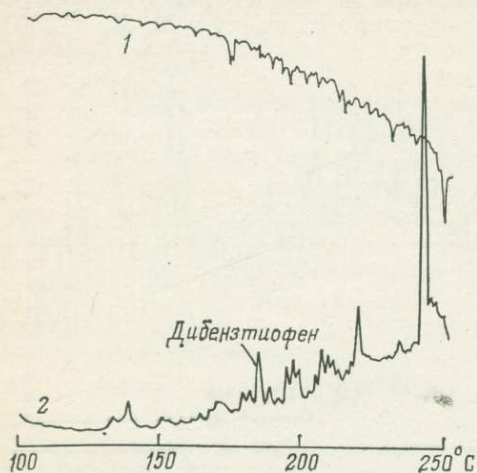
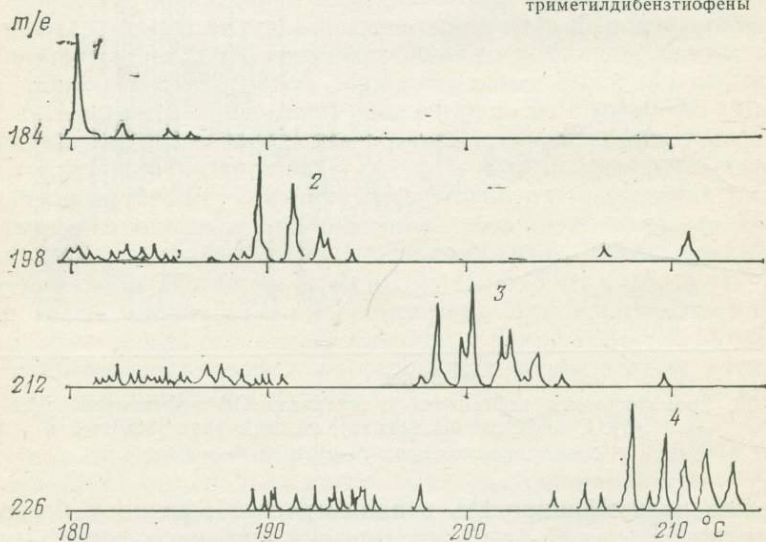


Рис. 69. Типичные хроматограммы ОВ, экстрагированного из современного морского осадка. Стеклянная капиллярная колонка 30 м×0,5 мм, SCOT, SE-30, 100→250 °С, 8 °С/мин [68].

Хроматограммы сняты: 1 — с ПИД, 2 — с ПФД

Рис. 70. Фрагментограммы ОВ современного морского осадка. Стеклянная капиллярная колонка 30 м×0,25 мм, SP-2100, 60→280 °С, 4 °С/мин [68].

1 — дибензтиофен; 2 — метилдибензтиофены; 3 — диметилдибензтиофены; 4 — триметилдибензтиофены



сировали многочисленные алкилпроизводные дибензтиофена (рис. 70). По мнению авторов методики, соединения серы попадают в осадки с частицами сажи, образующимися при лесных пожарах. Не была установлена связь состава и количества сероорганических соединений с промышленными загрязнениями, тогда как изменения содержания аренов и алканов подчинялись обычным закономерностям, обусловленным деятельностью человека. Инте-

ресно, что в промышленной саже методом ГХ-МС (стеклянная колонка 19 м×0,26 мм с SE-52, 70→250 °С, 2 °С/мин) было обнаружено семь неалкилированных соединений: дибензтиофен, бенз(*a*)-добензтиофен, бенз(*def*)добензтиофен, бенз(*def*)нафтобензтиофен и др. (М. Lee, R. Hites, 1976 г.).

Детальные исследования методами хромато-масс-спектрометрии и ГХ с ПИД и ПФД гетероциклических соединений, содержащих серу, и соединений, содержащих серу и азот, в продуктах переработки каменного угля были выполнены на капиллярных колонках SCOT длиной 35—50 м с OV-17 или SP-2250 при программировании температуры до 285 °С (Р. Burchill, А. Herod, 1982 г.). Полная или частичная идентификация 69 S- и 16 NS-гетероциклических соединений проводилась по масс-спектрам и числам удерживания. За стандарты принимали нафталин(0) и бенз(*ghi*)перилен(10) или 3,6-дитиаоктан(0) и ди-*n*-октилсульфид(10).

### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Азотсодержащие соединения присутствуют в нефтях в небольших количествах, выделение их концентратов является трудной задачей.

Газохроматографическое определение веществ, содержащих азот, основано на применении селективного детектирования. Существует четыре типа селективных к азоту детекторов: микрокулонометрический, основанный на электропроводности, хемолуминесцентный и термоионный. Первые два детектора реагируют на аммиак, образующийся при гидрогенолизе азотсодержащих соединений. В хемолуминесцентном детекторе азот преобразуется в метастабильный диоксид азота, который вызывает фотоэмиссию. При определении алкилпиридинов C<sub>6</sub>—C<sub>9</sub> и хинолина во фракции нефти с  $t_{кип} < 180$  °С с детектором по электропроводности азотсодержащие соединения предварительно концентрировали (фактор обогащения 2800) на колонке с катионитом (R. Rosset, M. Caude, J. Escalie, C. Bollet, 1978 г.). Получили восемь неполностью разделенных пиков (колонка 1,5 м×3 мм, 5 % сквалана на хромосорбе W, 110 °С). Термоионный детектор чувствителен к галогенам, фосфору и азоту. Чувствительность к этим элементам сильно зависит от применения различных солей щелочных металлов, конструктивных особенностей детектора и условий детектирования. Термоионный детектор с повышенной чувствительностью к азоту и фосфору называют азотнофосфорным детектором (АФД). АФД фирмы «Вариан» (США) имеет предел детектирования для азота 10<sup>-13</sup> г/с, для фосфора 5·10<sup>-14</sup> г/с. Отношение откликов АФД на единицу массы азота и углерода (гN/гC) равно 50 000.

Д. Альбертом (D. Albert) в 1978 г. был исследован стандартный АФД с целью использования его для анализа нефтей. Источник ионов щелочных металлов — силикат рубидия — нагревался электрическим током, что обеспечивало высокую стабильность тер-

моионной эмиссии. Чувствительность АФД к 2, 4, 6-триметилпирдину была в 9 раз выше чувствительности ПИД. АФД в 8000—11 000 раз чувствительнее к азоту, чем к углероду. Параметр  $gN/gS$ , рассчитанный по 2, 4, 6-триметилпирдину и бензтиофену, оказался равным 2100.

Высокая чувствительность АФД к фосфорорганическим соединениям ( $0,1 \text{ млн}^{-1}$ ) не мешала определению азотсодержащих ве-

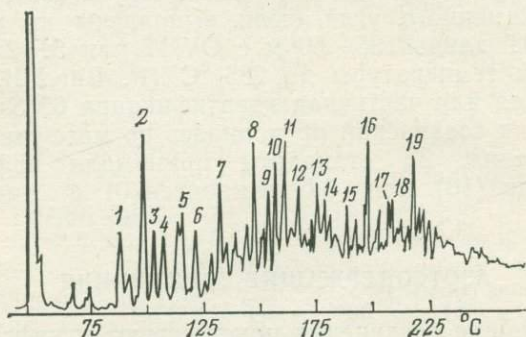


Рис. 71. Хроматограмма органических оснований сланцевого масла. Стальная колонка  $30 \text{ м} \times 0,75 \text{ мм}$ , SCOT, FFAP на хромосорбе R 6470-1,  $50 \rightarrow 225 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ , гелий,  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  [233].

1 — 2,4,6-триметилпирдин; 2 — 2,4-диметил-6-этилпирдин; 3 — диэтилметилпирдин; 4 — триэтилпирдин; 5—7 —  $\text{C}_7$ -пиридины; 8 —  $\text{C}_8$ -пиридин; 9—14 —  $>\text{C}_8$ -пиридины; 15 — диметилхинолин; 16 — триметилхинолин; 17 —  $\text{C}_4$ -хинолин; 18, 19 —  $>\text{C}_4$ -хинолины

ществ, так как соединения фосфора в нефти практически отсутствуют.

Д. Альберт отмечает, что полярные азотсодержащие вещества адсорбируются на стенках стальных колонок. Поэтому чувствительность анализа на стеклянных набивных колонках в несколько раз выше, чем на стальных. Было проведено сравнение с помощью ПИД и АФД состава пролитых и исходных нефтей по методу «отпечатков пальцев» [116]. Азотсодержащие соединения экстрагировали из нефти водно-метанольным раствором. Выделенную фракцию анализировали на стеклянной колонке типа SCOT ( $36 \text{ м} \times 0,5 \text{ мм}$  с SE-30,  $75 \rightarrow 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $8 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ , гелий,  $4 \text{ мл/мин}$ , N 35 000). Авторы методики считают, что ГХ с АФД должна дополняться другими методами, так как отмечено появление ложных пиков из-за загрязнений в контейнерах, захвата нефтью биологических веществ, выделений из мембраны и т. д. Применение селективных к азоту детекторов снижает требования к подготовке пробы. Идентификация индивидуальных соединений остается затруднительной. Обычно расшифровывают только первые члены семейства пиридина. Наиболее информативными параметрами являются масс-спектры. На рис. 71 приведена хроматограмма концентрата гетероциклических азотистых оснований, выделенных из сланцевого масла экстракцией 10 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и очищенных на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [233]. Как видно из хроматограммы, многие ком-

поненты разделяются неполностью, имеется фон (горб) вообще неразделенных соединений. По масс-спектрам определяют величину, а иногда и состав алкильных заместителей. На примере гетероциклических азотных соединений авторы показали возможности идентификации по ИК-спектрам. Техника работы была рассмотрена в разделе «Фенольные соединения».

И. Шмиттер и др. [160] изучали состав трициклических азааренов в нефти методом ЖХ с обращенными фазами, ГХ-МС и ГХ. Использовали стеклянную колонку 25 м×0,3 мм, с SE-52 ( $d_f$  0,15 мкм, 65→200 °С, 2 °С/мин). В концентрате ди- и триароматических азааренов идентифицированы 2,4- и 2,3-диметилхинолины, 2-метилбензо(*h*)хинолин, 2,4- и 2,3-диметилбензо(*h*)хинолины, 2, 4, 6- и 2, 3, 4-триметилбензо(*h*)хинолины. Кроме того, по масс-спектрам удалось установить присутствие еще шести С<sub>3</sub>-алкилбензо(*h*)хинолинов. Во всех изученных пяти нефтях полиметилбензо(*h*)хинолины были главными соединениями.

По мнению М. Новотны и др. [211] целесообразно использовать высокую селективность суперокса ТМ-4 для определения методом хромато-масс-спектрометрии азотсодержащих гетероциклических соединений с 1—4 кольцами. Условия опыта: стеклянная колонка, предварительно обработанная соляной кислотой 15 м×0,25 мм, 80→240 °С, 1 °С/мин. Определили молекулярную массу, общую структуру и количество атомов углерода в алкильных группах в 86 соединениях.

Сложная система выделения из нефти и очистки фракции карбазолов была применена для получения информации о составе индивидуальных соединений (М. Dorbon, J. Schmitter, P. Argino e. a., 1982 г.). На конечной стадии анализа методом ГХ (стеклянная колонка 40 м×0,3 мм, OV-73, 120→290 °С, 2 °С/мин) с термоионным детектором и ПИД идентифицированы бензо(*a*)карбазол и бензо(*c*)карбазол.

## КЕРОГЕН, АСФАЛЬТЕНЫ, СМОЛЫ

Высокомолекулярные нелетучие соединения нефтей и ОВ могут быть охарактеризованы методом ГХ косвенным путем — анализом продуктов окислительного или термического разложения этих соединений.

Кероген, являющийся нерастворимой частью осадочного ОВ, составляет примерно 90 % органических соединений, входящих в состав ОВ. Структура керогена по продуктам его разложения изучалась многими исследователями. Кероген подвергали окислительному разложению озоном, щелочным раствором перманганата калия, нитробензолом или восстановительной деструкции с помощью иодистоводородной кислоты, гидрида лития и алюминия.

Широкое развитие как способ разложения получил пиролиз. Основное преимущество пиролизной ГХ заключается в экспрессности и использовании микронавесок, в возможности объединить в одном приборе процесс термической деструкции и анализ обра-

зующихся соединений. Достоинства и недостатки различных систем пиролизной ГХ рассмотрены В. Г. Березкиным в монографии, опубликованной в 1980 г.

Пиролитические ячейки по способу нагрева подразделяются на два типа. В ячейках первого типа применяют внешний обогрев посредством трубчатой печи. Образец помещают на инертную подложку. В ячейках второго типа вещество, которое подвергается пиролизу, непосредственно контактирует с нагреваемой проволокой или лентой. Пиролизеры обоих типов работают в динамическом режиме. Газ-носитель непрерывно продувается через ячейку и поступает либо в ловушку, либо в хроматографическую колонку. Обычно перед пиролизом пробу нагревают 0,5—5 мин при температуре 250—280 °С для удаления летучих сорбированных соединений. В пиролизерах печного типа разложению подвергают сравнительно большие количества вещества. Температуру пиролизера поддерживают постоянной или повышают со скоростью 10—50 °С/мин. Образующиеся продукты иногда направляют прямо в детектор, определяя динамику разложения. С помощью промежуточной ловушки, температуру которой увеличивают ступенчатым образом, дифференцируют продукты пиролиза по температуре кипения [155]. Температура, при которой начинается интенсивный пиролиз керогена, составляет по данным разных авторов: 400 °С (G. Claypool, P. Reed, 1976 г.), 480 °С (K. Barker, 1976 г.), 600 °С (J. Leventhal, 1976 г.). Для получения достаточно большого количества пиролизата пиролиз проводят длительное время. Так, для нагревания 500 мг асфальтенов до полного прекращения выделения летучих продуктов потребовалось при 350 °С 8 ч, при 500 °С 1 ч, при 800 °С 10 мин (R. Ritchie, R. Roche, W. Steedman, 1979 г.). Продукты пиролиза концентрируют в охлаждаемой ловушке, фракционируют ЖХ и обработкой карбамидом и анализируют на газовом хроматографе. Обычная пиролизная хроматография предусматривает ввод пиролизата в газовый хроматограф быстрым нагреванием ловушки до 300 °С или концентрирование продуктов пиролиза непосредственно в хроматографической колонке с последующим анализом при программировании температуры. Эффективность разделения низкокипящих соединений определяется температурой ловушки. Анализ газообразных компонентов проводят с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Для веществ с большей молекулярной массой достаточно температура 25—50 °С. Пиролизеры с быстро нагреваемой платиновой проволокой обычно применяют для кратковременного пиролиза. Нежелательные каталитические реакции на поверхности филамента можно избежать помещением кварцевой лодочки в платиновую спираль (R. Ritchie, R. Roche, W. Steedman, 1978 г.; J. Leventhal, 1976 г.). Заданная температура в области 450—1000 °С достигается через 2 с и поддерживается в течение 10—20 с. Навеска составляет 0,5—15 мг. Микрореакторы печного типа можно сочетать с капиллярными колонками [179]. На входе в колонку необходим делитель потока, который обеспечит большую скорость газа-носителя через пироли-

зер (Y. Sugimura, S. Tsuge, 1978 г.). Для устранения фракционирования пробы целесообразно перед делителем потока поместить короткую форколону, а все коммуникации между пиролизером и колонкой поддерживать при температуре 250 °С.

Существенные преимущества при выполнении автоматизированных анализов имеют пиролизеры по точке Кюри с филаментами из ферромагнитных материалов. Температура филамента определяется его составом. Так, сплав кобальта и никеля (60:40) имеет точку Кюри 610 °С, чистое железо 770 °С. Воспроизводимость состава пиролизата достигается постоянной скоростью нагревания филамента, стабильностью температуры и времени пиролиза, заменой кварцевой трубки и филамента после каждого опыта. Так как кратковременному пиролизу подвергается тонкий слой образца и продукты пиролиза быстро уносятся из зоны реакции потоком газа-носителя, то вторичные реакции в системе сведены к минимуму.

Удачная конструкция пиролизера была предложена и усовершенствована Х. Мейзелеаром и др. (H. Meuzelaar, P. Veld, 1972 г.; H. Meuzelaar, H. Ficke, H. den Harink, 1975 г.) (рис. 72). Проволока из ферромагнитного материала 1 ( $d$  0,5 мм) вставлена в трубку из стекла «Пирекс» с верхним внутренним диаметром 0,6 мм и нижним диаметром 1,2 мм. Нижний конец трубки с помощью пружины плотно прижимается к шайбе 11, изготовленной из стекла и тефлона, и обеспечивает герметичность соединения. Объем реактора 40 мкл. Для защиты капиллярной колонки 7 от частиц и смолистых продуктов рекомендуется помещать перед входом в колонку слой (1—2 мм) кварцевой ваты 8 и менять его после 100 анализов. Филаменты предварительно очищают при 550 °С в токе водорода, насыщенного водяным паром, и используют только 1 раз. Реакционную трубку после пиролиза отмывают в кипящих концентрированных кислотах, сушат в вакууме и используют повторно. Замена филамента и трубки проводится автоматически. Система позволяет без наблюдения проанализировать 24 пробы. Нерастворимый материал измельчают и получают суспензию в сероуглероде с помощью ультразвука. Суспензию (5—10 мкл), содержащую 30 мкг образца, равномерно распределяют по поверхности филамента вращением его в горизонтальном поло-

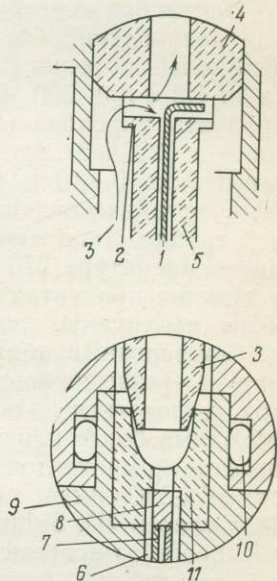


Рис. 72. Детали конструкции пиролитической ячейки.

1 — ферромагнитная проволока; 2 — фланец реакционной трубки; 3 — вход газа-носителя; 4 — поршень с пружиной; 5 — реакционная трубка из стекла «Пирекс»; 6 — тефлоновая трубка; 7 — капиллярная колонка; 8 — пробка из кварцевой ваты; 9 — съемное основание реактора; 10 — кольцо из витона; 11 — деталь из смеси стекла и тефлона

жени. Пиролиз образцов проводят при 610 и 770 °С в течение 1 и 0,2 с. Постоянная температура достигается через 0,08—0,10 с. Соединение реактора с колонкой типа SCOT (32 м×0,5 мм, 5 % ПЭГ-20М,  $v$  4 мл/мин) поддерживали при 175 °С. Показано, что для пиролизата клеток бактерий отклонение высот большинства пиков от средних значений составило  $\pm 4$  %.

Описанная конструкция пиролизера с успехом была применена для дозирования без деления потока веществ  $t_{\text{кип}} > 275$  °С в капиллярные колонки [99]. Проба полностью испарялась с филамента за 0,2 с при 300 °С. С ячейкой сходной конструкции изучались продукты пиролиза (при 610 °С) керогенов из ОБ глубоководных осадков [232]. За время пиролиза 10 с из навески в 100 мкг образовывалось 5—10 % (от массы пробы) летучих продуктов, а 40—50 % органических соединений осаждалось на стенках реакционной трубки. Зона между пиролизером и колонкой поддерживалась при температуре 275 °С. Как видно из хроматограммы (рис. 73), в летучих продуктах обнаружены *n*-алканы вплоть до *n*-C<sub>30</sub>, *n*-алкены, изоалканы, изоалкены, алкилбензолы, фенолы и т. д.

Приведенный пример показывает, что пиролитическая ГХ оперирует чрезвычайно сложной смесью органических соединений. Метод «отпечатков пальцев» мало пригоден для целей геохимии. Необходимо более или менее полная идентификация или хотя бы отнесение компонентов к определенным классам и семействам. Метод ГХ-МС имеет наибольшие возможности. Так, например, Д. Скларев (D. Sklarev) в 1979 г. обнаружил в продуктах пиролиза керогенов современных и древних осадков 102 соединения: УВ, спирты, кетоны, фенолы, нитрилы, производные фурана, тиофена, хинолина, пиридина и т. д. На основе масс-фрагментограмм продуктов пиролиза с *m/e* 91 и 105 (алкилбензолы) и 141 (алкилнафталины) было выявлено уменьшенное относительное содержание этих соединений в альгинитах по сравнению со споринитами и витринитами [179]. Привлекаются для идентификации также методы реакционной ГХ и селективного детектирования. Универсальная установка для термического анализа образцов, газохроматографического разделения и идентификации продуктов пиролиза позволяет проводить нагрев образцов в самых различных режимах, анализировать продукты испарения или пиролиза на трех хроматографах, осуществлять каталитический пиролиз или термический крекинг разделенных компонентов с целью определения функциональных групп и элементного состава, измерять молекулярную массу с помощью плотномера и снимать ИК-спектры паров веществ [286]. Важной составной частью установки является система из десяти ловушек и четырех колонок для многократного фракционирования веществ и перевода их из одного аналитического прибора в другой.

Пиролитическая ГХ достигла заметных успехов в геохимической интерпретации состава продуктов пиролиза для решения ряда практических задач. Морские керогены можно отличить от наземных по увеличенному содержанию алифатических УВ и уменьшен-

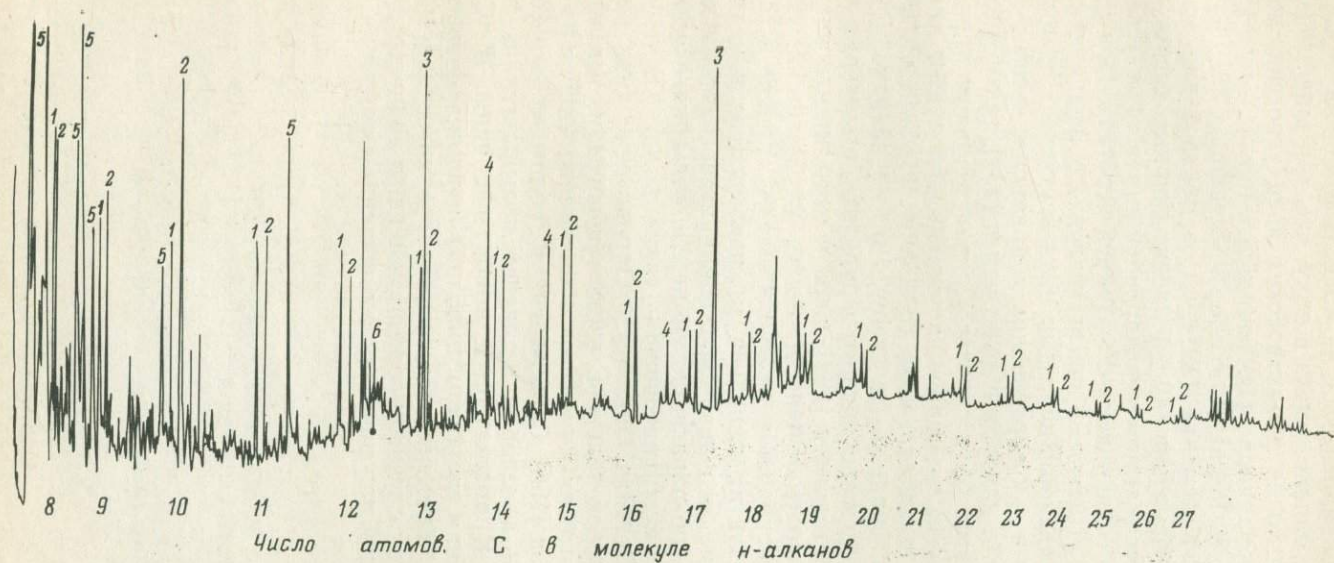


Рис. 73. Продукты пиролиза донного морского осадка из впадины Кориако-Тренч, Южная Америка. Стекло-  
 ная колонка, 70 м×0,25 мм, SP-2100, 30 °С 5 мин, 30→270 °С, 2 °С/мин, гелий, 1,5 см<sup>3</sup>/мин [232].

1 — n-алк-1-ены; 2 — n-алканы; 3 — изопреноидные алкены; 4 — изопреноидные алканы; 5 — алкилбензолы; 6 — алкилфенолы

ному количеству аренов и фенолов [178, 232]. Отмечены пониженные содержания алкилбензолов и алкилнафталинов в альгинитах [179]. Следует, однако, иметь в виду, что при пиролизе арены образуются не только из ароматических ядер керогена, но и из изоалканов и циклоалканов (D. Young, S. Shih, T. Yen, 1974 г.; D. Sklarev, 1979 г.; R. Ritchi, R. Roche, W. Steedman, 1979 г.).

По мнению И. Клесмента (1974 г.), в образование керогена кукурерита ощутимый вклад (40 %) вносят жирные кислоты. При вхождении в кероген кислоты декарбоксилируются и углерод — углеродной связью соединяются с матрицей керогена. При пиролизе разрыв первой углеродной связи кислотного фрагмента ведет к образованию *n*-алканов с нечетным числом атомов С в молекуле, разрыв второй связи — к образованию *n*-алканов с четным *n*. Первоисточниками как *n*-алканов с нечетным *n* [232], так и *n*-алканов с четным *n* [46] могут быть спирты. Первоисточником пристена-1, обнаруженного в качестве одного из основных продуктов пиролиза многих керогенов является фитол (S. Larter, H. Solli, A. Douglas e. a., 1978 г.; F. De Lange, J. De Leeuw, 1979 г.). Однако механизм образования связи изопреноидного фрагмента с макромолекулой керогена еще не установлен [232]. Сера в асфальтенах находится в тиофеновой форме (R. Ritchi, R. Roche, W. Steedman, 1979 г.).

На основе соотношения содержаний легких, средних и тяжелых соединений в продуктах пиролиза микрокомпонентов угля было сделано заключение, что керогены «споринитового» типа должны производить тяжелую парафинистую нефть, «альгинитового» — более легкую нефть, «витринитового» — газ и легкие УВ (S. Larter, V. Horsfield, A. Douglas, 1977 г.). Определение типа керогена должно производиться только с чистым керогеном, так как присутствие неорганических минералов существенно влияет на состав продуктов пиролиза [155]. С увеличением геологического возраста керогенов выход *n*-алканов и *n*-алкенов повышается, а фенолов снижается [232]. К аналогичным выводам пришел Д. Скларев в 1979 г., сравнивая продукты пиролиза керогена современного осадка и осадка, претерпевшего иммитированный диагенез при 225 °С. В последнем случае пиролизат содержал значительно меньше гетеросоединений при повышенном значении отношения *n*-алканы/изоалканы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арефьев О. А., Макушина В. М., Петров Ал. А.* Асфальтены — «показатели» геохимической истории нефти. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1980, № 4, с. 124—130.
2. *Биологическая деградация нефти/О. А. Арефьев, М. Н. Забродина, И. К. Норенкова и др.* — Изв. АН СССР, сер. геол., 1978, № 9, с. 134—139.
3. *Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В.* Хроматографический анализ на колонках с жидкокристаллическими неподвижными фазами. — Нефтехимия, 1971, № 1, с. 141—149.
4. *Газохроматографическая система чисел удерживания бициклических аренов/А. Ф. Шляхов, Р. И. Корешкова, Е. Ю. Горюнов и др.* — Заводская лаборатория, 1980, № 8, с. 695—697.
5. *Головня Р. В., Уралец В. П., Кузьменко Т. Е.* Газохроматографическая идентификация компонентов сложных смесей высших жирных кислот. — Ж. аналит. химии, 1977, № 2, с. 340—346.
6. *Закупра В. А., Колосова Э. В.* Анализ состава высокомолекулярных парафинов методом газо-жидкостной хроматографии. — Химия и технология топлив и масел, 1974, № 4, с. 54—58.
7. *Ивлев А. А., Шляхов А. Ф., Лунский М. Е.* Некоторые данные по изотопному составу углерода нормальных и изопреноидных алканов нефтей. — Геохимия, 1978, № 4, с. 623—625.
8. *Изготовление и исследование кварцевых капиллярных колонок для газовой хроматографии/В. Г. Березкин, А. А. Королев, М. Н. Буданцева и др.* — Ж. аналит. химии, 1982, № 5, с. 890—892.
9. *Изопреноидные углеводороды в органическом веществе осадочных пород/К. Ф. Родионова, С. П. Максимов, А. Ф. Шляхов и др.* — Геология нефти и газа, 1971, № 8, с. 35—40.
10. *Король А. Н., Лысок Л. С.* Хроматографические методы определения полиароматических углеводородов в окружающей среде. — Ж. аналит. химии, 1979, № 3, с. 577—590.
11. *Лунский М. Х., Шляхов А. Ф.* Эффективность улавливания фракций в микропрепаративной газовой хроматографии. — Заводская лаборатория, 1976, № 9, с. 1044—1049.
12. *Максимов С. П., Сафонова Г. И.* Изопреноидные углеводороды — дополнительный критерий в определении генетического типа нефтей. — Геология нефти и газа, 1971, № 10, с. 38—41.
13. *Мехтиев С. Д., Кудинов А. А., Индюков Н. М.* Исследование состава продуктов алкилирования дифенила метиловым спиртом. — Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1971, № 7, с. 41—42.
14. *Нефтяные моноароматические углеводороды стероидного типа/В. Г. Зубенко, С. Д. Пустильникова, Н. Н. Абрютина, Ал. А. Петров.* — Нефтехимия, 1980, № 4, с. 490—497.
15. *Нефтяные стераны и тритерпаны/Ал. А. Петров, С. Д. Пустильникова, Н. Н. Абрютина, Г. Р. Каграманова.* — Нефтехимия, 1976, № 3, с. 411—427.
16. *Новые реликтовые алканы нефтей/В. М. Макушина, О. А. Арефьев, М. Н. Забродина, Ал. А. Петров.* — Нефтехимия, 1978, № 6, с. 847—854.
17. *Нормальные и изопреноидные углеводороды в современных океанических и морских осадках/М. С. Телкова, К. Ф. Родионова, А. Ф. Шляхов, Т. Н. Дюжикова.* — Геохимия, 1976, № 7, с. 1084—1091.
18. *О возможности групповой идентификации углеводородов методом газовой хроматографии по температурным коэффициентам индексов удерживания/А. Ф. Шляхов, Б. И. Анваер, О. В. Золотарева и др.* — Ж. аналит. химии, 1975, № 4, с. 788—792.
19. *Петров Ал. А.* Химия алканов. М., Наука, 1974.
20. *Пустильникова С. Д., Абрютина Н. Н., Петров Ал. А.* Стераны и тритерпаны нефтей. — Нефтехимия, 1975, № 2, с. 183—189.

21. *Равновесный состав и свойства эпимерных холестанов*/ С. Д. Пустильникова, Н. Н. Абрютин, Г. П. Каюкова, Ал. А. Петров. — Нефтехимия, 1980, № 1, с. 26—33.
22. *Равновесный состав и свойства эпимеров перегруппированного холестана*/ Г. П. Каюкова, С. Д. Пустильникова, Н. Н. Абрютин и др. — Нефтехимия, 1980, № 2, с. 183—193.
23. *Распределение алканов нормального строения и изопреноидов в карбонатных нефтепроизводящих толщах*/ А. Ф. Шляхов, Н. И. Чувиляева, Ю. А. Яковец, Л. А. Сивоконь. — Геология нефти и газа, 1980, № 7, с. 28—32.
24. *Родионова К. Ф., Шляхов А. Ф., Телкова М. С.* Распределение нормальных и изопреноидных алканов в современных осадках Персидского залива. — В кн.: Преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов, 1975, с. 192—196.
25. *Салуте С., Клеммент И., Кивиряхк С.* Анализ сложных смесей ароматических углеводородов хроматографическими методами. — Изв. АН ЭССР, 1979, № 1, с. 7—14.
26. *Совершенствование методики газохроматографического анализа нефтей и интерпретации экспериментальных данных*/ Л. Ф. Степина, В. П. Анкудинова, М. А. Галишев и др. — В кн.: Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод, 1980, с. 120—144.
27. *Тригетраны бакинской нефти*/ Б. И. Ушакова, В. Г. Заикин, И. С. Генех и др. — Нефтехимия, 1975, № 5, с. 635—640.
28. *Углеводороды ряда гопана в нефтях*/ С. Д. Пустильникова, Н. Н. Абрютин, Г. Р. Кограманова, Ал. А. Петров. — Геохимия, 1976, № 3, с. 460—468.
29. *Уров К. Э., Клеммент И. Р.* Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества докембрийских и нижнепалеозойских сланцев. — Геохимия, 1979, № 11, с. 1679—1685.
30. *Химические типы нефтей и превращение нефтей в природе*/ М. Н. Забродина, О. А. Арефьев, В. М. Макушина, Ал. А. Петров. — Нефтехимия, 1978, № 2, с. 280—290.
31. *Шляхов А. Ф., Волкова Л. Г.* Стереохимия изопреноидных алканов и возможные пути их образования. — Геохимия, 1977, № 9, с. 1418—1423.
32. *Шляхов А. Ф., Лунский М. Х.* Выделение нормальных и изопреноидных алканов из нефти методом микропрепаративной газовой хроматографии. — В кн.: Совершенствование методов анализа и интерпретации информации в области органической геохимии, 1976, с. 28—36.
33. *Шляхов А. Ф., Новикова Н. В., Корешкова Р. И.* Анализ нефтяной фракции бициклических ароматических углеводородов методом капиллярной газовой хроматографии. — Заводская лаборатория, 1979, № 2, с. 103—107.
34. *Шляхов А. Ф., Соколов А. В.* Применение методов жидкостной хроматографии без элюента для определения метано-нафтенных углеводородов в разбавленных растворах органических соединений. — Химия и технология топлив и масел, 1976, № 8, с. 51—54.
35. *Якубсон З. В., Тихомиров В. И., Чахмахчев В. А.* О генетической связи нефтей с органическим веществом палеозойских отложений Пермского Приуралья. — Геология нефти и газа, 1980, № 7, с. 32—38.
36. *Якубсон З. В., Тихомиров В. И., Чахмахчев В. А.* Признаки гипергенеза в нефтях Западно-Тэбукского месторождения. — Геология нефти и газа, 1980, № 2, с. 47—52.
37. *Abraham M. H., Marks R. E.* Gas liquid chromatography of some condensed ring aromatic hydrocarbons on lightly loaded columns. — J. Chromatogr., 1964, vol. 13, p. 344—349.
38. *Ackman R. G.* Problems in introducing new chromatographic techniques for lipid analyses. — Chem. and Ind., 1981, N 20, p. 715—722.
39. *Ackman R. G., Cox R. E., Eglinton G.* Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds. I. Gas Chromatographic analysis of stereoisomers of standard acyclic isoprenoid acids. — J. Chromatogr. Sci., 1972, vol. 10, p. 392—401.
40. *Ackman R. G., Eaton C. A.* Some contemporary applications of open-tubular gas-liquid chromatography in analyses of methyl esters of longer-chain fatty acids. — Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1978, N 1, S. 21—37.

41. *Albaigés J.* Identification and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. — In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1979. Ed J. R. Maxwell, A. G. Douglas. Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 19—28.
42. *Albaigés J., Borbón J.* Gas chromatographic-mass spectrometric identification of geochemically significant isoalkane hydrocarbons. — *J. Chromatogr.*, 1981, vol. 204, p. 491—498.
43. *Albaigés J., Borbón J., Salagre P.* Identification of a series of C<sub>25</sub>—C<sub>40</sub> acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. — *Tetrahedron Letters*, 1978, N 6, p. 595—598.
44. *Alexander G., Garzó G., Palyi G.* Method for preparing glass capillary columns for gas chromatography. — *J. Chromatogr.*, 1974, vol. 91, p. 25—37.
45. *Alexander R., Kagi R. I., Woodhouse G. W.* Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning group (cretaceous) potential source rocks, Barrow subbasin, Western Australia. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1981, vol. 65, p. 235—250.
46. *Alkanes* from the pyrolysis of recent sediments/A. G. Douglas, R. C. Coates, B. F. J. Bowler, K. Hall. — In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1975. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 357—374.
47. *Allen J., Bjorøy M., Douglas A. G.* Variation in the content and distribution of high molecular weight hydrocarbons in a series of coal macerals of different ranks. — In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1975. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 633—654.
48. *Alteration* of the electron-capture detector response to polycyclic aromatic hydrocarbons by oxygen doping of the carrier gas/E. P. Grimsrud, D. A. Miller, S. H. Kim, R. G. Steffins. — *J. Chromatogr.*, 1980, vol. 197, p. 51—58.
49. *Analyse chromatographique quantitative des triglycérides sur colonne capillaire de verre*/A. Monseigny, P. — Y. Vigneron, M. Levaco e. a. — *Rev. franc. corps. gras*, 1979, vol. 26, N 9, p. 107—120.
50. *Analysis* of complex organic mixtures on airborne particulate matter/F. W. Karasek, D. W. Denney, K. W. Chan. — *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 82—87.
51. *Analysis* of hydrocarbons in sediments as indicators of pollution/A. G. Douglas, P. B. Hall, B. Bowler, P. F. V. Williams. — *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 1981, vol. 80 B, p. 113—134.
52. *Analysis* of lipid partitions from environmental and geological sources by computerised gas chromatography-mass spectrometry/P. W. Brooks, J. N. Cardoso, B. Didyk e. a. — In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1975. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 433—453.
53. *Analysis* of polycyclic hydrocarbons by gas chromatography in atmospheric suspended particulate matter/V. Cantuti, G. P. Cartoni, A. Liberti, A. G. Torri. — *J. Chromatogr.*, 1965, vol. 17, p. 60—65.
54. *Analysis* of steranes and triterpanes in geolipid extracts by automatic classification of mass spectra/A. M. K. Wardroper, P. W. Brooks, M. J. Humberston, J. R. Maxwell. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1977, vol. 41, p. 499—510.
55. *An automated* glass capillary gas chromatographic system for routine quantitative analysis/G. C. Lawler, W. A. Loong, B. J. Fiorito, J. L. Laseter. — *J. Chromatogr. Sci.*, 1977, vol. 15, p. 532—536.
56. *A-nor-steranes*, a novel class of sedimentary hydrocarbons/Ger Van Graas, F. De lange, J. W. De Leeuw, P. A. Schenk. *Nature*, 1982, vol. 296, N 5852, p. 59—61.
57. *An optically* active triterpane, gammacerane in Green River, Colorado, oil shale bitumen/I. R. Hills, E. V. Whitehead, D. E. Anders e. a. — *Chemical Communications*, 1966, N 20, p. 752—754.
58. *Application* of a gas chromatography-mass spectrometer data processor combination to the analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of airborne pollutants/R. C. Lao, R. S. Thomas, H. Oja, L. Dubois. — *Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, p. 908—915.
59. *Arito H., Soda R., Matsuchito H.* Gas chromatographic determination of polynuclear hydrocarbons in particulate air pollutants. — *Ind. Health.*, 1967, vol. 5, p. 243—259.

60. *Arpino P., Albrecht P., Ourisson G.* Studies on the organic constituents of Lacustrine Eocene Sediments. Possible mechanisms for the formation of some geolipids related to biologically occurring terpenoids.—*Advances in Organic Geochemistry* 1971, Pergamon Press, Oxford—Braunschweig, 1972, p. 173—187.
61. *Arpino P., Schmitter J. M., Selves J. L.* Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse d'hydrocarbures bicycliques et tricycliques isolés dans une coupe pétrolière.—*Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1978, vol. 33, p. 467—483.
62. *Arrendale R. F., Smith L. B., Rogers L. B.* Comparison of dynamically coated SE-54, SP-2250 and carbowax 20M wall-coated open tubular glass capillary columns, prepared after surface pretreatment with Superox TM-4 or with BaCO<sub>3</sub>.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1980, vol. 3, p. 115—123.
63. *Baas W. J.* Separation of isomeric pentacyclic triterpenols by capillary gas chromatography.—*J. Chromatogr.*, 1978, vol. 153, p. 263—264.
64. *Badings H. T., van der Pol J. J. G., Wassink J. G.* Preparation wall-coated glass capillary columns after surface roughening by means of amorphous silica.—*J. Chromatogr.*, 1981, vol. 203, p. 227—236.
65. *Ballantine J. A., Roberts J. C., Morris R. J.* Sterols of the cockle *Cerastoderma edule*. Evaluation of thermostable liquid phases for the gas liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of the trimethylsilyl ethers of marine sterols.—*J. Chromatogr.*, 1975, vol. 103, p. 289—304.
66. *Ballantine J. A., Williams K.* Marine sterols. VI. Use of the thermostable liquid phase PZ-176 for the gas chromatographic-mass spectrometric analysis of marine sterols.—*J. Chromatogr.*, 1978, vol. 148, p. 504—508.
67. *Barrick R. C., Hedges J. I., Peterson M. L.* Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region. I. Sedimentary acyclic hydrocarbons.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 1349—1362.
68. *Bates T. S., Carpenter G.* Organo-sulfur compounds in sediments of the Puget Sound basin.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 1209—1221.
69. *Beernaert H.* Gas chromatographic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons.—*J. Chromatogr.*, 1979, vol. 173, p. 109—118.
70. *Berthou F., Friocourt M. P.* Gas chromatographic separation of diastereomeric isoprenoids.—*J. Chromatogr.*, 1982, vol. 246, p. 363—364.
71. *Bertsch W., Pretorius V., van Niekerk G. C.* The use silicon in the preparation of apolar glass capillary columns.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1982, vol. 5, p. 568—570.
72. *Bjørseth A.* Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter by glass capillary gas chromatography.—*Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 94, p. 21—27.
73. *Bjørseth A., Eklund G.* Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons by glass capillary gas chromatography using simultaneous flame ionisation and electron capture detection.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1979, vol. 2, p. 22—26.
74. *Blomberg L., Markides K., Wännman T.* Glass capillary columns for gas chromatography coated with non extractable films of cyanosilicone rubbers.—*J. Chromatogr.*, 1981, vol. 203, p. 217—226.
75. *Blomberg L., Wännman T.* In situ synthesis of highly thermostable, non-extractable methylsilicon gum phases for glass capillary gas chromatography.—*J. Chromatogr.*, 1979, vol. 168, p. 81—88.
76. *Blomberg L., Wännman T.* Some factors affecting the properties of thin films of carbowax 20M intended for deactivation of glass capillary columns.—*J. Chromatogr.*, 1978, vol. 148, p. 379—387.
77. *Boehm P. D., Quinn J. G.* Benthic hydrocarbons of Rhode Island Sound.—*In: Estuarine and Coastal Marine Science*, 1978, vol. 6, p. 471—494.
78. *Boon J. J., De Leeuw J. W., Burlingame A. L.* Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze. III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, p. 631—644.
79. *Boon J. J., De Leeuw J. W., Sehenck P. A.* Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze. I. Occurrence and significance of the fatty acids.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1975, vol. 39, p. 1559—1565.

80. *Borwitzky H., Schomburg G.* Influence of elution temperature and polarity of different stationary liquids on the resolution of the diastereomers of norpristane, pristane and phytane. — *J. Chromatogr.*, 1982, vol. 240, p. 307—318.

81. *Borwitzky H., Schomburg G.* Separation and identification of polynuclear aromatic compounds in coal tar by using glass capillary chromatography including combined gas chromatography-mass spectrometry. — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 170, p. 99—124.

82. *Brooks C. J. W., Horning E. C., Young J. S.* Characterization of sterols by gas chromatography-mass spectrometry of the trimethylsilyl ethers. — *Lipids*, 1968, vol. 3, p. 391—402.

83. *Brooks P. W., Maxwell J. R.* Early stage fate of phytol in a recently-deposited lacustrine sediment. — In: *Advances in Organic Geochemistry*. 1973. Actus du 6-me congrès international de géochimie organique 18—21 September 1973, Rueil — Malmaison, France, p. 977—991.

84. *Brooks P. W., Maxwell J. R., Patience R. L.* Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C<sub>18</sub> ketone in recent sediments. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, p. 1175—1180.

85. *Capillary gas chromatography with ultraviolet spectrometric detection/ M. Novotny, F. J. Schwende, M. J. Hartigan, J. E. Purcell.* — *Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, p. 736—740.

86. *Cardoso J. N., Eglinton G., Holloway P. J.* The use of cutin acids in the recognition of higher plant contribution to recent sediments. — *Advances in Organic Geochemistry*, 1975. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 273—287.

87. *Carugno N., Rossi S.* Evaluation of polynuclear hydrocarbons in cigarette smoke by glass capillary columns. — *J. Gas Chromatogr.*, 1967, vol. 5, p. 103—106.

88. *Chappe B., Albrecht P., Michaelis W.* Polar lipids of Archaeobacteria in sediments and petroleum. — *Science*, 1982, vol. 217, p. 65—66.

89. *Chesler S. N., Guenther F. R., Christensen R. G.* An electrically heated sampler/injector suitable for use with high efficiency gas chromatographic columns. — *J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1980, vol. 3, p. 351—352.

90. *Clayton R. B.* Gas-liquid chromatography of sterol methyl ethers and some correlations between molecular structure and retention data. — *Biochemistry*, 1962, vol. 1, p. 357—366.

91. *Comparison of thin-layer and column chromatography for separation of sedimentary hydrocarbons//J. N. Gearing, P. J. Gearing, T. F. Lytle, J. S. Lytle.* — *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 1833—1836.

92. *Correlation between molecular structure of sterols and retention time in gas chromatography/N. Ikekawa, R. Watanuki, K. Tsuda, K. Sakai.* — *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, p. 1139—1141.

93. *Cranwell P. A.* Branched/cyclic alkanols in lacustrine sediments (Great Britain): recognition of iso- and anteisobranched and stereochemical analysis of homologous alkan-2-ols. — *Chem. Geol.*, 1980, vol. 30, p. 15—26.

94. *Cranwell P. A.* Extractable and bound lipid components in a freshwater sediment. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, p. 1523—1532.

95. *Cranwell P. A.* Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. — *Chem. Geol.*, 1977, vol. 20, p. 205—221.

96. *Crawford R. J., Spyczerelle C., Westlake D. W. S.* Biodegradation of oil reservoirs. — In: *Oil sand and oil shale chemistry*. Ed. O. P. Strausz, E. M. Lown. Verlag Chemic, N.-Y. — Weinheim, 1978, p. 163—176.

97. *Crosslinking of alkylpolysiloxane films on various types of glass surface including fused silica using  $\gamma$ -radiation of a <sup>60</sup>Cobalt-source. Comparison to crosslinking by thermal peroxid treatment/G. Schomburg, H. Husmann, S. Ruthe, M. Herraiz.* — *Chromatographia*, 1982, vol. 15, p. 599—610.

98. *Dastillung M., Ourisson G.* Acides libres, liés solubles et liés insolubles des sédiments. — In: *Orgon I Mer de Norvège Août 1974*, Centre National la Recherche Scientifique, 1978, p. 237—246.

99. *De Leeuw J. W., Maters W. L., van den Meent D.* Solvent-free and splitless injection method for open tubular columns. — *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, p. 1881—1884.

100. *Deroo G.* Correlations of crude oils and source rocks in some sedimentary basins. — Bull. Centre Rech. Pau — SNPA, 1976, vol. 10, N 1, p. 317—335.
101. *Di Lorenzo A.* Analisi gascromatografica diretta degli idrocarburi policiclici aromatici nel nerofumo. — Chim. e ind., 1973, vol. 55, N 7, p. 573—576.
102. *Doran T., Mc Taggart N. G.* The combined use of high efficiency liquid and capillary gas chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive exhaust condensates and other hydrocarbon mixtures. — J. Chromatogr. Sci., 1974, vol. 12, p. 712—715.
103. *Dupire F., Botquin G.* L'analyse qualitative et quantitative des huiles de goudron par chromatographie gazeuse. — Anal. Chim. Acta, 1958, vol. 18, N 4, p. 282—287.
104. *Edwards R. W. H.* Temperature dependence of methylene-unit values of steroids in das-liquid chromatography. — J. Chromatogr., 1978, vol. 154, p. 183—190.
105. *Empirical* quantum chemical approach to structure-gas chromatographic retention index relationships/M. Gassiot, E. Fernandez, G. Firpo e. a. — J. Chromatogr., 1975, vol. 108, p. 337—344.
106. *Engewald W., Wennrich L., Ritter R.* Molekülstruktur und Retentionsverhalten. — J. Chromatogr., 1979, vol. 174, p. 315—323.
107. *Ensminger A., Joly G., Albrecht P.* Rearranged steranes in sediments and crude oils. — Tetrahedron Letters, 1978, vol. 18, p. 1575—1578.
108. *Ettre L. S.* Selective detection in chromatographic analyses. — In: Trace organic analysis. Proceedings of the 9th materials research symposium. Ed. H. S. Hertz, S. N. Chesler. 1978, p. 547—585.
109. *Evaluation* of chromatographic techniques prepartive separation of steranes and triterpanes from Green River formation oil shale/E. Gelpi, P. C. Wszolek, E. Yang, A. L. Burlingame. — J. Chromatogr. Sci., 1971, vol. 9, p. 147—154.
110. *Fabre M., Leblond C., Roucaché J.* Analyse quantitative par CPG capillaire des n-alcanes de C<sub>12</sub> à C<sub>32</sub> dans les hydrocarbures saturés d'un pétrole brut ou d'un extrait de roche. — Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1972, vol. 27, p. 469—481.
111. *Farrington J. W., Tripp B. W.* Comparison of analysis methods for hydrocarbons in surface sediments. ACS SYMPOSIUM SERIES, N 12, Marine Chemistry in the Coastal Environment, 1975, p. 267—284.
112. *Fehler* möglichen bei der quantitativen Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Luftstaubextrakten mit der Capillargas Chromatographie/E. Ballanz, J. König, W. Fincke, T. Romanowski. — Fres. Zeit. Anal. Chem., 1981, Bd. 306, N 5. S. 340—346.
113. *Ferguson D. A., Luke L. A.* Critical appraisal of the flame photometric detector in petroleum analysis. — Chromatographia, 1979, vol. 12, p. 197—203.
114. *Ferrand R.* Separation immédiate et chromatographie. Publication G. A. M. S., 1961, Paris, p. 132—140.
115. *Flexible* fused silica columns: an advance in high resolution gas chromatography/R. Dandeneau, P. Bente, T. Rooney e. a. — Int. Lab., 1979, N 6, p. 69—78.
116. *Frame G. M., Flanigan G. A., Carmody D. C.* Application of gas chromatography using nitrogen-selective detection to oil spill identification. — J. Chromatogr., 1979, vol. 168, p. 365—376.
117. *Franken J. J., De Nijs R. C. M.* Deactivation of glass open-tubular columns with PEG 20M via the gas phase. — J. Chromatogr., 1977, vol. 144, p. 253—256.
118. *Fryčka J.* Gas chromatographic separation of C<sub>10</sub>—C<sub>12</sub> naphthalene hydrocarbons and C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> monohydric phenols on CdCl<sub>2</sub> modified with Carbowax 20M. — J. Chromatogr., 1979, vol. 170, p. 459—462.
119. *Fused* silica glass capillary columns for gas chromatographic analysis/S. R. Lipsky, W. J. Mc. Murray, M., Hernandez e. a. — J. Chromatogr. Sci., 1980, vol. 18, p. 1—9.
120. *Gagosian R. B.* Sterols in the western North Atlantic Ocean. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1975, vol. 39, p. 1443—1454.
121. *Gagosian R. B., Farrington J. W.* Sterenes in surface sediments from the south-west African shelf and slope. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978, vol. 42, p. 1091—1101.

122. *Gagosian R. B., Heinzer F.* Sterols and stanols in the oxic and anoxic waters of the Black Sea.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 471—486.
123. *Gallegos E. J.* Alkylbenzenes derived from carotenes in coals by GC/MS.—*J. Chromatogr. Sci.*, 1981, vol. 19, p. 177—182.
124. *Gallegos E. J.* Possible significance of the relative concentrations of terpenes, terpenes, steranes and cadalene in six United States coals.—*J. Chromatogr. Sci.*, 1981, vol. 19, p. 156—160.
125. *Gas chromatographic differentiation of 4-desmethyl-, 4-monomethyl- and 4,4-dimethylsterols/T. Itoh, T. Tamura, S. Ogawa, T. Matsumoto.*—*Steroids*, 1975, vol. 25, N 6, p. 729—739.
126. *Gaskell S. J., Eglinton G.* Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment.—*Nature*, 1975, vol. 254, N 5497, p. 209—211.
127. *Gaskell S. J., Eglinton G.* Sterols of a contemporary lacustrine sediment.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1976, vol. 40, p. 1221—1228.
128. *Giger W., Schaffner C.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by glass capillary gas chromatography.—*Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 243—249.
129. *Giger W., Schaffner C., Wakeham S. G.* Aliphatic and olefinic hydrocarbons in recent sediments of Greifensee, Switzerland.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 119—129.
130. *Golovnya R. V., Samusenko A. L., Mistryukov E. A.* Analysis of polar compounds on PEG—40M/KF glass capillary columns.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1979, vol. 2, p. 609—612.
131. *Goretti G., Ciardi M., Palo C. D.* Graphitized capillary columns for the analysis of high-boiling aromatic amines.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1980, vol. 3, p. 523—527.
132. *Goretti G., Geraci F., Russo M. V.* Kaolin as support for porous layer open tubular columns.—*Chromatographia*, 1981, vol. 14, p. 285—288.
133. *Grahl-Nielsen O., Staveland J. T., Wilhelmsen S.* Aromatic hydrocarbons in benthic organisms from coastal areas polluted by Iranian crude oil.—*J. Fish. Res. Board. Can.*, 1978, vol. 35, p. 615—623.
134. *Graphitized carbon in gas-liquid-solid chromatography and gas chromatography/mass spectrometric analysis of high boiling hydrocarbon mixtures/P. Ciccioli, J. M. Hayes, G. Rinaldi, K. B. Denson.*—*Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, p. 400—408.
135. *Grimmer G., Böhnke H.* Polycyclic aromatic hydrocarbon profile analysis of high-protein foods, oils and fats by gas chromatography.—*J. of the AOAC*, 1975, vol. 58, N 4, p. 726—733.
136. *Grimmer G., Böhnke H.* Untersuchungen über die karzinogene Belastung des Menschen durch Luftverunreinigung. XV. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im Abgas von Kraftfahrzeugen.—Eine Bestandsaufnahme.—*Zbl. Bakt. Hyg., J. Abt. Orig. B*, 1977, Bd. 164, S. 218—234.
137. *Grimmer G., Böhnke H., Borwitzky H.* Gas-chromatographische Profilanalyse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Klärschlammproben.—*Fres. Zeit. Anal. Chem.*, 1978, Bd. 289, S. 91—95.
138. *Grimmer G., Böhnke H., Hildebrandt A.* Packed high-performance GC-columns (about 50 000 HETP) for profile analysis of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in foods, mineral oil products, vehicle exhaust and cigarette smoke condensate etc.—*Fres. Zeit. Anal. Chem.*, 1976, vol. 279, p. 139—144.
139. *Grob K.* Persilylation of glass capillary columns.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1980, vol. 3, p. 493—496.
140. *Grob K., Grob G.* Capillary columns with immobilized stationary phases.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1982, vol. 5, p. 13—18.
141. *Grob K., Grob G., Grob K. Jr.* Testing capillary gas chromatographic columns.—*J. Chromatogr.*, 1981, vol. 219, p. 13—20.
142. *Grob K., Grob K. Jr.* On-column injection on to glass capillary columns.—*J. Chromatogr.*, 1978, vol. 151, p. 311—320.

143. *Grob K. Jr.* Split injection in capillary GC. In: Proceedings of the Fourth International Symposium on Capillary Chromatography, Held in Hindelang/Allgäu Germany May 3—7, 1981, p. 185—199.
144. *Grob K. Jr., Grob G., Grob K.* Preparation of apolar glass capillary columns by the barium carbonate procedure.—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1978, vol. 1, p. 149—155.
145. *Grob K. Jr., Grob K.* Are we using the full range of film thickness in capillary—GLC?—*Chromatographia*, 1977, vol. 10, p. 250—255.
146. *Grob K. Jr., Neukom H. P.* Factors affecting the accuracy and precision of cold on column injections in capillary gas chromatography.—*J. Chromatogr.*, 1980, vol. 189, p. 109—117.
147. *Grob K. Jr., Neukom H. P., Hilling P.* Glass wool in the inserts of split injectors for capillary GC?—*J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1981, vol. 4, p. 205—208.
148. *Grunwald C.* Analysis of free phytosterols by gas chromatography using liquid phase OV-101.—*J. Chromatogr.*, 1969, vol. 44, p. 173—175.
149. *Henderson W., Reed W. E., Steel G.* The Origin and Incorporation of organic molecules in sediments as elucidated by studies of the sedimentary sequence from a residual pleistocene lake.—*Advances in Organic Geochemistry*. 1971, Pergamon Press, Oxford—Braunschweig, 1972, p. 335—352.
150. *Henderson W., Woltrab V., Eglinton G.* Identification of steroids and triterpenes from a geological source by capillary gas-liquid chromatography and mass spectrometry.—*Chemical Communications*, 1968, N 13, p. 710—712.
151. *Hills G. R., Whitehead E. V.* Triterpanes in optically active petroleum distillates.—*Nature*, 1966, vol. 209, N 5027, p. 977—979.
152. *Hložek V., Gutwillinger H.* New ester phase with nematic working range for GLC.—*Chromatographia*, 1980, vol. 13, p. 234—237.
153. *Holzer G., Oro J., Tornabene T. G.* Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermoacidophilic bacteria.—*J. Chromatogr.*, 1979, vol. 186, p. 795—809.
154. *Homborg E.* Zusammenhänge zwischen der Struktur pflanzlicher Sterine und ihrem gaschromatographischen Verhalten auf verschiedenen stationnären Phasen.—*J. Chromatogr.*, 1977, vol. 139, p. 77—84.
155. *Horsfield B., Douglas A. G.* The influence of minerals on the pyrolysis of kerogen.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 1119—1131.
156. *Huang Wen-Yen, Meinschein W. G.* Sterols as source indicators of organic materials in sediments.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1976, vol. 40, p. 323—330.
157. *Huang Wen-Yen, Meinschein W. G.* Sterols in sediments from Baffin Bay, Texas.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, p. 1391—1396.
158. *Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey/P.* Gearing, J. N. Gearing, T. F. Lytle, J. S. Lytle.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1976, vol. 40, p. 1005—1017.
159. *Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry/B.* J. Kimble, J. R. Maxwell, B. P. Philp, G. Eglinton.—*Chem. Geol.*, 1974, vol. 14, p. 173—198.
160. *Identification of triaromatic nitrogen bases in crude oils/J.-M.* Schmitter, H. Colin, J.-L. Excoffier et al.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, p. 769—772.
161. *Illich H. A., Haney F. R., Jackson T. J.* Hydrocarbon geochemistry of oils from Maranon Basin, Peru.—*Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1977, vol. 61, p. 2103—2114.
162. *Instrumental aspects of capillary supercritical fluid chromatography/P.* A. Peaden, J. C. Fjeldsted, M. L. Lee et al.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, p. 1090—1093.
163. *Interlaboratory comparison of determinations of trace level petroleum hydrocarbons in marine sediments/L.* R. Hilpert, W. E. May, S. A. Wise et al.—*Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 458—463.
164. *Ishiwatari R., Fukushima K.* Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 1343—1349.

165. *Isolation and identification of sterols from a Pleistocene sediment*/W. Henderson, W. E. Reed, G. Steel, M. Calvin.—*Nature*, 1971, vol. 231, N 5301, p. 308—309.
166. *Janini G. M., Muschik G. M., Zielinski W. L., N,N'-Bis[p-butoxybenzylidene]- $\alpha$ , $\alpha'$ -bi-p-toluidine: thermally stable liquid crystal for unique gas liquid chromatography separations of polycyclic aromatic hydrocarbons.*—*Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, p. 809—813.
167. *Janssen F., Kalidin T.* In situ coating of a narrow-bore glass capillary column with a high temperature nematic liquid crystal.—*J. Chromatogr.*, 1982, vol. 235, p. 323—336.
168. *Jennings W.* Recent developments in high resolution gas chromatography.—In: *Flavour'81*. Ed. P. Schreier. Berlin—N.-Y., 1981, p. 233—251.
169. *Jennings W., Takeoka G.* Some theoretical aspects of capillary on-column injections.—*Chromatographia*, 1982, vol. 15, p. 575—576.
170. *Kaiser R. E.* Zur richtigen Messung und Bewertung von Gütekennzahlen in der Chromatographie. Die reale Trennstufenzahl, die Trennzahl, die Dosiergütekennzahl.—*Chromatographia*, 1976, vol. 9, p. 337—352.
171. *Kaiser R. E., Rieder R.* Critical and statistically based evaluation, testing, comparison and optimization of capillary chromatography systems, the „ABT-concept“ in capillary GC.—*Chromatographia*, 1977, vol. 10, p. 455—465.
172. *Kaliskan R., Lamparczyk H.* A relationship between the connectivity indices and retention indices of polycyclic aromatic hydrocarbons.—*J. Chromatogr. Sci.*, 1978, vol. 16, p. 246—248.
173. *Klemm L. H., Shabtai J., Bodily K. C.* Gas chromatography of some C<sub>13</sub>—C<sub>16</sub> alkylnaphthalenes on Bentone 34, silicone fluid DC 550 and apiezon L phases.—*J. Chromatogr.*, 1981, vol. 206, p. 372—375.
174. *Křiž J., Popl M., Mostecký J.* Retention indices of biphenyls and diphenylalkanes.—*J. Chromatogr.*, 1974, vol. 97, p. 3—13.
175. *Laflamme R. E., Hites R. A.* Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 1687—1691.
176. *Laflamme R. E., Hites R. A.* The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, p. 289—303.
177. *Lane D. A., Moe H. K., Katz M.* Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons, some heterocyclics, and aliphatics with a single gas chromatograph column.—*Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, p. 1776—1778.
178. *Larter S. R., Douglas A. G.* A pyrolysis-gas chromatographic method for kerogen typing.—*Advances in Organic Geochemistry*, 1979. Pergamon, Oxford, 1980, p. 579—583.
179. *Larter S. R., Solli H., Douglas A. G.* Analysis of kerogens by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry using selective ion detection.—*J. Chromatogr.*, 1978, vol. 167, p. 421—431.
180. *Lee C., Farrington J. W., Gagosian R. B.* Sterol geochemistry of sediments from the western North Atlantic Ocean and adjacent coastal areas.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 35—46.
181. *Lee C., Gagosian R. B., Farrington J. W.* Geochemistry of sterols in sediments from Black Sea and the southwest African shelf and slope.—*Organic Geochemistry*, 1980, vol. 2, p. 103—113.
182. *Lee C., Gagosian R. B., Farrington J. W.* Sterol diagenesis in recent sediments from Buzzards Bay, Massachusetts.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1977, vol. 41, p. 985—992.
183. *Lee M. L., Bartle K. D., Novotny M. V.* Profiles of the polynuclear aromatic fraction from engine oils obtained by capillary-column gas-liquid chromatography and nitrogen-selective detection.—*Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 540—543.
184. *Lee M. L., Novotny M. V., Bartle K. D.* Gas chromatography-mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates.—*Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, p. 1566—1572.
185. *Lee M. L., Wright B. W.* Capillary columns gas chromatography of polycyclic aromatic compounds: A review.—*J. Chromatogr. Sci.*, 1980, vol. 18, p. 345—358.

186. *Levins R. J.* Isolation of polyaromatic hydrocarbons from whole smoke condensate: a simple two-step procedure.—*Chromatographia*, 1978, vol. 11, p. 736—741.
187. *Leythaeuser D., Hagemann H. W., Schaefer R. G.* Hydrocarbon generation in source beds as a function of type and maturation of their organic matter: a mass balance approach.—*Proc 10th World Petrol. Congr., Bucharest, 1979*, vol. 2. London e. a., 1980, p. 31—41, 49—54.
188. *Leythaeuser D., Hollerbach A., Hagemann H. W.* Source rock/crude oil correlation based on distribution of  $C_{27}$ -cyclic hydrocarbons. Proceedings of the 7th Inter. Meeting on Organic Geochemistry, 1975, Madrid. Ed. R. Campos, J. Goni. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 3—20.
189. *Linear* retention index system for polycyclic aromatic compounds/D. Vasilarios, R. C. Kong, D. W. Later, M. L. Lee.—*J. Chromatogr.*, 1982, vol. 252, p. 1—20.
190. *Lipids* of recent sediments, part II. Branched and cyclic alkanes and alcanoic acids of some temperate lacustrine and sub-tropical lagoonal (tidal-flat sediments)/P. W. Brooks, G. Eglinton, S. J. Gaskell e. a.—*Chem. Geol.*, 1977, vol. 20, p. 189—204.
191. *Lipsky S. R., Mc Murray W. J.* Further observations on the utilization of fused silica glass capillary columns for gas chromatography. Part I.—In: Proceedings of the fourth International Symposium on capillary chromatography. Ed. R. E. Kaiser. Institute of Chromatography Bad Dürkheim, 1981, p. 109—137.
192. *Mackenzie A. S., Lamb N. A., Maxwell J. R.* Steroid hydrocarbons and thermal history of sediments.—*Nature*, 1982, vol. 295, N 5846, p. 223—226.
193. *Mackenzie A. S., Lewis C. A., Maxwell J. R.* Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. IV. Laboratory thermal alteration studies.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1981, vol. 45, p. 2369—2376.
194. *Madani C., Chambaz E. M.* Glass open-tubular capillary columns with chemically bonded methylphenyl siloxane stationary phases of tailor made polarity.—*Chromatographia*, 1978, vol. 11, p. 725—730.
195. *Marriott P. J., Gill J. P., Eglinton G.* Capillary gas chromatography of metal-porphyrin complex.—*J. Chromatogr.*, 1982, vol. 236, p. 395—401.
196. *Marshall J. L., Sanderson M. W.* Improvements in the performance of etched glass capillary columns.—*Chromatographia*, 1979, vol. 12, p. 782—786.
197. *Maskarinec M. P., Olerich G.* Thermal stable Dexil 400 glass capillary columns.—*Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, p. 588—591.
198. *Maxwell J. R., Mackenzie A. S., Volkman J. K.* Configuration at C-24 in steranes and sterol: separation of isomers by gas chromatography and significance.—*Nature (London)*, 1980, vol. 286, p. 694—697.
199. *Mesogenic* polysiloxane stationary phase for high-resolution gas chromatography of isomeric polycyclic aromatic compounds/R. C. Kong, M. L. Lee, Y. Tomimada e. a.—*Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, p. 1802—1806.
200. *Meyers P. A., Bourbonniere R. A., Takeuchi N.* Hydrocarbons and fatty acids in two cotes of Lake Huron sediments.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 1215—1221.
201. *Michaelis W., Albrecht P.* Molecular fossils of archaebacteria in kero-gen.—*Naturwissenschaften*, 1979, vol. 66, p. 420—422.
202. *Microbial* lipids of an intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons/J. K. Volkman, R. B. Johns, F. T. Gillan, G. J. Perry.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 1133—1143.
203. *Mistryukov E. A., Golovnya R. V., Samusenko A. L.* Highpressure static coating of glass capillary columns.—*J. Chromatogr.*, 1978, vol. 142, p. 490—494.
204. *Modification* of conventional gas chromatographic inlets for the use of glass capillary columns/L. S. Ramos, D. W. Brown, R. G. Jenkins, W. D. MacLeod.—In: Trace organic analysis, Proceedings of the 9th materials research symposium 1978. Ed. H. S. Hertz, S. N. Chesler. 1979, p. 713—718.
205. *Moldowan J. M., Seifert W. K.* First discovery of Bothryococcane in petroleum.—*J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, N 19, p. 912—914.
206. *Molecular* parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes

and triterpanes/A. S. Mackenzie, R. L. Patience, J. R. Maxwell e. a. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 1709—1721.

207. *Mulheirn L. J., Ryback G.* Isolation and structure analysis of steranes from geological sources. — *Advance in Organic Geochemistry*, 1975, Madrid Enadimsa, 1977, p. 173—192.

208. *Mutton I. M.* Capillary gas chromatography of the dimethylnaphthalenes and of some additional aromatic compounds. — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 172, p. 438—440.

209. *Nishimura M., Koyama T.* Stenols and stanols in lake sediments and diatoms. — *Chem. Geol.*, 1976, vol. 17, p. 229—239.

210. *Nissenbaum A., Baedecker M. J., Kaplan I. R.* Organic geochemistry of Dead Sea sediments. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1972, vol. 36, p. 709—727.

211. *Novolny M., Wiesler D., Merli F.* Capillary gas chromatography/mass spectrometry of aza-arenes isolated from crude coal tar. — *Chromatographia*, 1982, vol. 15, p. 374—377.

212. *Occurrence of biogenic steranes and triterpenes in an eocene shale and in early precambrian shale/A. L. Burlingame, P. Haug, T. Belsky e. a.* — *Proceed of the Nat. Acad. Sci.*, 1965, vol. 54, p. 1406—1412.

213. *Organic geochemical analyses of core samples from site 362, walvis ridge, DSDP LEG 40/J. J. Boon, F. W. van der Meer, P. J. W. Schuyf e. a.* — *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Projekt*, 1978, vol. 40, p. 627—637.

214. *Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation/B. M. Didyk, B. R. T. Simoneit, S. C. Brassell, G. Eglinton.* — *Nature*, 1978, vol. 272, N 5650, p. 216—222.

215. *Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments/J. L. Lake, C. Norwood, C. Dimock, R. Bowen.* — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 1847—1854.

216. *Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M.* The hopanoids: Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. — *Pure and Appl. Chem.*, 1979, vol. 51, p. 709—729.

217. *Patience R. L., Rowland S. J., Maxwell J. R.* The effect of maturation on the configuration of pristane in sediments and petroleum. Part VIII. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, p. 1871—1875.

218. *Peaden P. A., Wright B. W., Lee M. L.* The preparation of non-extractable methylphenylpolysiloxane stationary phases for capillary column gas chromatography. — *Chromatographia*, 1982, vol. 15, p. 335—340.

219. *Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance/A. Ensminger, A. Van Dorsselaer, Ch. Spyckerelle e. a.* — *Advances in Organic Geochemistry*, 1973. Ed. B. Tissot, F. Bienner. 1974, Paris, p. 246—260.

220. *Perry G. J., Volkman J. K., Johns R. B.* Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 1715—1725.

221. *Petroleum triterpane fingerprinting of crude oil/J. G. Pym, J. E. Ray, G. W. Smith, E. V. Whitehead.* — *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 1617—1622.

222. *Philippi G. T.* On the depth, time and mechanism of origin of the heavy to medium-gravity naphthenic crude oils. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1977, vol. 41, p. 33—52.

223. *Philp R. P., Brown S., Calvin M.* Isoprenoid hydrocarbons produced by thermal alteration of *Nostoc muscorum* and *Rhodospseudomonas spheroides*. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1978, vol. 42, p. 63—68.

224. *Phytol derived compounds in the geosphere/J. W. De Leeuw, B. R. Simoneit, J. J. Boon e. o.* — In: *Advances Organic Geochemistry*, 1975. Ed. R. Campos, J. Goni. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 61—79.

225. *Polynuclear aromatic hydrocarbons associated with coal combustion/L. Sucre, W. Jennings, G. L. Fisher e. a.* — In: *Trace organic analysis, Proceedings of the 9th Symposium 1978*. Ed. H. S. Hertz and S. N. Chesler. 1979, p. 109—120.

226. *Poy F.* A now temperature programmed injection Technique for capillary GC: split mode with cold introduction and temperature programmed vaporization. — *Chromatographia*, 1982, vol. 16, p. 345—348.

227. *Prahl F. G., Bennett J. T., Carpenter R.* The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 1967—1976.
228. *Preparation* of surface-modified wide-bore wall-coated open-tubular columns/F. I. Onuska, M. E. Comba, T. Bistricki e. a. — *J. Chromatogr.*, 1977, vol. 142, p. 117—125.
229. *Preparation* of thermostable, phenyl silicone coated, glass capillary columns for separation of polyaromatic hydrocarbons/L. Blomberg, J. Buijten, J. Gawdzik, T. Wännman. — *Chromatographia*, 1978, vol. 11, p. 521—525.
230. *Pretorius V., Desty D. H.* An apparatus for manufacturing flexible fused silica columns for gas liquid chromatography. Part I. The drawing process. — *Chromatographia*, 1982, vol. 15, p. 569—574.
231. *Purcell J. E.* Quantitative capillary gas chromatographic analysis. — *Chromatographia*, 1982, vol. 15, p. 546—558.
232. *Pyrolysis-high* resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors/D. Van de Meent, S. C. Brown, R. P. Philp, B. R. T. Simoneit. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 999—1013.
233. *Qualitative* analysis of shale oil acids and bases by porous layer open tubular gas chromatography and interfaced vapor phase infrared spectrophotometry/P. C. Uden, A. P. Carpenter, H. M. Hackett e. a. — *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, p. 38—43.
234. *Radecki A., Lamparczyk H., Kaliszan R.* A relationship between the retention indices on nematic and isotropic phases and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons. — *Chromatographia*, 1979, vol. 12, p. 595—599.
235. *Radke M., Welte D. H., Willsch H.* Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1982, vol. 46, p. 1—10.
236. *Relation* between petroleum and source rock/D. H. Welte, H. W. Hagemann, A. Hollerbach, D. Leythaeuser. — In: *Proceedings of the 9th World Petroleum Congress, Panel Discussion 3*, Tokyo 1975, p. 179—191.
237. *Retention* indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons/M. L. Lee, D. L. Vassilaros, C. M. White, M. Novotny. — *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, p. 768—775.
238. *Rubinstein I., Albrecht P.* The occurrence of nuclear methylated steranes in a shale. — *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, p. 957—958.
239. *Rubinstein I., Sieskind O., Albrecht P.* Rearranged steranes in a shale occurrence and simulated formation. — *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1975, N 19, p. 1833—1836.
240. *Rubinstein I., Strausz O. P.* Thermal treatment of the Athabasca oil sand bitumen and its component parts. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 1887—1893.
241. *Rullkötter J., Leythaeuser D.* Novel 23, 28-bisnorlupanes in Tertiary sediments. Widespread occurrence of nuclear demethylated triterpanes. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1982, vol. 46, p. 2501—2509.
242. *Sandra P., Verstappe M., Verzele M.* Sodium chloride dendrite columns in (GC)<sup>2</sup>. — *Chromatographia*, 1978, vol. 11, p. 223—226.
243. *Schieke J. D., Pretorius V.* Whisker-walled open-tubular glass columns in gas chromatography. — *J. Chromatogr.*, 1977, vol. 132, p. 231—236.
244. *Schimberg R. W., Pfaffli P., Tossavainen A.* Profilanalyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Eisengiebereien. — *Staub-Reinhaltung der Luft*, 1978, Bd. 38, N 7, S. 273—316.
245. *Schomburg G.* Sampling systems in capillary chromatography. — In: *Proceedings of the Fourth International Symposium on Capillary Chromatography*, Held in Hindelang/Allgäu Germany. Ed. R. E. Kaiser. May 3—7, 1981, p. 371—404.
246. *Schomburg G.* Verfahren zur Direktaufgabe flüssiger Proben in Kapillarsäulen. Патент ФРГ, G 01 N 31/08, DE 2631339 A1, 13.7.76—26.1.78.
247. *Schomburg G., Husmann H., Borwitzky H.* Alkylpolysiloxane glass capillary columns combining high temperature stability of the stationary liquid and deactivation of the surface. — *Chromatographia*, 1979, vol. 12, p. 651—660.

248. Schomburg G., Husmann H., Schulz F. On-column injection with split/splitless sampling into GC capillary columns.—J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1982, vol. 5, p. 565—567.

249. Seher A., Vogel H. Untersuchung von Steringemischen IV: Das Retentionsverhalten freier Sterine bei der Gas-Chromatographie.—Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1976, Bd. 78, S. 106—107.

250. Seifert W. K. Source rock/oil correlations for C<sub>27</sub>—C<sub>30</sub> biological marker hydrocarbons.—In: Advances in Organic Geochemistry, 1975. Ed. R. Campos, J. Goni. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 21—44.

251. Seifert W. K., Moldowan J. M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1978, vol. 42, p. 77—95.

252. Seifert W. K., Moldowan J. M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1979, vol. 43, p. 111—126.

253. Seifert W. K., Moldowan J. M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry.—Physics and Chemistry of the Earth, 1980, vol. 12, p. 229—237.

254. Seifert W. K., Moldowan J. M. Paleoreconstruction by biological markers.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1981, vol. 45, p. 783—794.

255. Shlyakhov A. F., Koreshkova R. I., Telkova M. S. Gas chromatography of isoprenoid alkanes.—J. Chromatogr., 1975, vol. 104, p. 337—349.

256. Simoneit B. R. T. The Black Sea, a sink for terrigenous lipids.—Deep-Sea Research, 1977, vol. 24, N 9, p. 813—830.

257. Snowdon L. R., Peake E. Gas chromatography of high molecular weight hydrocarbons with an inorganic salt eutectic column.—Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 379—381.

258. Sojak L., Barnocky L. Delenie a charakterizacia alkylnaftilenov do C<sub>12</sub> a bifenylov do C<sub>13</sub> kapilarnou plynovou chromatografiou na Apiezone L.—Ropa a Uhlie, 1974, vol. 16, s. 654—661.

259. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments/S. C. Brassel, A. M. K. Wardroper, I. D. Thomson.—Nature, 1981, vol. 290, N 5808, p. 693—696.

260. Squalenes, phytanes and other isoprenoids as major neutral lipids of methanogenic and thermoacidophilic „Archaebacteria“/T. G. Tornabene, T. A. Langworthy, G. Holzer, J. Oro.—J. Mol. Evol., 1979, vol. 13, p. 73—83.

261. Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds. V. Oxidation products of Green River Formation oil shale kerogen/B. R. T. Simoneit, L. A. Clews, C. D. Watts, J. R. Maxwell.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1975, vol. 39, p. 1143—1145.

262. Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds. II. The role of chlorophyll in the derivation of isoprenoid-type acids in a lacustrine sediment/J. R. Maxwell, R. E. Cox, G. Eglinton e. a.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, vol. 37, p. 297—313.

263. Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds. III. The stereochemistry of naturally occurring (marine) 2,6,10,14-tetramethyldecane/R. E. Cox, J. R. Maxwell, R. G., Ackman. S. N. Hooper.—Canad. J. Biochem., 1972, vol. 50, p. 1238—1241.

264. Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds. VI. The stereochemistry of farnesane from crude oil/P. W. Brooks, J. R. Maxwell, J. M. Cornforth e. a.—In: Advances in Organic Geochemistry, 1975. Ed. R. Campos, J. Goni. Madrid, Enadimsa, 1977, p. 81—97.

265. Steroids and squalene in Methylococcus capsulatus grown on methane/C. W. Bird, J. M. Lynch, F. J. Pirt e. a.—Nature, 1971, vol. 230, N 5294, p. 473—474.

266. Steroids transformations in recent marine sediments/R. B. Gagosian, S. O. Smith, C. Lee e. a.—Advances in Organic Geochemistry, 1979. Ed. A. G. Douglas, J. R. Maxwell. Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 407—419.

267. Structure-retention relationship of sterols and triterpene alcohols in gas chromatography on a glass capillary column/T. Itoh, H. Tani, K. Fukushima e. a.—J. Chromatogr., 1982, vol. 234, p. 65—76.

268. *Sweeting J. W., Wilshire J. F. K.* The selective separation of high-boiling aromatic compounds. — *J. Chromatogr.*, 1961, vol. 6, p. 385—395.
269. *Ta-Chuang Lo Chang, Karr C.* Analyses of aromatic hydrocarbons content of coal tar. — *Anal. Chim. Acta*, 1961, vol. 24, N 4, p. 343—356.
270. *Tan Y. L.* Rapid simple sample preparation technique for analyzing polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments by gas chromatography-mass spectrometry. — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 176, p. 319—327.
271. *Takács E. C., Vörös J., Takács J. M.* Determination of bond- and/or interaction-increment codes and pre-calculation of retention indices for alkanes in gas-liquid chromatography by computer. — *J. Chromatogr.*, 1978, vol. 150, p. 297—307.
272. *Taylor C. D., Smith S. O., Gagosian R. B.* Use of microbial enrichments for the study of the anaerobic degradation of cholesterol. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1981, vol. 45, p. 2161—2168.
273. *Teal J. M., Burns K., Farrington J.* Analyses of aromatic hydrocarbons in intertidal sediments resulting from two spills of N 2 fuel oil in Buzzards Bay, Massachusetts. — *J. Fish. Res. Board Can.*, 1978, vol. 35, p. 510—520.
274. *Tesařík K., Fryčka J., Ghyczy S.* Gas chromatographic separation of naphthalene and biphenyl homologues on capillary columns. — *J. Chromatogr.*, 1978, vol. 148, p. 223—228.
275. *The Black Sea sterol* — a molecular fossil for dinoflagellate blooms/*J. J. Boon, W. I. C. Rijpstra, F. De Lange, J. W. De Leeuw.* — *Molecular biogeochemistry of lipids in Four Natural Environments*, Delft University Press, 1978, p. 185—193.
276. *The diagenesis and maturation of phytol.* The stereochemistry of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane from an ancient sediment/*J. R. Maxwell, R. E. Cox, R. G. Ackman, S. N. Hooper.* — In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1971, Pergamon Press, Oxford — Braunschweig, 1972, p. 277—291.
277. *The isolation of steranes from Green River oil shale*/*P. C. Anderson, P. M. Gardner, E. V. Whitehead e. a.* — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1969, vol. 33, p. 1304—1307.
278. *The origin and migration of petroleum in the Western Canadian sedimentary basin, Alberta*/*G. Deroo, T. G. Powell, B. Tissot e. a.* — *Geological Survey Bulletin*, 262, 1977, p. 136.
279. *The origin of the oil sand bitumens of Alberta: a chemical and a microbiological simulation study*/*I. Rubinstein, O. P. Strausz, C. Spyckerelle e. a.* — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1977, vol. 41, p. 1341—1353.
280. *The relationship between lipids from Fontinalis Antipyretica, its the underlying sediment: the fate of waxesters and sterolesters*/*J. W. De Leeuw, W. R. C. Rijpstra, J. J. Boon e. a.* — In: *Interactions between sediments and fresh water*. Ed. H. L. Golterman. 1976, p. 141—147.
281. *Thermal alteration of cretaceous black shale by diabase intrusions in the eastern atlantic* — II. Effects on bitumen and kerogen/*B. R. T. Simoneit, S. Brenner, K. E. Peters, I. R. Kaplan.* — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1981, vol. 45, p. 1581—1602.
282. *Thompson R. H., Jr. Patterson G. W., Thompson M. J.* Separation of pairs of C-24 epimeric sterols by glass capillary gas liquid chromatography. — *Lipids*, 1981, vol. 16, p. 694—699.
283. *Tissier M. J., Dastillung M.* Inventaire et dynamique des lipides a l'interface eau de mer-sédiment. V. Hydrocarbures polyaromatiques des sédiments, de l'eau de mer et de l'eau interstitielle. — *Orgon II — Atlantique-N. E.-Brésil*, 1975, Paris, 1978, p. 275—283.
284. *Trapped organic compounds und aromatic units in coals*/*R. Hayatsu, R. E. Winans, R. G. Scott e. a.* — *Fuel*, 1978, vol. 57, p. 541—548.
285. *Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale*/*B. J. Kimble, R. P. Philp, G. Eglinton e. a.* — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1974, vol. 38, p. 1165—1181.
286. *Uden P. C., Henderson D. E., Lloyd R. J.* Comprehensive interfaced pyrolysis gas chromatographic peak identification system. — *J. Chromatogr.*, 1976, vol. 126, p. 225—237.

287. *Van Dorsselaer A., Albrecht P., Ourisson G.* Identification of novel (17 $\alpha$ H)-hopanes in shales, coals, lignites, sediments and petroleum. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1977, N 1—2, p. 165—170.

288. *Van Vleet E. S., Quinn J. G.* Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 289—303.

289. *Van Vleet E. S., Quinn J. G.* Separation of monounsaturated fatty acid methyl ester isomers by highly polar gas-liquid chromatographic stationary phases. — *J. Chromatogr.*, 1978, vol. 151, p. 396—400.

290. *Vogt W., Jacob K., Obwexer H. W.* Sampling method in capillary column gas-liquid chromatography allowing injections of up to 250  $\mu$ l — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 174, p. 437—439.

291. *Wakeham S. G., Schaffner C., Giger W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 415—429.

292. *Wang F.-S., Shanfield H., Zlatkis A.* On-column injector for capillary gas chromatography. — *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, p. 1886—1888.

293. *Wasik S., Chesler S.* Use of a nematic liquid crystal for the gas-liquid chromatographic separation of naphthalene homologues. — *J. Chromatogr.*, 1976, vol. 122, p. 451—458.

294. *Watanabe C., Tomita H.* Characteristics of non-polar glass support-coated open-tubular columns. — *J. Chromatogr.*, 1976, vol. 121, p. 1—12.

295. *Wauters E., Sandra P., Verzele M.* Qualitative and semi-quantitative analysis of the nonpolar organic fraction of air particulate matter. — *J. Chromatogr.*, 1979, vol. 170, p. 125—131.

296. *Welsch T., Engewald W., Klaucke C.* Zur Desaktivierung von Glaskapillaren mittels Silanisierung. — *Chromatographia*, 1977, vol. 10, p. 22—24.

297. *Wilmchurst J. R.* Aromatic polycyclic hydrocarbons analysis by gas-liquid chromatography. — *J. Chromatogr.*, 1965, vol. 17, p. 50—59.

298. *Windsor J. G., Hites R. A.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia soils. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1979, vol. 43, p. 27—33.

299. *Wright B. W., Lee M. L.* Rapid analysis using short capillary columns in gas chromatography. — *J. High. Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun.*, 1980, vol. 3, p. 352—354.

300. *Zlatkis A., Wang F., Shanfield H.* Trace gas chromatographic analysis by use of large sample on-column injection with bonded phase capillary columns. — *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, p. 2406—2409.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Список сокращений . . . . .	4
<b>Глава 1. Теоретические и методические основы газовой хроматографии . . . . .</b>	<b>5</b>
Основные принципы и понятия газовой хроматографии . . . . .	7
Капиллярная газовая хроматография . . . . .	11 ✓
Приготовление высокоэффективных и термостойких капиллярных колонок . . . . .	12
Испытание капиллярных колонок и условия работы с ними . . . . .	21
Дозирование в капиллярные колонки . . . . .	23
<b>Глава 2. Нормальные и изопреноидные алканы . . . . .</b>	<b>28</b>
Состав и происхождение алканов . . . . .	28
Подготовка пробы к газохроматографическому анализу . . . . .	39 ✓
Газовая хроматография нормальных и изопреноидных алканов . . . . .	42 ✓
Предсказание индексов удерживания изопреноидных алканов на основе химической структуры молекулы . . . . .	54
Количественный анализ . . . . .	61
Препаративная газовая хроматография . . . . .	64
Газовая хроматография стереоизомеров изопреноидных соединений . . . . .	67
Изоалканы неизопреноидной структуры . . . . .	74
Геохимическая интерпретация состава нормальных и изопреноидных алканов . . . . .	77 ✓
<b>Глава 3. Стероиды . . . . .</b>	<b>87</b>
Выделение фракции стеролов из органического вещества осадков . . . . .	90
Газовая хроматография стеролов . . . . .	92
Геохимия стеролов . . . . .	104
<b>Глава 4. Стераны и тритерпаны . . . . .</b>	<b>108</b>
Подготовка пробы циклоалканов для газохроматографического анализа . . . . .	110
Газовая хроматография стеранов и тритерпанов . . . . .	111
Геохимия стеранов и тритерпанов . . . . .	125
<b>Глава 5. Ароматические углеводороды . . . . .</b>	<b>131</b>
Источники и образование аренов в природных условиях . . . . .	131
Выделение аренов из природных объектов, подготовка пробы к газохроматографическому анализу . . . . .	139
Газохроматографический анализ аренов . . . . .	145
Газовая хроматография моноаренов . . . . .	145
Газовая хроматография бициклических ароматических углеводородов . . . . .	147
Газовая хроматография полиаренов . . . . .	161
<b>Глава 6. Кислородсодержащие, гетероциклические и нелетучие высокомолекулярные соединения . . . . .</b>	<b>185</b>
Кислоты . . . . .	185
Спирты . . . . .	191
Фенольные соединения . . . . .	192
Сероорганические соединения . . . . .	194
Азотсодержащие соединения . . . . .	199
Кероген, асфальтены, смолы . . . . .	201
Список литературы . . . . .	207

Анатолий Федорович Шляхов

**ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ  
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ**

Редактор издательства Н. К. Алферова  
Переплет художника О. В. Камаева  
Художественный редактор В. В. Шутько  
Технический редактор Н. С. Гришанова  
Корректор К. С. Торопцева  
ИБ № 3378

---

Сдано в набор 19.07.83. Подписано в печать 09.04.84. Т-09320. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага типографская № 2. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 14,0.  
Усл. кр.-отт. 14,0. Уч.-изд. л. 16,9. Тираж 1700 экз. Заказ 460/7599—7. Цена 1 р. 30 к.

---

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,  
Третьяковский проезд, 1/19  
Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

ОШИБКИ НА РИСУНКАХ, ДОПУЩЕННЫЕ АВТОРОМ

Рис. 32, в

В структурной формуле бактериопана в боковой цепи должно быть не семь, а восемь атомов С (у углерода С-22 расположена метильная группа).

Рис. 48, в

В структурной формуле ретена вместо нафтенового должно быть ароматическое кольцо.

Рис. 49

1) В нижней части структурной формулы  $\beta$ -каротина метильная группа должна быть расположена не у второго, а у третьего атома С боковой цепи.

2) В структурной формуле нонена метильная группа должна быть в положении 6.

4465

BRIDA