

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СЕРИЙ ИОНОВ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

Абрамов Е.И., Богатов Н.М., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т.

*Кубанский государственный университет*

*Краснодар, Россия*

abramov@phys.kubsu.ru

Идентификация органических соединений необходима для решения задач экологии, фармакологии и медицины, химии, пищевой технологии и др. Особенно актуальна эта проблема при анализе суперэкоотоксикантов, получивших свое название за способность разрушительно влиять на организм человека даже в микроскопических дозах [1]. В выбросах промышленных предприятий суперэкоотоксиканты перемешаны в различных сочетаниях, и зачастую в малых концентрациях. Поэтому проблема их распознавания достаточно сложна. Для обнаружения и идентификации суперэкоотоксикантов используются методы масс-спектрометрии как достаточно чувствительные и информативные. Эти исследования стоят дорого, так как используется современная сложная экспериментальная техника, а анализ выполняют квалифицированные эксперты.

С целью повышения эффективности и достоверности анализа создана компьютерная экспертная система извлечения и структурирования знаний при анализе масс-спектров хлороорганических пестицидов (ХОП). Составной частью этой системы является программный модуль моделирования спектральных серий хлорсодержащих ионов.

При моделировании спектральных серий используется структурная зависимость интенсивностей сигналов мультиплета молекулярного иона ( $M^+$ ) от количества входящих в состав молекулы ХОП атомов хлора [2], позволяющая определять брутто-формулы химических соединений. Эта возможность основана на том, что интенсивности изотопных пиков мультиплета  $M^+$  определяются только элементарным составом и относительным содержанием изотопов элементов, входящих в состав исследуемого вещества. Распознавание действующих веществ ХОП по мультиплетной (изотопной) структуре сигналов молекулярного иона оказывается успешным в тех случаях, когда интенсивность пика или группы пиков (мультиплета) молекулярного иона достаточно высока. То есть для пиков I-II уровней интенсивностей, согласно классификации [2].

Результаты расчета интенсивностей сигналов мультиплетов  $M^+$  для молекул, содержащих до восьми атомов хлора, сведены в табл. 1. Так как в состав молекул некоторых ХОП могут входить и атомы брома и серы, имеющие изотопный сигнал с приращением 2, то мы дополнили табл. 1 значениями интенсивностей для этих элементов.

Таблица 1

Расчетные интенсивности сигналов мультиплета молекулярного иона с различным содержанием атомов хлора, брома и серы в молекуле.

N	Число атомов Cl, Br, S	$\sum m_i$	Положение и интенсивность пика в мультиплете							
			$M^+$	$M^{+2}$	$M^{+4}$	$M^{+6}$	$M^{+8}$	$M^{+10}$	$M^{+12}$	$M^{+14}$
1	Cl	35	100.0	32.0						
2	Cl <sub>2</sub>	70	100.0	65.0	11.0					
3	Cl <sub>3</sub>	105	100.0	97.0	31.0	3.0				
4	Cl <sub>4</sub>	140	77.0	100.0	49.0	11.0	1.0			
5	Cl <sub>5</sub>	175	63.0	100.0	64.0	20.0	3.0	0,2		
6	Cl <sub>6</sub>	210	52.0	100.0	88.0	34.0	8.0	1.0	0.05	
7	Cl <sub>7</sub>	245	45.0	100.0	96.0	51.0	16.0	3.0	0.3	0.02
8	Cl <sub>8</sub>	280	35.0	89.0	100.0	64.0	26.0	7.0	1.0	0.1*
9	Br	79	100.0	97.0						
10	Br <sub>2</sub>	158	51.0	100.0	49.0					

11	Br3	237	34.0	100.0	98.0	32.0				
12	Br4	316	18.0	69.0	100.0	65.0	16.0			
13	ClBr	114	77.0	100.0	24.0					
14	Cl2Br	149	61.0	100.0	46.0	6.0				
15	Cl3Br	184	52.0	100.0	64.0	17.0	2.0			
16	ClBr2	193	44.0	100.0	69.0	13.0				
17	Cl2Br2	228	39.0	100.0	89.0	31.0	4.0			
18	ClBr3	272	27.0	86.0	100.0	48.0	8.0			
19	S	32	100.0	4.0	0.02					
20	S2	64	100.0	9.0	0.2	0.002				
21	S3	96	100.0	13.0	1.0	0.01	0.001			
22	S4	128	100.0	18.0	1.0	0.04	0.001	0.0001		

\* - интенсивности пика  $M^{+16}$  меньше 0.02% от максимального пика мультиплета и в таблице не приводится, т.к. на практике не регистрируется.

В экспериментальном мультиплете  $M^{+}$  наряду с сигналами с приращением +2 будут проявляться и сигналы с приращением +1, обусловленные наличием в составе молекул органических веществ атомов водорода, углерода, азота и кислорода. Однако, из-за того, что их интенсивность гораздо меньше, чем для рассматриваемых атомов галогенов и серы, при распознавании мультиплета их вкладом можно пренебречь. По сигналу  $M^{+1}$  определяется количество атомов углерода, входящих в состав исследуемой молекулы.

Сравнение результатов расчета с экспериментальными значениями интенсивностей (табл. 2) сигналов мультиплета  $M^{+}$  для таких ХОП, как ДДТ ( $C_{14}H_9Cl_5$ ), Альдрин ( $C_{12}H_8Cl_6$ ), Гексахлоран ( $C_6H_6Cl_6$ ), Гептахлор ( $C_{10}H_5Cl_7$ ) и Хлордан ( $C_{10}H_6Cl_8$ ), показывает малое (менее 1%) расхождение данных для теоретических изменений интенсивностей сигналов мультиплета. В экспериментальном спектре ДДТ мультиплет  $M^{+}$  несколько отличается от теоретического с сохранением общего образа мультиплета.

Таблица 2

Экспериментальные интенсивности сигналов мультиплета\* молекулярных ионов ХОП

Брутто-формула пестицида	Положение и интенсивность пика в мультиплете							
	$M^{+}$	$M^{+2}$	$M^{+4}$	$M^{+6}$	$M^{+8}$	$M^{+10}$	$M^{+12}$	$M^{+14}$
$C_{14}H_9Cl_5$	57.1	100.0	61.9	19.0	2.4	0.0		
$C_6H_6Cl_6$	52.0	100.0	80.0	32.0	8.0	0.0	0.0	
$C_{12}H_8Cl_6$	50.0	100.0	85.7	32.1	10.7	0.0	0.0	
$C_{10}H_5Cl_7$	44.5	100.0	96.2	51.5	16.6	3.2	0.35	0.017
$C_{10}H_6Cl_8$	29.4	92.9	100.0	64.7	23.5	0.0	0.0	0.0

\*- указаны только сигналы с  $\Delta m/z = 2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. 319 с.
2. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений Л.: Химия, 1986.- 176 с.