

УДК 543.544

А.Д.ПАВЛОВ, С.В.СУХОВЕРХОВ, А.К.ЦВЕТНИКОВ

## Использование пиролитической хроматомасс-спектрометрии для определения состава ФОРУМа и его фракций

*Методом пиролитической газожидкостной хроматографии масс-спектрометрии исследованы образцы добавок к моторным и трансмиссионным маслам ФОРУМа и его фракциям, полученных возгонкой при различных температурах. Определены условия разделения смесей, установлен их качественный состав. Показано, что наиболее интенсивным для насыщенных фторуглеродов является ион с  $m/z$  69, для ненасыщенных –  $m/z$  131.*

*Ключевые слова:* ФОРУМ, пиролитическая хроматомасс-спектрометрия, масс-спектры фторуглеродов.

**Application of pyrolytic GC-MS to determine the composition of the Forum and its fractions.** A.D.PAVLOV, S.V.SUKHOVERKHOV, A.K.TSVETNIKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The samples of Forum and its sublimation fractions as additives to motor and transmission oils were investigated by application of pyrolytic GC/MS method obtained by sublimation at various temperatures. During the investigation the conditions of Forum mixtures separation were determined and qualitative composition of mixtures were determined. It is shown that the most intensive ion for saturated fluorocarbons is ion with  $m/z$  69 and for unsaturated it is ion with  $m/z$  131.*

*Key word:* Forum, pyrolytic GC/MS, fluorocarbons mass-spectrum.

Низкомолекулярный политетрафторэтилен ФОРУМ и его фракции – это разработанные в Институте химии ДВО РАН нанодисперсные фторполимерные материалы (выпускаются под торговой маркой ФОРУМ™), получаемые термогазодинамическим способом из фторопласта-4 [1]. Сложность хроматографического анализа фторполимеров, в частности низкомолекулярного политетрафторэтилена (ПТФЭ), состоит в том, что их невозможно ввести в хроматографическую колонку, так как они нерастворимы в большинстве растворителей. Эта проблема решается путем использования программируемого многофункционального инжектора Optic-3 [3] или пиролитической приставки к хроматомасс-спектрометру, которые позволяют вводить образцы в твердом состоянии, а затем испарять их при нагревании, после чего исследуемые вещества (уже в виде газа) поступают в колонку. Хроматомасс-спектрометрический анализ дает более точное определение качественного состава ФОРУМа, что позволит лучше понять свойства материала, расширить область применения продукта и усовершенствовать процесс его получения. Подбор условий для разделения смесей ФОРУМа и его фракций, а также установление их качественного состава – цель данной работы.

Исследуемые образцы представляют собой смесь перфторуглеродов – гомологов ПТФЭ. Среди них присутствовали следующие фракции возгонки: до 70°C, 70–100, 100–150, 150–200, до 220 и до 310°C.

\*ПАВЛОВ Алексей Дмитриевич – аспирант, младший научный сотрудник, СУХОВЕРХОВ Святослав Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

\* E-mail: yalyonya@mail.ru

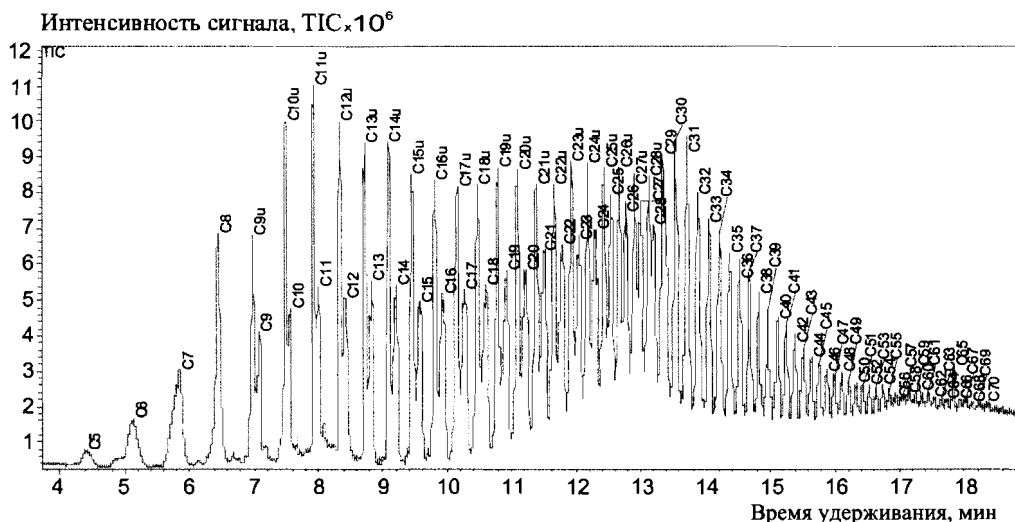


Рис. 1. Хроматограмма образца ФОРУМа. Вертикаль: ТИС (total ion current) – общий ионный ток

Анализ смесей проводили на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010, оснащенный пиролизером PY-2020iD. Образцы ПТФЭ массой  $\sim 0,1$  мкг вводили в камеру пиролизера в специальных одноразовых капсулах, выдерживали 30 с при  $50^\circ\text{C}$ , затем нагревали до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{мин}$  и выдерживали 3 мин.

Продукты возгонки ПТФЭ разделяли на капиллярной колонке Ultra ALLOY-5 (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки фазы 0,25 мкм) при программировании температуры от  $40^\circ\text{C}$  (3 мин) до  $320^\circ\text{C}$ , скорость подъема температуры  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура инжектора  $300^\circ\text{C}$ , делитель потока 1 : 100. Температура интерфейса и ионного источника  $250^\circ\text{C}$ , напряжение на детекторе 1,1 кВ. Для идентификации компонентов проб пользовались библиотеками масс-спектров Wiley 8 и NIST 08.

На общей хроматограмме ФОРУМа (рис. 1) удалось идентифицировать компоненты с числом атомов углерода от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{70}$ . Большая часть пиков представляет собой и насыщенные, и ненасыщенные фторуглероды (от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_8$  и от  $\text{C}_{29}$  до  $\text{C}_{70}$ ), из-за чего основная масса пиков имеет неправильную форму. Однако для ряда компонентов ( $\text{C}_9$ – $\text{C}_{28}$ ) происходит разделение по этим параметрам, т.е. хроматограммы фторуглеродов похожи на хроматограммы углеводородов, где из колонки выходят ненасыщенные, а затем насыщенные компоненты.

Масс-спектры перфторуглеродов также подобны углеводородным. В них присутствуют две серии ионов – для насыщенных и ненасыщенных компонентов, а сами спектры почти неотличимы для соединений с разным числом атомов углерода в цепи. Установлено, что для насыщенных компонентов наиболее интенсивным является ион с  $m/z^*$  69 (рис. 2а), а для ненасыщенных фторуглеродов – с  $m/z$  131 (рис. 2б) [2, 4]. Как сказано выше, масс-спектры перфторуглеродов характеризуются двумя сериями с преобладанием соответствующих им ионов. Для «алкановой» серии это ионы с  $m/z$  69, 119, 169, 219 и далее, для «алкеновой» –  $m/z$  от 131 и далее. Разница в массе основных ионов этих двух серий – 50 единиц, что равно значению массы группы  $\text{CF}_2$  [4].

Мы проиллюстрировали соответствие между пиками ионов масс-спектров и определенными фрагментами соединений, например, для насыщенных фторуглеродов фрагментация проходит до перфторметильного катиона:

\* Отношение массы иона к его заряду.

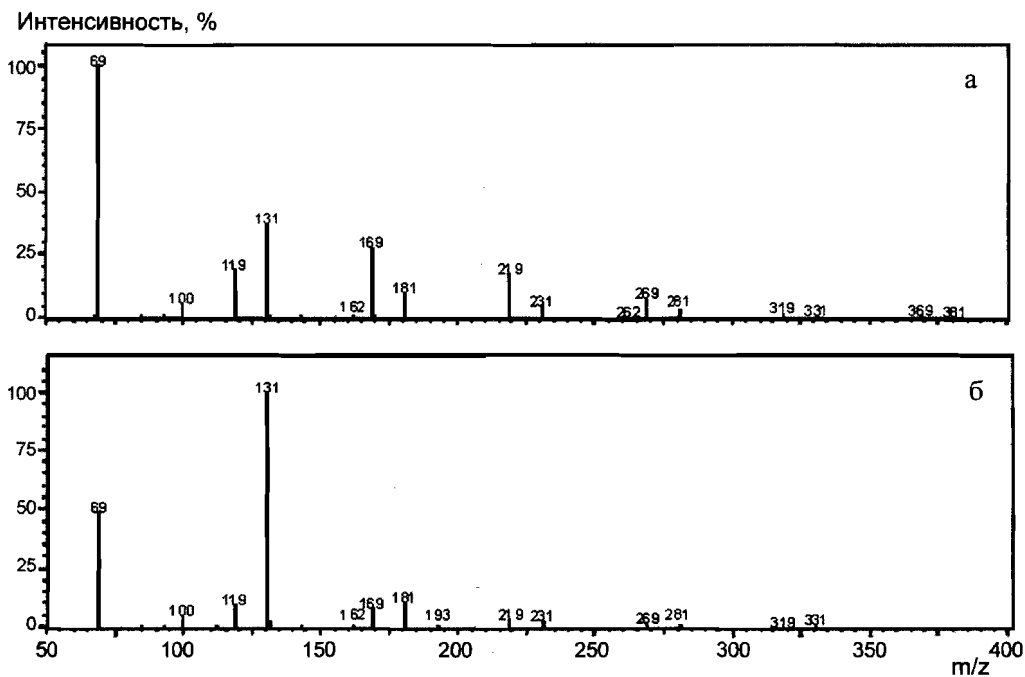


Рис. 2. Масс-спектры: а – насыщенного, б – ненасыщенного фторуглерода C<sub>13</sub>

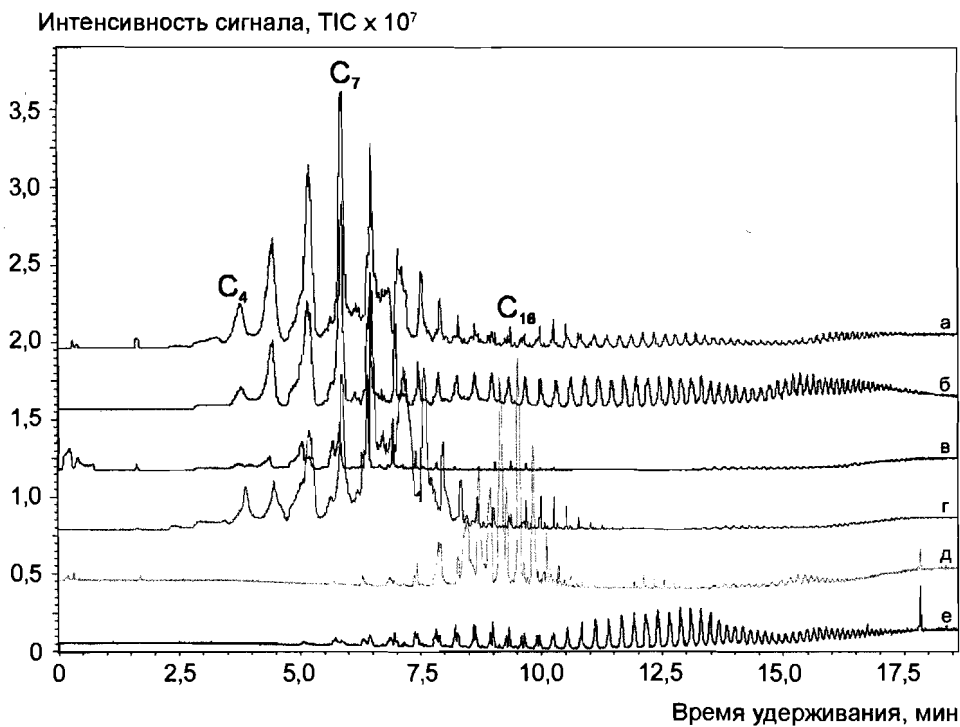
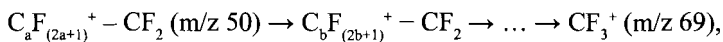
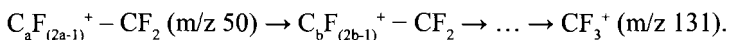


Рис. 3. Хроматограммы фракций ФОРУМа, °С: а – до 70, б – 70–100, в – 100–150, г – 150–200, д – до 220, е – до 310



а для ненасыщенных – до перфтораллильного:



Хроматограммы фракций возгонки ФОРУМа представляют собой наборы компонентов основной смеси, отличающиеся друг от друга качественно и количественно в зависимости от температуры возгонки (рис. 3). Так, во фракции с 70–200°C представлены в основном легкие ПТФЭ с числом атомов углерода от 4 до 12, а с 220°C наиболее интенсивным компонентом является ПТФЭ с 16 ( $C_{16}$ ), в то время как в предыдущих образцах –  $C_7$ – $C_8$ . Фракция с температурой возгонки до 310°C представляет собой набор тяжелых фторуглеродов.

Таким образом, применение метода пиролитической хроматомасс-спектрометрии позволило определить состав таких сложных смесей ПТФЭ, как ФОРУМ и его фракции. Установлено, что в образцах присутствуют как насыщенные, так и ненасыщенные компоненты, наиболее интенсивным для первых является ион с  $m/z$  69, а для вторых – с  $m/z$  131. Эти результаты позволят в дальнейшем проводить идентификацию данных соединений в масс-спектрах смесей, состав которых неизвестен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные наноконпозиты. Вып. 2. Интеграционные проекты СО РАН. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных: пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ; Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
3. Ignatieva L.N., Gorbenco O.M., Kuryavyi V.G., Sukhoverkhov S.V., Slobodyuk A.B., Bouznik V.M. Characteristics of the structure and properties of the low temperature fraction of nanodispersed polytetrafluoroethylene // *Macromolecules*. 2011. Vol. 7, N 1. P. 132–138.
4. Mohler F.L., Dibeler V.H., Reese R.M. Mass spectra of fluorocarbons // *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 1952. Vol. 49, N 5. P. 343–347.

#### Новые книги

**Чернышев А.В. Сравнительная морфология, систематика и филогения немертин.**  
Владивосток: Дальнаука, 2011. – 309 с. – ISBN 978-5-8044-1142-9.

*Институт биологии моря ДВО РАН им. А.В.Жирмунского*  
690041, Владивосток, ул. Пальчевского, 17  
Fax: (4232) 31-09-05. E-mail: inmarbio@mail.primorye.ru

На основе оригинальных и литературных данных проведен сравнительно-морфологический анализ всех систем и органов немертин, которые используются в систематике этой группы. Показано, что базисным морфологическим модулем организации немертин является хоботная система. Эволюционные преобразования хоботной системы отражаются на изменениях других систем и органов. Рассмотрены родственные связи немертин, предложена оригинальная гипотеза происхождения целомической системы немертин, в основу которой положена гоноцельная теория. Проведен филогенетический анализ всех основных групп немертин, пересмотрены многие ранее выдвинутые гипотезы и эволюционные схемы. Предложена новая система типа Nemertea с 2 классами и 8 отрядами, даны расширенные диагнозы для всех таксонов от семейств до классов. Приведен ключ для определения немертин морей России до семейств.

Книга предназначена для зоологов, эволюционных морфологов, а также для преподавателей и студентов биологических специальностей.