

УДК 614.842.614; 543.51; 543.421/.424

Р.В. Ліхньовський, канд. хім. наук, В.О. Сушко, д-р хім. наук

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ХЛАДОНІВ 114B2 ТА NOVETC™ 1230 МЕТОДАМИ УФ-СПЕКТРОСКОПІЇ ТА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Одержано УФ- і мас-спектри 1,1,2,2-тетрафтордиброметану та додекафтор-2-метилпентан-3-ону. Визначено максимальні смуги поглинання ультрафіолету. Зафіксовано кластери інтенсивностей асоціатів бром, відсутність молекулярного іону 1,1,2,2-тетрафтордиброметану, низьку інтенсивність молекулярного іону додекафтор-2-метилпентан-3-ону. Визначено реакції фрагментації молекули хладонів.

Ключові слова: хладони, ідентифікація, мас-спектрометрія, УФ-спектроскопія.

R. Likhnyovskiy, Cand. of Sc. (Chem.), V. Sushko, Dr. of Sc. (Chem.)

IDENTIFICATION OF KHLADONES 114B2 AND NOVETC™ 1230 BY UV-SPECTROSCOPY AND MASS-SPECTROMETRY METHODS

UV and mass-spectra of 1,1,2,2-tetrafluorobibrominethane and dodecafluoro-2-methylpentane-3-one have been obtained. Maximum absorption bands of ultraviolet emanation have been determined. Clusters of intensities of bromine associates, unavailability of 1,1,2,2-tetrafluorobibrominethane molecular ions, and low intensity of dodecafluoro-2-methylpentane-3-one molecular ions have been revealed. Fragmentation reactions of khladons molecules have been determined.

Keywords: khladones, mass-spectrometry and UV-spectroscopy.

Хладони, що застосовуються у системах газового пожежогасіння, є галогенвмісними органічними сполуками. У товарному вигляді представляють собою зріджені гази та рідини. Їх молекулярна маса M_r як правило не перевищує дві сотні, а температура кипіння T_k має від'ємні значення. Так, наприклад, для хладону 13B1 – $M_r=148,9$, $T_k=-57,7$ °C, хладону 125 – $M_r=120,0$, $T_k=-48,5$ °C, хладону 227ea – $M_r=170$, $T_k=-16,4$ °C.

До певної міри винятком можна вважати 1,1,2,2-тетрафтордиброметан (хладон 114B2) та додекафтор-2-метилпентан-3-он (C_6F_2 -ketone, NOVETC™ 1230). Для першого, зокрема, молекулярна маса становить 259,8 та температура кипіння дорівнює 47,3 °C, для другого – 316,0 і 49 °C, відповідно. Ці та ряд інших властивостей є визначальними у виборі методу аналізу хладонів. Про інструментальні фізико-хімічні методи, що застосовуються у наукових дослідженнях термічного розкладу хладонів при контакті з вогнем, визначенні складу товарного продукту, ідентифікації сполук, умови аналізу як окремо взятих галонів, так і за спільної присутності кількох галонів у суміші більш детально описано у роботі [1].

Так, якщо для ідентифікації хладону 114B2 використовують у роботі нормативний документ [2], що містить методику дослідження, то для NOVETC™ 1230 проведення ідентифікації є проблематичним через відсутність стандартизованої методики.

Метою роботи було дослідження хладонів методами УФ-спектроскопії та мас-спектрометрії, одержанні УФ-, мас-спектрів еталонних хладонів 114B2, NOVETC™ 1230.

Матеріали: хладон 114B2 з масовою часткою основної речовини не менше 99,5%; хладон NOVETC™ 1230 з масовою часткою основної речовини 99,9%.

Для проведення експерименту використано мас-селективний одноквадрупольний детектор серії 6100 виробництва фірми Agilent Technologies з джерелом іонізації Maltimod source, що поєднує в собі одночасну іонізацію електростатичним розпиленням і хімічну іонізацію при атмосферному тиску (MM-ES+APCI). Такий тип детектора застосовується як окремо, так і в поєднанні з рідинним хроматографом. У нашому випадку – це хроматограф Agilent 1200, оснащений діодно-матричним детектором, який працює в

діапазоні довжин хвиль 190-950 нм. Реєстрація УФ-спектрів можлива одночасно на 5-ти заданих довжинах хвиль. Введення проби хладону в систему хроматограф-мас-селективний детектор здійснювали мікрошприцом Hamilton через інжектор з каліброваною петлею на 20 мкл.

Аналіз хладонів проводили у потоці елюента – чотирихлористого вуглецю, що проходить крізь проточну кювету діодно-матричного детектора і далі через мас-селективний детектор.

Умови проведення досліду, параметри роботи обох детекторів, обробку одержаних результатів задавали та здійснювали за допомогою програмного забезпечення «ChemStation Rev.V.03.01».

Параметри роботи діодно-матричного детектора:

діапазон запису УФ-спектру – 200-360 нм, крок - 2нм;
запис спектрів на довжині хвилі 265 нм, (265 нм – границя пропускання CCl₄)
режим реєстрації спектрограм – every 2nd spectrum
ширина щілини детектора – 4 нм;

інші параметри встановлені по замовчуванню ChemStation Rev.V.03.01 у меню детектора.

Параметри роботи мас-селективного детектора:

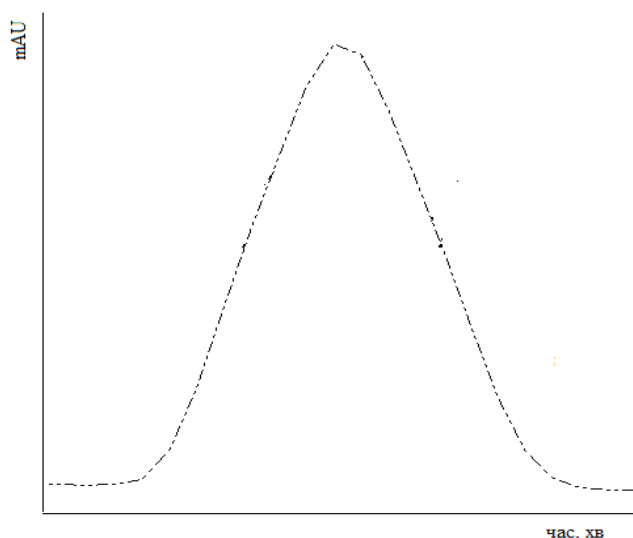
температура газу 350 °C;
розхід газа-осушувача 5,0 л/хв.;
тиск на розпилювачі 40 psi;
температура випаровувача 250 °C;
напруга на капілярі 2000 В;
коронний розряд 5μA;

режим Scan – реєстрація іонів в діапазоні мас від 50 до 400 в Negative Mode (від’ємних іонів M⁻) і Positive Mode (позитивних іонів M⁺);

розрахунок маси іону з дефектом маси в інтервалі від -0,3 до 0,7 m/z;

інші параметри встановлені по замовчуванню ChemStation Rev.V.03.01 у меню детектора.

Проби хладонів 114B2 та NOVEC™ 1230, дозовані у потік елюента, пройшовши діодно-матричний детектор, фіксуються у вигляді Гаусових піків, один з яких представлено на рисунку 1.



Пік хладону NOVEC™ 1230 за формою подібний до піку 114B2, тому на рисунку він не представлений. Слід також відмітити те, що Гаусові піки хладонів, які реєструються на довжинах хвиль більших за 265 нм – додатні (пік вершиною спрямований вгору), а при реєстрації на менших за 265 нм – від’ємні.

Рисунок 1 – Гаусовий пік 1,1,2,2-тетрафтордиброметану

На рисунку 2 наведено УФ-спектр хладону 114B2 та NOVEC™ 1230. Максимум смуги поглинання для 1,1,2,2-тетрафтордиброметану знаходиться на довжині хвилі 278 нм та має чітко виражений екстремум. Для додекафтор-2-метилпентан-3-ону максимум смуги поглинання більш пологий і знаходиться в межах 300-325 нм.

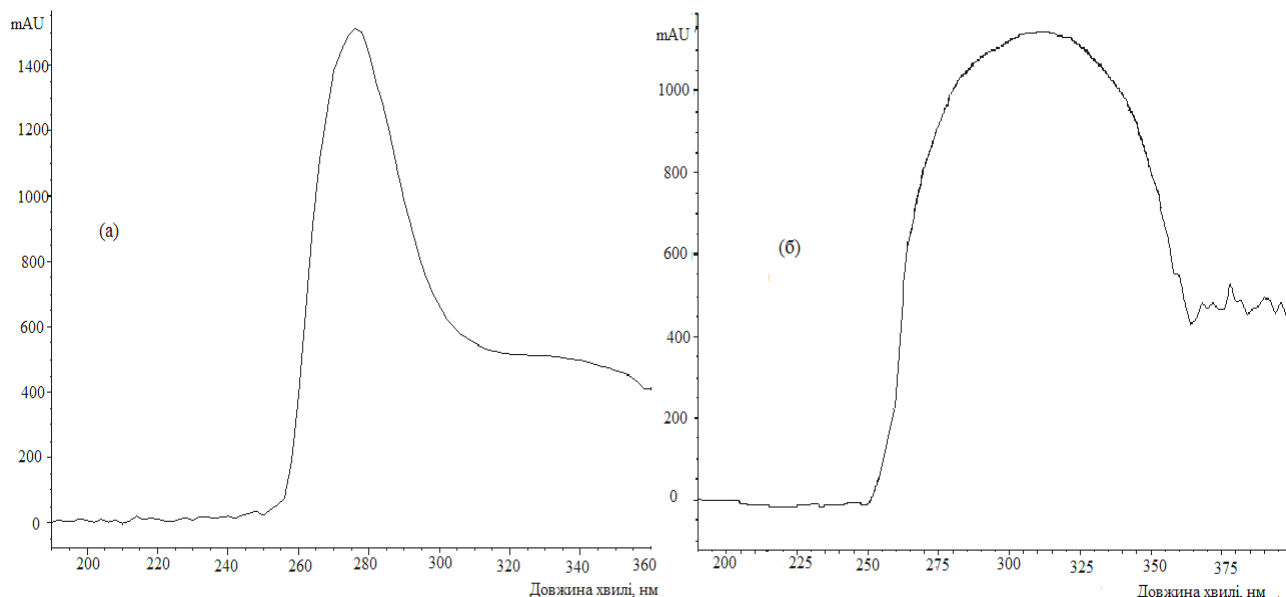
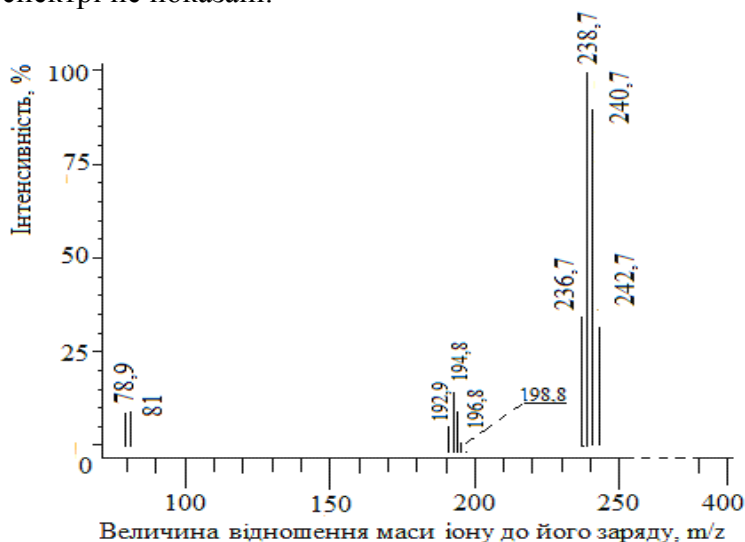


Рисунок 2 – УФ-спектри 1,1,2,2-тетрафтордиброметану (а) і додекафтор-2-метилпентан-3-ону (б).

Спектри, записані на відмінних від 265 нм довжинах хвиль (210, 230, 254, 280 нм) дають відхилення до 2-х нм у різні сторони від максимальної смуги поглинання ультрафіолету.

Мас-спектр хладону 114В2 представлено на рисунку 3. Спектр знято у діапазоні мас від'ємно заряджених іонів. Інтенсивність іонів фрагментів молекул, що менше 5 %, на спектрі не показані.



У спектрі зафіксовано інтенсивності іонів ізотопів ^{79}Br , ^{81}Br (78,9 і 80,9 – ізотопічні маси Br).

Кластер іонів з масами в межах 190-200 представляє собою асоціати бромю і хлору. Хлор, маючи ізотопічні маси 35 і 37, входить до складу домішок у товарному хладоні 114В2. Асоціати мають такий склад:

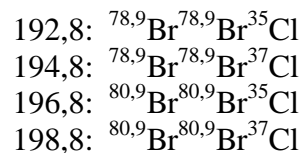
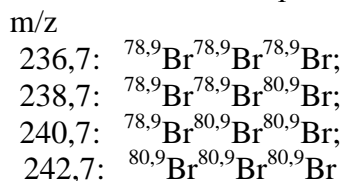


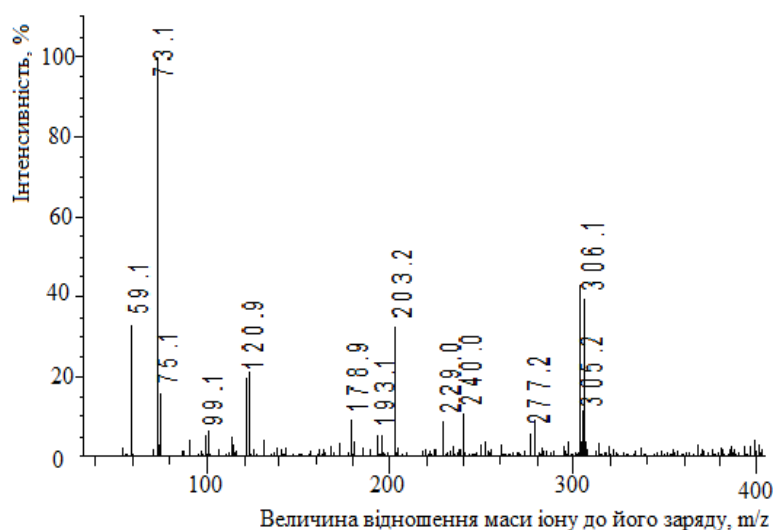
Рисунок 3 – Мас-спектр 1,1,2,2-тетрафтордиброметану, знятий у режимі Scan в Negative Mode.

Наступний кластер, на якому зафіксовано чотири інтенсивності, належить іонам бромю, що знаходяться в асоційованому стані. Розраховані ізотопічні маси асоціатів бромю повністю співпадають з числовими значеннями m/z спектра.



Утворення таких асоціатів галогенів, їх можливі види описано у роботі [3]. Зважаючи на наявність інтенсивностей бром у спектрі, відношення m/z можна зробити висновок щодо легкого елімінування галогену з молекули 1,1,2,2-тетрафтордиброметану.

На рисунку 4 представлено мас-спектр 1,1,2,2-тетрафтордиброметану у діапазоні мас позитивно заряджених іонів. На мас-спектрі відсутній молекулярний іон M^+ ($m/z = 259,8$, $F_2CBr BrF_2C^+$), що пояснюється вже згаданим вище легким елімінуванням галогену.



Іони, що утворюються при фрагментації:

- m/z
- 120,9: $F_3C F_2C^+$
- 178,9: $F_2CBr F_2C^+$
- 203,2: $F_3C FC^+ FC CF_3$
- 240,0: $F_3C FCCl FC^+ CF_3$
- 229,0: $F_3C BrC^+ CF_3$
- 277,2: $F_3C FCCl FCIC^+ CF_3$

Рисунок 4 – Мас-спектр 1,1,2,2-тетрафтордиброметану, знятий у режимі Scan в Positive Mode.

Інші фрагментарні іони із зафіксованими у спектрі m/z не ідентифіковано, що пояснюється наявністю домішок у товарному хладоні та складністю їх фрагментації. Можливо, вони утворилися при більш складній взаємодії фрагментів розщеплених молекул і не є продуктами реакції елімінування галогену. Також, не виключено, що інтенсивності не ідентифікованих іонів можуть належати джерелу іонів – розчину аналітів, які іонізують молекули хладонів в умовах досліджу.

На рисунку 5 представлено мас-спектри хладону NOVEC™ 1230.

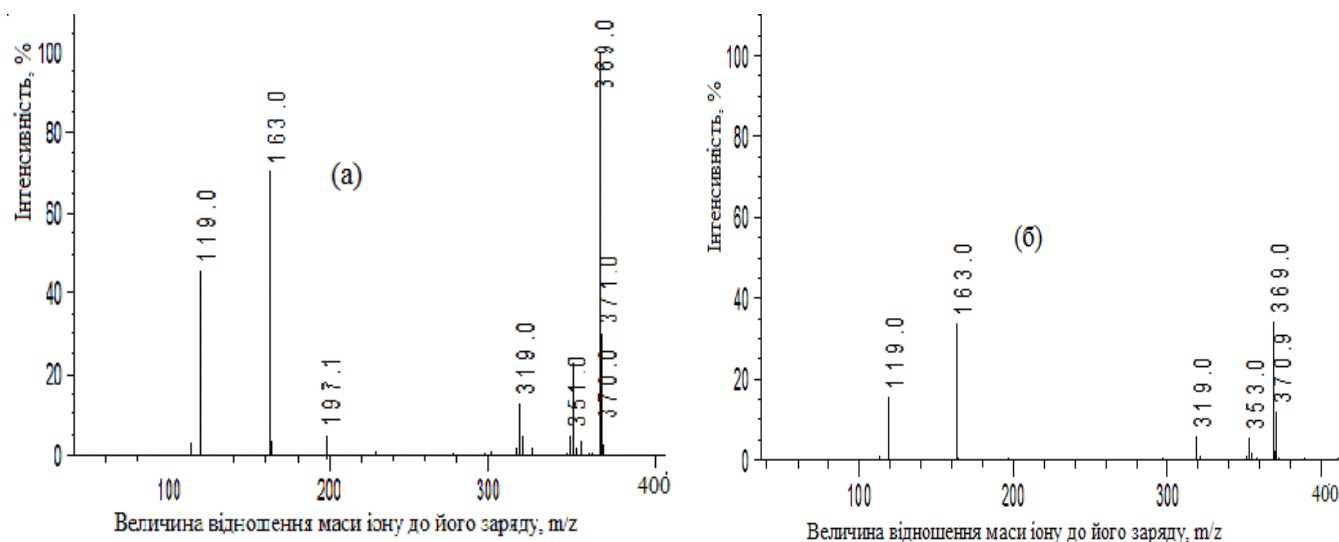


Рисунок 5 – Мас-спектри додекафтор-2-метилпентан-3-ону в режимі Scan в Negative mode (а) і Positive mode (б).

У мас-спектрах присутній кластер молекулярного іону C_6F -кетону. Мас-спектри практично ідентичні за m/z .

m/z	
119,0:	$F_3C F_2C^+$
163,0:	$(F_3C)_2 C=C^+-H$
197,0:	$(F_3C)_2 FC C \equiv O^+$
319,0:	$(F_3C)_2 FC C=O^+ \cdot F_2C F_3C$

Присутність інших інтенсивностей іонів пояснюється вже згаданими вище, стосовно хладону 114В2, причинами.

Одержані результати свідчать про можливість ідентифікації хладонів методами УФ-спектроскопії та мас-спектрометрії. Результати не дають змоги оцінювати кількісний склад хладонів. Спектри поглинання ультрафіолету дають малоцінну інформацію і можуть бути використані лише як допоміжні дані для ідентифікації хладонів. Мас-спектри хладону 114В2 вказують на проходження реакції елімінування Br з молекули 1,1,2,2-тетрафтордиброметану з розривом зв'язку C–Br, утворення асоціатів галогену, відсутність молекулярного іону M^+ . По спектрам, знятим в режимі Scan в Negative mode, можна однозначно стверджувати про аналіз бромвмісних сполук. Мас-спектри C_6F -кетону містять молекулярний іон, ацильний іон і іон алкільної групи, що утворюються при α -розщепленні. Ацильний іон не втрачає молекулу CO (відсутній іон з $m/z=169$) про легкість втрати якої зазначено у [4].

Таким чином, застосовані фізико-хімічні інструментальні методи досліджень дали змогу одержати експериментальні дані, за якими можна здійснити попередню якісну оцінку хладонів. Застосована "м'яка" іонізація молекул хладонів дозволяє отримувати мас-спектри з відносно невеликою кількістю інтенсивностей, за якими можна простежити механізми перетворень молекул органічних сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ліхньовський Р. В. До питання ідентифікації хладонів та визначення показника вмісту основної речовини // Науковий вісник УкрНДІПБ. - №1 (25), 2012 – с. 152-159.
2. ГОСТ 15899-93. 1,1,2,2-тетрафтордиброметан (хладон 114В2). Технические условия. [Действующий от 1995-01-01]. — Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Изд-во стандартов, 1993 – 14с.
3. Edmond de Hoffman and Vincent Stroobant. Mass Spectrometry. Principles and Applications. Third Edition / John Wiley & Sons Ltd, 2007.– 502 p.
4. Вульфсон Н.С. Мас-спектрометрия органических соединений/Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312с.

