

УДК 51:547.284

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ  
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА  
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

**М. А. БОНДАРЕНКО, В. И. ПИЧУЖКИН, Д. А. КНЯЗЕВ**  
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Изучение фотолиза растворов гексафтор-ацетона (ГФА) затруднено вследствие высокой активности и лабильности этого соеди-

нения. Способность ГФА образовывать со многими растворителями устойчивые аддукты обуславливает необходимость использо-

вания лишь инертных соединений — перфторуглеродов, в частности перфтороктана. Для точных фотохимических измерений концентрация ГФА не должна превышать  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  моль, что при объеме ампул 1 мл составляет  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  моль. Химическая активность и неустойчивость ГФА затрудняют проведение газохроматографических исследований [1]. Поэтому нами предлагается методика масс-спектрометрического анализа ГФА для определения его содержания в разбавленных растворах перфторуглеродов.

### Экспериментальная часть

Использовали масс-спектрометр МИ-1201. Напускное устройство этого прибора было изменено. С целью уменьшения объема коммуникаций и сорбции металлическими поверхностями химически активного ГФА система газового напуска в пределах дозирующего вентиля была сделана из стекла. Схема напускного устройства приведена на рис. 1. Ампула с подготовленной для ана-

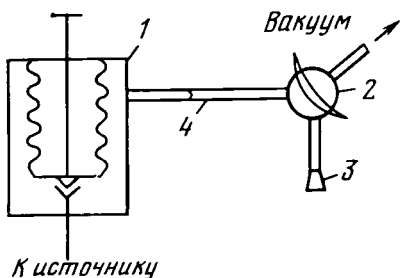


Рис. 1. Модифицированное напускное устройство масс-спектрометра.

1 — дозирующий вентиль; 2 — стеклянный трехходовой вакуумный кран; 3 — нормальный шлиф, диаметр 14 мм; 4 — переход ковар — стекло.

лиза пробой присоединялась к напускному устройству на нормальном шлифе  $d$  14 мм, откачивалась форвакуумным насосом при замороженной жидким азотом пробе ГФА и затем соединялась краном 2 с дозирующим вентилем.

### Результаты и их обсуждение

Попытки провести масс-спектрометрический анализ путем напуска в источник паров раствора ГФА в перфтороктане к успеху не привели. Из-за малой концентрации ГФА доля его в парах была небольшой. Этим объясняется наложение близлежащих пиков ГФА на пики больших интенсивностей, принадлежащих масс-спектру перфтороктана, что сказалось на точности результатов. Проблема выделения столь малых количеств ГФА из раствора была решена следующим образом. Из-за наличия в молекуле ГФА двух электроакцепторных трифторметильных групп на центральном атоме углерода создается дефицит электронной плотности, с чем связана способность этого соединения образовывать с фторидами калия и цезия устойчивые при комнатной температуре аддукты [2]. В работе использовали фторид калия, осушенный под вакуумом при температуре  $100^\circ$ . Выделение ГФА из

раствора проводили в системе, изображенной на рис. 2. Ампулу 1 после фотолиза от-

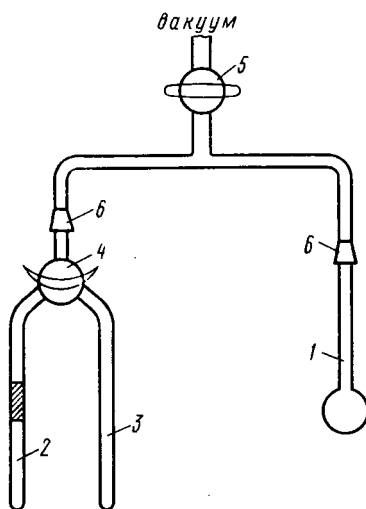


Рис. 2. Система для выделения ГФА.

1 — ампула с раствором после фотолиза; 2 — ампула со слоем пористого фторида калия; 3 — ампула калиброванного объема для анализа ГФА на масс-спектрометре; 4 и 5 — вакуумные стеклянные краны; 6 — нормальные шлифы, диаметр 14 мм.

качивали при заморозке раствора жидким азотом до давления  $10^{-3}$  Па. Затем система отсекалась от вакуумного насоса, раствор размораживался и переконденсировался под вакуумом в ампулу 2 через пористый слой фторида калия. Затем ампула 2 размораживалась и перфтороктан переконденсировался опять в ампулу 1. После полного испарения перфтороктана из ампулы 2 кран 4 переводился в положение, при котором сообщались ампулы 2 и 3. Ампула 2 и содержащийся в ней пористый слой фторида калия с адсорбированным ГФА нагревались в течение часа до  $150$ — $160^\circ$ . Выделяющийся гексафторацетон конденсировался в ампуле 3. Анализ ГФА проводился в ампуле 3, которая вместе с краном 4 присоединялась на шлифе к системе газонапуска масс-спектрометра.

Сначала был получен полный масс-спектр ГФА в интервале молекулярных масс 60—167, основные его пики приведены в таблице. При энергии ионизации около 70 эВ были получены соотношения интенсивностей пиков, хорошо согласующиеся с литературными данными [3]. Принадлежность каждого из пиков масс-спектру ГФА была проверена по отношению интенсивностей пиков фрагментов, содержащих изотопы  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ . Полученные отношения отвечают природному содержанию изотопов углерода и указывают на количество атомов углерода в данном фрагменте. Все дальнейшие количественные измерения во избежание ошибок проводились по характерным только для ГФА пикам масс: 97 ( $\text{CF}_3\text{CO}^+$ ), 147 ( $\text{CF}_3\text{COCF}_2^+$ ), 166 ( $\text{CF}_3\text{COCF}_3^+$ ). Для калибровки результатов количественных масс-спектрометрических измерений задавали различные значения давления чистого

### Характерные пики масс-спектра ГФА

Ион	Масса иона с изотопом $^{12}\text{C}$	Интенсивность, полученная в работе, %	Интенсивность, по литер. данным [3], %	Соотношение интенсивностей пиков одинаковых фрагментов с различными изотопами углерода, %
$\text{CF}_3^+$	69	100	100	100:1,105
$\text{CF}_3\text{CO}^+$	97	53	58	100:2,2
$\text{CF}_3\text{COCF}_2^+$	147	15,3	19	100:3,3
$\text{CF}_3\text{COCF}_3^+$	166	4,5	4,9	100:3,3

ГФА в ампуле известного объема. При этом пропускной зазор дозирующего вентиля был строго постоянным. Добавление в ампулу с чистым ГФА перфтороктана в количестве, сравнимом с количеством его в пробе после очистки, не приводило к заметным изменениям в интенсивности пиков масс-спектра ГФА. Для внесения поправки на нестабильность настройки масс-спектрометра использовали ксенон. С этой целью перед каждым анализом ГФА определяли интенсивность пика ксенона при тех же ионизирующем и фокусирующем напряжениях и зазоре дози-

рующего вентиля масс-спектрометра, что и при предыдущем анализе. Среднее расхождение результатов при внесении поправки не превышало 5 %.

#### Заключение

Разработанная методика масс-спектрометрического анализа гексафторацетона позволяет определить его содержание в разбавленных растворах перфторуглеродов. Метод выделения ГФА дает возможность производить очистку его и от продуктов фотоллиза — перфторэтана и оксида углерода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коэмец Л. А., Дмитриева Т. М., Виленчик Я. М. и др. — Газохроматографический анализ гексафторацетона. — Журн. аналит. химии, 1979, 2, с. 1609. — 2. Hirschman R. P. — J. Chromatogr., 1970, vol. 93, p. 4596. — 3. Dubbley F. B., Cady G. H., Crittenden A. L. — Org. Mass Spectr., 1971, vol. 5, p. 953.

*Статья поступила 10 ноября 1982 г.*

#### SUMMARY

Methods of MC-analysis of hexafluoroacetone dissolved in inactive carboperfluorines, in perfluooctane were elaborated. Hexafluoroacetone was obtained by its chemisorption on anhydrous potassium fluorid during recondensation of the solution. Filling device of mass-spectrometer MI-1201 for hexafluoroacetone analysis is made of glass. Under quantitative analysis the average difference in results was 5 per cent.