

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ДИТИОЛА С ЦЕЛЬЮ МОДИФИКАЦИИ
УГОЛЬНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ТОКСИЧНЫХ
ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ В ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ГХ-МС**

Юдина Н.С., Тюнин М.А., Ильинский Н.С., Усачева А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Государственный научно-исследовательский испытательный институт военной медицины»

Министерства обороны Российской Федерации

195043, г. Санкт-Петербург, ул. Лесопарковая, д. 4,

телефон/факс: 8(812)775-02-41,

e-mail: gniiivm_7@mil.ru

Резюме. Исследована возможность использования модифицированного дитиолом (3,4-димеркаптотолуолом) угольного сорбента для обеспечения пробоотбора и количественного определения продуктов горения политетрафторэтилена в воздухе методом ГХ-МС/МС анализа. В лабораторных условиях выполнена количественная оценка содержания перфторизобутилена путем измерения продукта его реакции с дитиолом (5-метил-2-[2,2,2-трифторо-1-(трифторметил)этилиден]-1,3-бензодитиол). Предлагаемый методический подход позволил провести количественный анализ фторолефина в диапазоне концентраций 0,04 – 4 мг/л. Предложенный способ может быть использован для оценки содержания летучих фторолефинов при изучении опасности продуктов горения фторсодержащих полимеров.

Ключевые слова: горение, политетрафторэтилен, перфторизобутилен, количественный анализ, воздух, 3,4-димеркаптотолуолом, ГХ-МС/МС

**EXPERIENCE OF DITHIOL APPLICATION WITH THE PURPOSE OF
MODIFICATION OF CHARCOAL FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF TOXIC
ORGANOUS COMBUSTION PRODUCTS IN AIR BY GC-MS METHOD**

Yudina N.S., Tyunin M.A., Ilinskiy N.S., Usacheva A.A.

*State Scientific Research Testing Institute of Military Medicine, Ministry of Defense of
Russian Federation*

195043, Saint Petersburg, Lesoparkovaya Str., 4,

phone/fax: 8(812)775-02-41,

e-mail: gniiivm_7@mil.ru

Abstract. The possibility of using a modified dithiol (3,4-dimercaptotoluene) of a charcoal to provide air sampling for assessing the content of combustion products of polytetrafluoroethylene by GC-MS / MS analysis. The amount of perfluoroisobutylene content was measured under laboratory conditions by measuring the product of its reaction with dithiol (5-methyl-2-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethylidene]-1,3-benzodithiol). The proposed methodological approach allowed conducting a quantitative analysis of fluoroolefine in the concentration range of 0.04–4 mg / l. The proposed method can be used to assess the content of volatile fluoroolefins in the study of the danger of the products of combustion of fluorine-containing polymers.

Keywords: burning, polytetrafluoroethylene, perfluoroisobutylene, quantitative analysis, air, 3,4-dimercaptotoluene, GC-MS/MS

Введение. Известно, что существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимерных материалов для использования в промышленности и быту, является их токсикологическая опасность, обусловленная термоокислительными процессами генерации токсических газов, паров и дымов при пожарах и при высокотемпературных технологических процессах [1].

В настоящее время наименее изученными по параметрам опасности для здоровья человека и окружающей среды остаются продукты горения фторсодержащих полимеров, в частности фторопластов. Летучие фторсодержащие соединения, образующиеся в результате их термодеструкции, крайне опасны как при хроническом так и при остром воздействии [2, 3]. Качественная и количественная оценка содержания токсичных фторорганических соединений в воздухе осложнена по причине быстрой деградации соединений, а существующие в настоящее время способы идентификации и количественного анализа полного спектра продуктов горения в воздухе длительны и сложны в выполнении [4].

Для идентификации и количественного анализа высокотоксичных летучих фторалкенов, в частности гексафторпропилена и перфторизобутилена, в воздухе актуальными представляются исследования по совершенствованию методов пробоотбора, основанных на использовании модифицированных сорбентов, для последующего анализа методом тандемной масс-спектрометрии (МС/МС). Одним из возможных вариантов реализации данного подхода рассматривается использование нуклеофильных агентов, например 2-аминобензолтиола или 3,4-димеркаптотолуола, обеспечивающих при пробоотборе дериватизацию фторалкенов [5].

Цель исследования. Оценка возможности использования модифицированного дитиолом (3,4-димеркаптотолуолом) угольного сорбента для обеспечения пробоотбора и количественного определения в воздухе продуктов горения политетрафторэтилена методом ГХ-МС/МС анализа.

Материалы и методы. Высокая степень реакционной способности фторолефинов по отношению к нуклеофильным агентам, в частности соединения с сульфгидрильными и первичными амино-группами [2], определило выбор дитиола (3,4-димеркаптотолуола) в качестве наиболее активного и селективного реагента для связывания фторпроизводных органических соединений в воздухе. Реакция нуклеофильного соединения второго порядка происходит по схеме, представленной на рисунке 1. Добавка триэтиламина позволяет связать образующийся в результате реакции фтороводород.

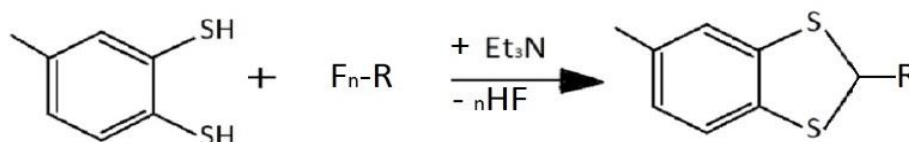


Рисунок 1 – Схема взаимодействия дитиола (3,4-димеркаптотолуола) с фторолефинами

Для оценки возможности использования дитиола для модификации угольного сорбента были сконструированы специальные сорбционные фильтры с сорбентом-носителем марки БАУ-А массой 0,6 г. Угольный сорбент предварительно пропитывали раствором дитиола в диэтиловом эфире. Апробацию методики пробоотбора проводили при моделировании термолиза политетрафторэтилена в камере объемом 100 л при температуре 440–750 °С в течение 6 мин. Газо-воздушную смесь, содержащую продукты термолиза фторопласта, отбирали через фильтры с модифицированным сорбентом с помощью аспиратора при скорости потока 5 л/мин в течение 20 мин. Продукты реакции экстрагировали с угольного сорбента путем промывки неполярным органическим растворителем (н-гексан) объемом 6 мл и анализировали методом газовой хроматографии совмещенной с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС).

Результаты и их обсуждение. Предварительно в серии экспериментов проводили качественный анализ проб, содержащих продукты реакции летучих фторорганических соединений с 3,4-димеркаптотолуолом. Анализ масс-хроматограмм показал наличие в анализах фторпроизводного 3,4-димеркаптотолуола - 5-метил-2-[2,2,2-трифторо-1-(трифторметил)этилиден]-1,3-бензодитиола с молекулярной массой 315.98 г/моль и характерным масс-спектром фрагментации. В условиях положительной ионизации массозарядное число (m/z) молекулярного иона обнаруженного соединения имело значение

316.9, а характерным фрагментным ионам соответствовали следующие значения m/z : 297.7 (- F), 266.7 (-CF₂), 247.9 (- CF₃).

Возможность проведения количественного анализа содержания летучих фторорганических соединений с использованием модифицированного сорбента была исследована в экспериментах с моделированием высокотемпературного горения фторопласта в различных количествах в камере объемом 100 л. Построение градуировочной зависимости с целью определения содержания фторсодержащих продуктов горения в пробах воздуха было проведено на основании данных ГХ-МС/МС анализа. Градуировочные образцы были получены при сжигании навесок полимера в диапазоне масс, указанном на рисунке 2.

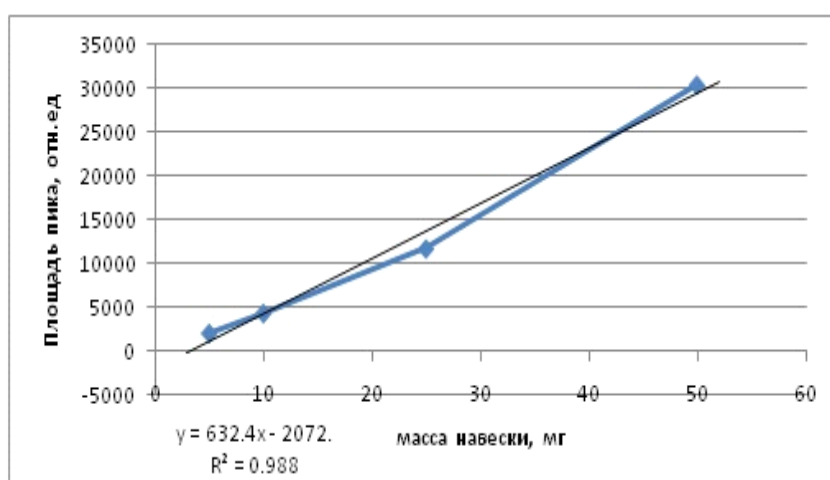


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности сигнала 5-метил-2-[2,2,2-трифторо-1-(трифторметил)этилиден]-1,3-бензодитиол от концентрации исходного полимера

Уравнение градуировочной зависимости (рисунок 2) $y=632.4x-2072$ имело прямолинейный характер в диапазоне концентраций 0,04–4 мг/л по анализируемому соединению, а коэффициент корреляции полученной зависимости (R^2) составил 0.988.

Высокая чувствительность 3,4-димеркаптотолуола к реакции с перфторизобутиленом позволила выполнить количественный анализ фторолефина в пробах воздуха с достаточно высокой чувствительностью. Несмотря на то, что 3,4-димеркаптотолуол как реагент для химической стабилизации целевых соединений не является селективным, его реакция с фторолефинами энергетически более выгодна по отношению к прочим веществам. В этой связи окисление 3,4-димеркаптотолуола кислородом воздуха не снижает его активности в процессе пробоотбора.

Выводы. Таким образом, в ходе настоящего исследования показана возможность использования 3,4-димеркаптотолуола для получения модифицированного угольного сорбента, обеспечивающего проведение пробоотбора и количественного определения в

воздухе продуктов горения политетрафторэтилена, в частности перфторизобутилена. Использованный модифицированный угольный сорбент марки БАУ-А не влиял на уровень фона масс-хроматограмм аналитов, что подтверждалось регистрацией воспроизводимого аналитического сигнала с построением градуировочной зависимости, позволившей провести измерение содержания перфторизобутилена в пробах воздуха в диапазоне концентраций 0,04–4,0 мг/л. Предложенный метод может быть использован для оценки содержания летучих фторолефинов при изучении опасности продуктов горения фторсодержащих полимеров.

Литература.

1. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития // Рос. хим. журн. – 2008. – Т.52, № 3. – С.7-12.
2. Шафран Л.М. Токсикология горения: Основные задачи и перспективы развития // Актуальные проблемы транспортной медицины: окружающая среда; профессиональное здоровье; патология. – 2006. – Т.6, № 4. – С. 23-32.
3. Тришкин Д.В. Пульмонотоксичность продуктов горения синтетических полимеров / Тришкин [и др.] // Сибирский научный журнал. – 2018. – Т.38, № 4. – С.114-120.
4. Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – 2008. – М.: Энергоатомиздат. – С. 23-24.
5. Muir B. Analysis off chemical warfare agents III. Use of bis-nucleophiles in the trace level determination of phosgene and perfluoroisobutylene / B. Muir [et al] // J.Chrom.A. – 2005. – Vol. 1098. – P.156-165.