

УДК 543.61+543.67+543.51

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИИ В СОЧЕТАНИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ С ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2022 г. И. А. Ревельский^а, Ю. С. Яшин^а, Д. А. Чепелянский^а,
А. С. Самохин^а, А. И. Ревельский^{а, *}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва 119991 Россия

*e-mail: sorbent@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 29.10.2021 г.

Принята к публикации 30.10.2021 г.

Обнаружение примесей в высокочистых веществах является актуальной задачей. В ее решении может помочь сочетание хромадистилляции и масс-спектрометрии с фото-ионизацией при атмосферном давлении. Сочетание этих методов позволяет регистрировать масс-спектры примесей, содержащихся в высокочистых органических веществах, не отделяя их от основного компонента. При этом ионы основного компонента, образовавшиеся в результате фотоионизации при атмосферном давлении, выполняют роль вещества-реагента для искомым примесей в режиме фотохимической ионизации при атмосферном давлении. Возможен выбор условий, при которых число пиков, регистрируемых в масс-спектре смеси, соответствует числу компонентов смеси, и каждый пик соответствует ионам M^+ либо MH^+ компонента смеси. Получаемая информация – число примесей в исследуемом веществе (в данной работе в метилметакрилате) и их целочисленные молекулярные массы.

Ключевые слова: хромадистилляция, масс-спектрометрия с фото- и фотохимической ионизацией при атмосферном давлении, высокочистые органические вещества, метилметакрилат, примеси.

DOI: 10.31857/S004445022207009X

Обнаружение низкомолекулярных летучих и среднелетучих примесей в высокочистых органических веществах, когда концентрация основного компонента много выше концентрации примесей, присутствующих в смеси, и число этих примесей и их природа неизвестны, представляет собой сложную задачу. При использовании для решения такой задачи метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с электронной ионизацией во время выхода основного компонента из колонки поток газа-носителя желательнее перенаправить в другой детектор (например, пламенно-ионизационный) либо на сброс (например, с помощью системы переключения потоков Дина) [1]. Другой вариант – выключение катода источника ионов во время выхода основного компонента. В обоих случаях теряется информация о примесях, элюирующихся из колонки вместе с основным компонентом. При неизвестном составе примесей задача может быть не решаемая с помощью метода ГХ-МС.

Новые возможности регистрации аналитических сигналов примесей в высокочистых летучих

органических веществах на фоне основного компонента открываются при использовании метода хромадистилляции в сочетании с масс-спектрометрией с фотоионизацией при атмосферном давлении [2]. В этом методе при прохождении зоны паров основного компонента и примесей через камеру ионизации происходит их мягкая ионизация УФ-излучением и фотохимическая ионизация примесей образовавшимися ионами основного компонента [3]. В этом случае пары основного компонента выполняют роль вещества-реагента. Число пиков, регистрируемых в масс-спектре смеси, может соответствовать числу компонентов смеси и каждый пик может соответствовать ионам M^+ , либо MH^+ компонента смеси. Число регистрируемых в масс-спектре пиков может превышать число примесей за счет регистрации кластерных ионов основного компонента и примесей (M^+)_n, ($M^+Mпр$)_m, либо ($MH^+Mпр$)_n. Эти пики являются дополнительным доказательством регистрации ионов M^+ и MH^+ и соответственно молекулярных масс примесей. Кластерные ионы могут быть учтены и исключены из

масс-спектра за счет увеличения температуры источника ионов. Получаемые данные дают информацию и о числе коэлюируемых с основным компонентом примесей, что расширяет число обнаруживаемых компонентов анализируемой смеси неизвестного состава. Чувствительность регистрации примесей в этом случае может быть на два порядка выше, по сравнению с масс-спектрометрией с фотоионизацией (МС(ФИАД)) [4].

В отличие от хроматографии, разделение в хромадистилляции происходит в пустом кварцевом капилляре с градиентом температуры по его длине в потоке газа-носителя в результате многократно повторяющихся актов испарения и конденсации. Хромадистилляция обеспечивает формирование в газовом потоке ступени (зоны) постоянной концентрации паров основного компонента в течение определенного времени, определяемого величиной анализируемой пробы [5], температурой конечной части капилляра и упругостью пара основного компонента при этой температуре.

Согласно теории хромадистилляции, фронтальная часть такой ступени должна быть обогащена более летучими примесями, чем основной компонент, а замыкающая часть — более высококипящими примесями [6]. Таким образом, происходит групповое разделение примесей без их полного отделения от основного компонента.

В случае сочетания хромадистилляции с МС(ФИАД) примеси регистрируются в процессе их фотохимической ионизации в источнике ионов без их предварительного отделения от основного компонента.

Целью настоящей работы являлась регистрация числа примесей в образце метилметакрилата (ММА) (с получением информации о предполагаемой целочисленной молекулярной массе) при использовании метода хромадистилляции в сочетании с масс-спектрометрией с фотохимической ионизацией при атмосферном давлении (ХД/МС(ФХИАД)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хромато-масс-спектрометр модели 4021 фирмы "Finnigan" (США), на котором был установлен разработанный нами источник ионов с фотоионизацией при атмосферном давлении (ФИАД) [7].

В качестве источника УФ-излучения использовали криптоновую газоразрядную лампу с энергией фотонов 10.6 эВ. Температура испарителя хроматографа и температура источника ионов — 250°C. Объем анализируемой пробы метилметакрилата (плотность — 0.94 г/мл, температура кипения — 101°C) составил 1 мкл. Для обеспечения режима хромадистилляции пробу ММА

вводили микрошприцем в испаритель газового хроматографа при 250°C. Пары ММА в потоке гелия поступали в охлажденный до комнатной температуры кварцевый капилляр внутренним диаметром 0.25 мм и длиной 2 м. Далее пары сконденсированного ММА в потоке газа-носителя по обогреваемой до 250°C линии поступали в ионизационную камеру источника ионов. В конце регистрируемой ступени проводили баллистический нагрев капилляра до температуры, равной 250°C, для быстрого испарения высококипящих примесей. Ионы, образующиеся в результате фотоионизации и фотохимической ионизации при атмосферном давлении (вещество-реагент — пары основного компонента), поступали в высоковакуумную область масс-анализатора (квадруполь). Регистрацию вели в режиме полного ионного тока. Масс-спектры сканировали в интервале значений m/z 40–500 а.е.м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В масс-спектрах, зарегистрированных во время выхода хромадистилляционной ступени ММА, обнаружили целый ряд пиков с характеристическими значениями m/z (рассматривали пики с интенсивностью более 2 отн.%), предположительно соответствующими веществам-примесям с молекулярными массами в интервале от 68 до 242 а.е.м. (табл. 1). Такой вывод сделан на основании исследований масс-спектров ФХИАД различных известных соединений, выполненных нами ранее при температуре источника ионов 250°C. Эти исследования показали, что масс-спектры многих органических соединений состоят из одного пика иона M^+ и реже — из двух пиков — ионов M^+ и MH^+ . Эти данные позволили сделать предположения о значениях молекулярных масс обнаруженных примесей. Согласно ГОСТ 20370-74 [8] для ММА характерны восемь примесей с молекулярными массами 32, 58, 74, 86, 102, 110, 114 и 116, суммарная концентрация которых меньше 0.15%. Пять из них приведены в табл. 1. Кроме этих веществ, в результате данного исследования выявлено еще 29 компонентов.

Сочетание предложенного подхода с масс-спектрометрией высокого разрешения позволило бы с высокой вероятностью идентифицировать примеси, масс-спектры которых зарегистрированы в результате исследования. Информация о предполагаемой целочисленной молекулярной массе примесей также имеет практическое значение для специалистов, занимающихся синтезом, выделением и очисткой термостабильных органических веществ и синтезом из них других веществ. Эта информация важна как в случае совпадения (или различия в 1 а.е.м.) со значениями молекулярных масс применяемых в синтезе веществ или возможных побочных продуктов ре-

Таблица 1. Предполагаемые молекулярные массы* примесей в образце метилметакрилата, зарегистрированных методом хроматодистилляции в сочетании с масс-спектрометрией с фотохимической ионизацией при атмосферном давлении

№	Молекулярная масса	№	Молекулярная масса	№	Молекулярная масса	№	Молекулярная масса
1	68	10	110	19	120	28	178
2	72	11	112	20	144	29	180
3	78	12	114	21	146	30	186
4	84	13	116	22	154	31	196
5	86	14	118	23	156	32	218
6	96	15	120	24	158	33	220
7	100 (ММА)	16	126	25	162	34	242
8	102	17	128	26	168		
9	104	18	140	27	176		

* Молекулярные массы рассчитаны из предположения, что зарегистрированные значения m/z в масс-спектрах соответствуют M^+ либо M^+ и MH^+ .

акций, так и в случае обнаружения дополнительных неизвестных соединений. Предлагаемый подход – это своеобразный скрининг, позволяющий быстро (3–5 мин) выявлять число примесей в образцах химической продукции и их целочисленные молекулярные массы.

* * *

При исследовании образца метилметакрилата сочетание хроматодистилляции с МС(ФХИАД) позволяет зарегистрировать характеристичные значения m/z , соответствующие предполагаемым молекулярным массам 33 соединений. Это число заметно больше числа примесей, содержание которых допустимо в ММА согласно ГОСТу 20370-74 (восемь веществ) [8]. Достоинством предложенного подхода к выявлению примесей в высококачественном метилметакрилате является возможность регистрации соответствующих им аналитических сигналов (m/z) на фоне основного компонента. При этом основной компонент не только не мешает регистрации, но и играет важную роль (вещество-реагент) в создании условий фотохимической ионизации искомым веществ при атмосферном давлении и повышении чувствительности их обнаружения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в соответствии с исследовательским проектом № 19-03-00732 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. David F., Jacq K., Sandra P., Baker A., Klee M.S. Analysis of potential genotoxic impurities in pharmaceuticals by two-dimensional gas chromatography with Deans switching and independent column temperature control using a low-thermal-mass oven module // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 396. P. 1291. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3304-9>
2. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Жуховицкий А.А., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Сочетание хроматодистилляции и хромато-хроматодистилляции с масс-спектрометрией // *Заводск. лаборатория.* 1990. Т. 56. № 7. С. 24.
3. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении и анализ многокомпонентных смесей без разделения // *Заводск. лаборатория.* 1991. Т. 57. № 3. С. 1.
4. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении, анализ алканов, спиртов, кетонов, сложных эфиров и аминов // *Изв. АН СССР. Серия Химическая.* 1986. Т. 9. С. 1987.
5. Жуховицкий А.А., Яновский С.М. Применение хроматодистилляции // *Заводск. лаборатория.* 1981. Т. 47. № 2. С. 7.
6. Яновский С.М. Применение хроматодистилляции для дозирования больших проб в газовой хроматографии при определении примесей // *Успехи химии.* 1986. Т. 55. № 7. С. 1162.
7. Полякова А.А., Ревельский И.А., Токарев М.И., Яшин Ю.С., Коган Л.О., Тальрозе В.Л. Масс-спектральный анализ смесей с применением ион-молекулярных реакций / Под редакцией Поляковой А.А. М.: Химия, 1989. С. 240.
8. ГОСТ 20370-74. Эфир метиловый метакриловой кислоты. Технические условия (с изменениями № 1,2,3). Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.12.74 № 2759. Разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. Москва: Издательство стандартов, 1989. 17 с.