

3. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, Э. М. Зотиков, В. М. Беляев, Е. Н. Кислов,. Ю. М. Джалиашвили, Пласт. массы, 1975, № 2, 33.
4. В. П. Будтов, В. М. Гальперин, Н. Г. Подосенова, В. Г. Рузышев, Е. М. Кричченко,. Г. А. Козлова, Пласт. массы, 1975, № 12, 13.
5. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, В. М. Гальперин, В. Г. Рузышев, Н. М. Домарева,. Г. А. Отрадина, Е. М. Кричченко, Высокомолек. соед., A18, 1522, 1976.

УДК 541.64 : 543.51

## ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калининович Г. А.,  
Лебедевская В. Г.*

Предложен метод идентификации продуктов деструкции высокомолекулярных соединений путем анализа совокупности масс-спектров, получаемых в процессе пиролиза при постоянной или программируемой температуре. Сравнение относительных изменений интенсивностей пиков различных ионов в разных масс-спектрах позволяет сгруппировать ионы, принадлежащие масс-спектрам отдельных продуктов деструкции, для которых относительные изменения интенсивностей пиков одинаковы на определенных временных или температурных интервалах.

Термическая деструкция в сочетании с масс-спектрометрическим анализом продуктов широко используется для исследования высокомолекулярных соединений [1—3]. Однако в случаях, когда продукты деструкции представляют собой многокомпонентные смеси, однозначная идентификация их компонентов не всегда возможна. Это обусловлено, во-первых, взаимным наложением ионов с одинаковыми массами в масс-спектрах разных компонентов, во-вторых, даже если это и не имеет места, из многогоризонтального масс-спектра смеси трудно выделить составляющие его масс-спектры отдельных компонентов или их фрагменты, достаточные для идентификации соединений.

Для выделения из масс-спектра сложной смеси продуктов деструкции масс-спектров отдельных компонентов нами использована многократная съемка масс-спектров в процессе пиролиза при постоянной или меняющейся температуре. Такой режим съемки обычно применяется для определения кинетических параметров процесса деструкции [4]. Совокупность масс-спектров, полученных при этом, может быть использована также для более надежной идентификации продуктов деструкции.

В процессе пиролиза скорость выделения различных продуктов меняется по-разному в зависимости от времени или температуры. Однако в масс-спектрах ионов одного и того же соединения соотношения интенсивностей пиков одинаковы независимо от изменения их абсолютных величин. Сравнивая кривые, описывающие изменения интенсивностей пиков отдельных ионов в процессе пиролиза, можно сгруппировать ионы, для которых изменения интенсивностей пиков имеют одинаковый характер на определенных временных или температурных интервалах. Анализ таких групп ионов осуществляется затем обычными методами идентификации веществ по их масс-спектрам: по изотопным соотношениям, характерным околосложным ионам и массам отщепляемых частиц, вероятным направлениям распада и т. п. Если не все ионы выделенной группы укладываются в такую схему, рассматривается возможность принадлежности их двум и более веществам, скорости выделения которых близки в рассматриваемом временном или температурном интервале.

Прямое сравнение изменения интенсивностей отдельных пиков в процессе пиролиза требует перебора всех попарных отношений интенсивностей пиков; это трудоемко и не очень наглядно. Сохранение отношений интенсивностей пиков  $I_1$  и  $I_2$ , постоянным в процессе пиролиза означает выполнение равенства

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{I_1 + dI_1}{I_2 + dI_2}$$

откуда

$$\frac{dI_1}{I_1} = \frac{dI_2}{I_2} = s = \text{const}$$

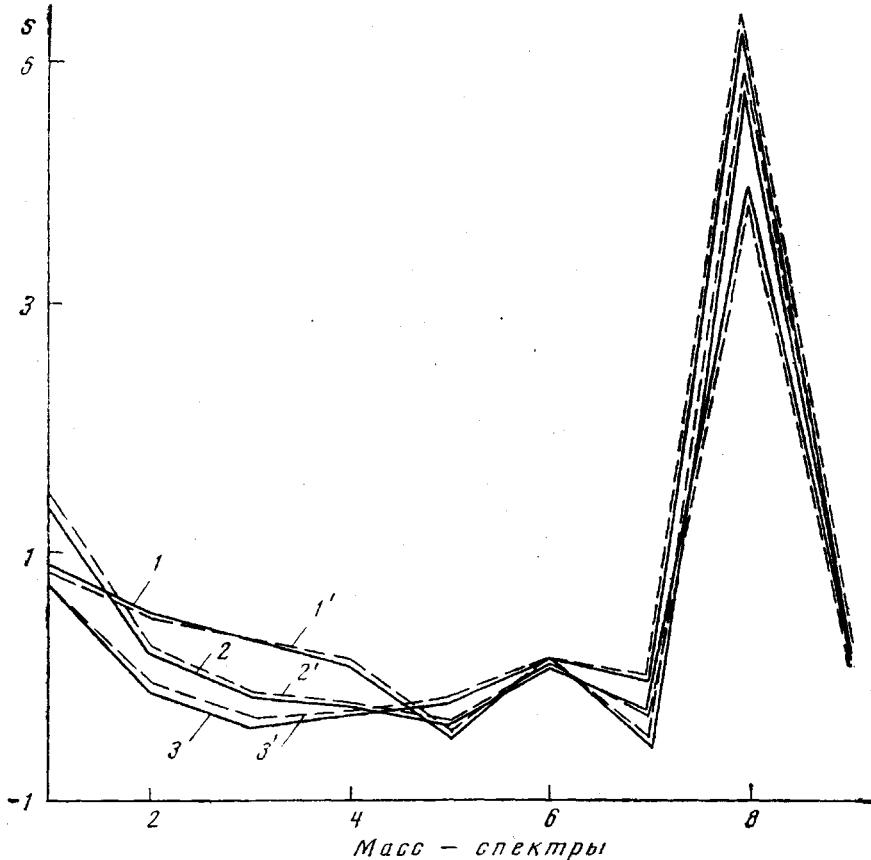
Дифференциалы можно заменить разностями интенсивностей пиков в последовательно получаемых масс-спектрах

$$s \approx \Delta I/I$$

Таким образом, для всех ионов с одинаковым характером изменения интенсивностей пиков в процессе пиролиза величины  $s$  будут иметь одинаковые значения. Однаковые значения  $s$  будут иметь не только пики ионов, принадлежащих мас-

спектру одного соединения, но также и пики ионов, принадлежащих масс-спектрам разных продуктов, имеющих одинаковые изменения скоростей выделения. Однако полная идентичность изменения скоростей выделения разных продуктов в течение длительного времени или при изменении температуры маловероятна. Анализ кривых изменения  $s$  в процессе пиролиза дает возможность оценить согласованность выделения различных продуктов деструкции.

Изменение величин  $s$  в зависимости от температуры для некоторых пиков в масс-спектрах продуктов деструкции эпоксидной смолы ЭД-20 показано на рисунке. Пиро-



Изменение величины  $s = \Delta I/I$  для некоторых ионов в процессе пиролиза эпоксидной смолы ЭД-20

$m/e = 340$  (1),  $225$  (1'),  $284$  (2),  $269$  (2'),  $228$  (3),  $213$  (3'). По оси абсцисс — номера масс-спектров, последовательно полученных в процессе пиролиза

лиз проводили на масс-спектрометре МХ-1303 с пиролитической ячейкой при программированном увеличении температуры со скоростью 15 град/мин [5]. Масс-спектры содержат в области высоких массовых чисел ионы с массами 340, 325, 284, 269, 228, 213, которые соответствуют определенным фрагментам продуктов конденсации дифенилолпропана и эпихлоргидрина [6]. Ход изменения величин  $s$  для пар ионов 340—325, 284—269, 228—213 одинаков, тогда как между этими парами наблюдаются некоторые различия. Это свидетельствует о том, что ионы с массами 284 и 228 являются молекулярными ионами отдельных продуктов деструкции, а не образуются при распаде фрагмента с молекулярным весом 340 под действием электронного удара. Ионы с массами 325, 269, 213 являются осколочными ионами, образующимися при потере метильной группы соответствующими молекулярными ионами. Интересно отметить, что различия в изменении величин  $s$  для разных ионов при более низких температурах пиролиза значительно больше, чем при более высоких температурах. Это связано с тем, что на первом этапе происходит испарение низкомолекулярных компонентов смолы, в то время как при более высоких температурах все эти фрагменты образуются, в основном, при деструкции более высокомолекулярных компонентов смолы [6].

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
2. О. П. Коробейников, Успехи химии, 38, 961, 1969.
3. Ю. А. Глаголева, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., A12, 948, 1969.
4. Р. А. Хмельницкий, И. М. Лукашенко, Г. А. Калинкевич, В. А. Кончиц, Е. С. Бродский, Изв. ТСХА, 1975, № 6, 170.
5. Е. С. Бродский, И. М. Лукашенко, В. Е. Золотухин, В. Г. Лебедевская, Ю. А. Волков, Ж. физ. химии, 49, 972, 1975; ВИНИТИ, Деп. № 2943-74, 1974.
6. И. М. Лукашенко, Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский, Г. А. Калинкевич, Н. М. Колалева, В. П. Багизат, Высокомолек. соед., A18, 1133, 1976.

УДК 541.64 : 543.422.4

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПРОНИКОВЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Попов В. Я.

В работе предложена экспериментальная методика определения глубины проникновения в спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, как наибольшего расстояния от поверхности элемента в глубь образца, на котором присутствие поглощающих центров оказывается в отражении. Схема эксперимента и обработка данных построена на диффузионной модели. Приводятся результаты для глубины проникновения на элементах, выполненных из Ge и KRS с различными углами.

Как известно [1], в основе метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) абсорбционной спектроскопии лежит явление полного внутреннего отражения (ПВО) и сопровождающий его эффект проникновения падающего излучения за границу отражения. При этом проникающее поле характеризуется затухающей по экспоненциальному закону амплитудой  $E$

$$E = E_0 \exp(-z/d_p), \quad (1)$$

где  $z$  — расстояние от поверхности отражения в оптически менее плотную среду,  $d_p$  — параметр затухания, зависящий от оптических свойств сред, угла падения  $\theta$  и длины волны  $\lambda$

$$d_p = \lambda / 2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления оптически более плотной и менее плотной сред соответственно.

Более общее выражение для  $d_p$  с учетом показателя поглощения второй среды приводится в работе [2].

Проникающее в среду излучение взаимодействует с поглощающими молекулами, что приводит к нарушению ПВО в соответствующих спектральных интервалах, причем отклонение коэффициента отражения от единицы пропорционально концентрации поглощающих молекул и глубине проникновения излучения. В спектроскопии НПВО за глубину проникновения или толщину анализируемого слоя принимают расстояние от границы, на котором поле спадает в  $e$  раз. При этом предполагается, что поглощающие молекулы, расположенные на большом расстоянии, не оказывают влияния на коэффициент отражения. В некоторых работах за глубину проникновения принимают расстояние, на котором квадрат амплитуды (интенсивность) спадает в 2,  $e$  или даже 1000 раз [2, 3]. За толщину анализируемого слоя принимают также эффективную толщину [4]. Эффективная толщина определяется как толщина образца, которую необходимо взять в спектре пропускания, чтобы получить оптическую плотность, равную оптической плотности измеренной по спектру НПВО того же образца.

Столь различное толкование глубины проникновения объясняется трудностью ее экспериментального определения. Так, в монографии Харрика даже утверждается, что глубину проникновения непосредственно измерить нельзя [5].

В данной работе предлагается для определения глубины проникновения поля в случае ПВО как наибольшего расстояния от границы, на котором проникающее поле чувствительно к присутствию поглощающих молекул, воспользоваться следующей методикой.