



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.631

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13419

### Определение фтора во фторорганических соединениях методом ионной хроматографии сжигания

Светлана Юрьевна Петракова<sup>✉</sup>, Вера Дмитриевна Тихова

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия,  
petrakova@nioch.nsc.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Определение фтора как часть элементного анализа является важным шагом при характеристике фторорганических соединений. Целью данного исследования является демонстрация возможностей ионной хроматографии сжигания для определения содержания фтора в основном составе органических соединений.

Объектами анализа являются фторароматические соединения различного состава с содержанием фтора в диапазоне 8-60%. Растворы проб для анализа готовили растворением навесок массой 0.5-3 мг в 10 см<sup>3</sup> этанола либо гексана. Для получения воспроизводимых результатов, если содержание фтора от 50 % и выше, масса навески не должна превышать 1.5 мг. Далее 10 мкл раствора пробы помещали в лодочку сэмплера с последующим введением в систему сжигания РАС Antek MultiTek. Проба сгорала при 1050°C, продукты сгорания поглощались деионизованной водой и анализировались на ионном хроматографе Thermo Scientific Dionex Integrion HPLC. Предварительно строилась градуировочная зависимость по растворам, приготовленным из пентафторбензойной кислоты (растворитель: этанол, диапазон концентраций фтора 10-110 мг/дм<sup>3</sup>). Было проведено определение содержания фтора во всех исследуемых объектах, полученные результаты согласуются с теоретически рассчитанными значениями. Правильность проверена путем анализа органического вещества с аттестованным значением содержания фтора (13.56%) – 4-фторбензойной кислоты, прецизионность оценивалась относительным стандартным отклонением 3-6 результатов анализа образцов на трех уровнях содержаний – 8.79, 17.35 и 59.35%. Относительное стандартное отклонение находилось в диапазоне 0.09-2.6%. Предел обнаружения и предел количественного определения фтора составили 0.6 и 2.1 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Таким образом, представленные в работе результаты демонстрируют успешное применение метода ионной хроматографии сжигания для определения фтора в основном составе ряда фторорганических соединений с точностью, удовлетворяющей требованиям элементного органического анализа. Возможности данного метода позволяют расширить его применение для определения и других гетероэлементов (Cl, Br, I, S, Se) как по отдельности, так и одновременно.

**Ключевые слова:** органический элементный анализ, определение фтора, ионная хроматография сжигания

**Благодарности:** авторы выражают благодарность химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение аналитических измерений.

**Для цитирования:** Петракова С.Ю., Тихова В.Д. Определение фтора во фторорганических соединениях методом ионной хроматографии сжигания // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 5. С. 697-704. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13419>

Original article

### Determination of fluorine in organofluorine compounds by combustion ion chromatography

Svetlana Yu. Petrakova<sup>✉</sup>, Vera D. Tikhova

Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation, petrakova@nioch.nsc.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** Fluorine determination as part of elemental analysis is an important step for characterization of organofluorine compounds. The purpose of this study is to demonstrate the capabilities of combustion ion chromatography for the fluorine determination in the main composition of organic compounds.

The objects of analysis are various fluoroaromatic compounds with fluorine in the range of 8-60%. Sample solutions for analysis were prepared by dissolving 0.5-3 mg samples in 10 ml of ethanol or hexane. To obtain reproducible results, if the fluorine content is 50% or higher, the sample weight should not exceed 1.5 mg. Then 10  $\mu$ l of the sample solution was placed in a sampler boat and then introduced into the PAC Antek MultiTek combustion system. The sample was burned at 1050°C, the combustion products were absorbed with deionized water and analyzed by a Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC ion chromatograph. A calibration curve was previously constructed using solutions prepared from pentafluorobenzoic acid (solvent – ethanol, fluorine concentration range 10-110 mg/l). Fluorine content in 6 compounds under study was determined; the results were consistent with theoretically calculated values. Accuracy was verified by analyzing an organic substance with a certified fluorine content value (13.56%) – 4-fluorobenzoic acid; precision was estimated by the relative standard deviation of 3-6 sample analysis results at three content levels – 8.79, 17.35, and 59.35%. The relative standard deviation was in the range 0.09-2.6%. The detection limit and the limit of quantification of fluorine were 0.6 and 2.1 mg/l, respectively.

Thus, the results presented in the work demonstrate the successful application of the combustion ion chromatography method for determining fluorine in the main composition of organofluorine compounds with an accuracy that meets the requirements of elemental organic analysis. The advantages of this method allow expanding its application for determining other heteroelements (Cl, Br, I, S, Se) both separately and simultaneously.

**Keywords:** organic elemental analysis, fluorine determination, combustion ion chromatography.

**Acknowledgments:** the authors express their gratitude to the Chemical Research Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences for conducting analytical measurements.

**For citation:** Petrakova S.Yu., Tikhova V.D. Determination of fluorine in organofluorine compounds by combustion ion chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(5): 697-704. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13419>

## Введение

Химия фторорганических соединений весьма разнообразна, и благодаря этому фторорганические соединения обладают множеством уникальных свойств и применяются в различных областях [1]. Они могут использоваться и для создания различных функциональных материалов, и в качестве лекарственных средств. Интерес к фторорганическим соединениям возник в начале XX века и продолжает расти и по сегодняшний день. Вместе с этим продолжают развиваться и способы анализа фторорганических соединений, поскольку перед их использованием необходимо провести характеристику данных веществ, и немаловажным ее этапом является элементный анализ в целом и определение содержания фтора в частности.

Перед определением гетероэлементов в составе органического вещества, в том числе и фтора, требуется минерализация органических соединений. Разложение в колбе, наполненной кислородом (метод Шенигера) и сжигание в токе кислорода –

популярные способы минерализации, которые активно используются до сих пор. С их помощью возможно разложение органической матрицы до простых компонентов, в случае фтора – фторидов. Далее фториды можно определять различными методами, среди которых можно выделить электрохимические [2,3], хроматографические [4,5], спектральные методы [6-8], использующиеся при анализе различных объектов. Анализ литературы показал, что такие аналитические характеристики представленных методик, как предел обнаружения и предел количественного определения, варьируются от нескольких мкг/дм<sup>3</sup> для образцов природных вод до 0.01-0.1% для образцов горных пород. Относительное стандартное отклонение не превышает 5-10% для электрохимических, хроматографических и спектральных методов.

Ранее была разработана методика определения фтора после разложения вещества в колбе, наполненной кислородом, с последующим спектрофотометрическим определением фтора в виде его

комплекса с лантан-ализаринкомплексом [9]. Методика в течение многих лет успешно применяется для определения процентного содержания фтора в органических соединениях разнообразного состава. Хорошей альтернативой может стать ионная хроматография сжигания, позволяющая определять как фтор в основном составе, так и его примесь в различных объектах [10,11]. Некоторые преимущества ионной хроматографии сжигания:

- Отсутствие сложной пробоподготовки. Минерализация проходит автоматически, аналитику необходимо лишь отобрать навеску образца и растворить ее в подходящем растворителе;
- Возможность одновременного определения нескольких гетероэлементов – Cl, Br, I, S, Se и т. д., когда в распоряжении химика-аналитика имеется лишь небольшое количество вещества;
- Широкая область применения – от определения примесного состава (известные в литературе методики) до анализа основного состава.

Целью данного исследования является демонстрация возможностей ионной хроматографии сжигания для определения содержания фтора в органических соединениях.

### Экспериментальная часть

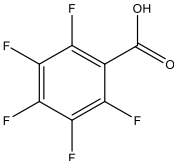
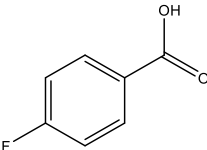
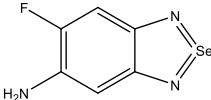
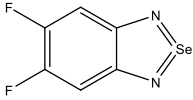
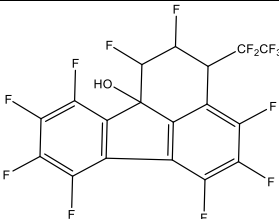
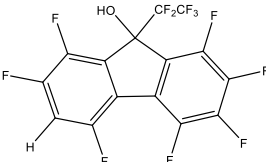
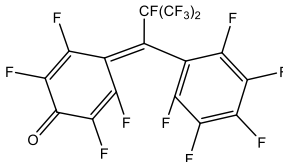
Реагенты и объекты анализа. В качестве стандартного вещества для построения градуировочной зависимости использовалась пентафторбензойная кислота (CAS 602-94-8). Для растворения исследуемых соединений и градуировочных стандартов использовали этанол 95% и гексан (сорт 1). 4-фторбензойная кислота (OAS Certificate №335658) использовалась в экспериментах по оценке правильности как стандартный образец для элементного анализа с аттестованным значением фтора – 13.56%. Элюент генерируется электролитически с использованием деионизованной воды типа I(18.2 МОм/см) и гидроксида калия из картри-

джа Dionex EGC 500 КОН. Деионизованная вода также использовалась для пиро-гидролиза и поглощения продуктов сгорания. В качестве объектов анализа использовались соединения, синтезированные в лаборатории гетероциклических соединений (соединения 1 и 2) и в лаборатории галоидных соединений (соединения 3-5) НИОХ СО РАН, их структуры и содержание в них фтора представлены в таблице 1. Структура и чистота данных веществ проверена комплексом методов – ЯМР, РСА, масс-спектрометрии высокого разрешения, также для всех соединений проведен элементный анализ.

Оборудование. Взвешивание образцов проводилось на микроаналитических весах Sartorius Cubis MSA36S-0CE-DH. Обработку растворов образца проводили на ультразвуковой ванне ТН-50В. Сжигание проб проводили с помощью системы сжигания PAC Antek MultiTek, оснащенной сэмплером для автоматического ввода пробы. Анализ поглотительного раствора после сжигания образцов проводили на ионном хроматографе Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC, оснащенном аналитической колонкой AS11-NC-4 $\mu$ m (2 $\times$ 250 mm) и предколонкой AG11-NC-4 $\mu$ m (2 $\times$ 50 mm). Неподвижная фаза – сополимер полистирола и дивинилбензола с привитыми функциональными тетраалкалоламмониевыми группами.

Процедура анализа. Навески исследуемых веществ массой 0.5-3 мг взвешивали в стеклянные флаконы с закручивающейся крышкой объемом 20 см<sup>3</sup>, добавляли 10 см<sup>3</sup> подходящего растворителя (этанол или гексан) и обрабатывали в ультразвуковой ванне 1-2 мин до полного растворения образца. Аликвоту полученного раствора объемом 10 мкл отбирали в лодочку сэмплера, заполненную кварцевой ватой. Проба вводилась в систему сжигания и сгорала при температуре 1050 $^{\circ}$ C, продукты сгорания вместе с парами воды собирались и поглощались

Таблица 1. Структуры исследуемых соединений  
Table 1. Structures of the studied compounds

 <p>Пентафторбензойная кислота (стандартное вещество для градуировки) %F=44.79%</p>	 <p>4-фторбензойная кислота (стандартное вещество для проверки правильности) %F = 13.56%</p>	
 <p>Соединение 1 %F=8.79%</p>	 <p>Соединение 2 %F=17.35%</p>	
 <p>Соединение 3 %F=52.96%</p>	 <p>Соединение 4 %F=53.50%</p>	 <p>Соединение 5 %F=59.35%</p>

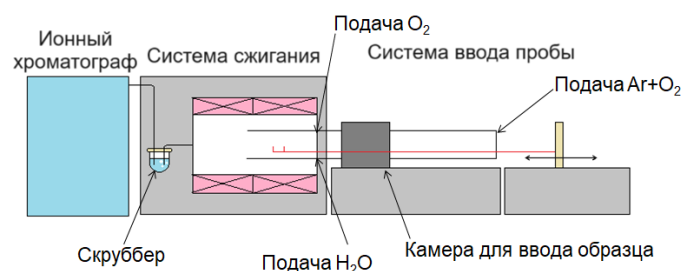
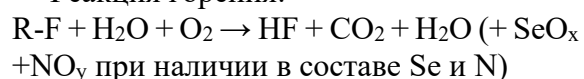


Рис. 1. Схематичное устройство ионного хроматографа с системой сжигания  
Fig. 1. Schematic diagram of an ion chromatograph with a combustion system

раствором скруббера, который представляет собой стеклянный сосуд объемом 20 см<sup>3</sup>, заполненный деионизованной водой. Полученный раствор автоматически поступал в ионный хроматограф. Общее время анализа, включающее стадию сжигания и определения фтора на ионном хроматографе, составляло 20 минут. Схема прибора представлена на рис. 1. Стадии работы системы сжигания представлены в таблице 2. Рабочие параметры системы сжигания и ионного хроматографа представлены в таблице 3.

Реакция горения:



## Обсуждение результатов

Рабочие параметры системы сжигания были выбраны в соответствии с рекомендациями производителя для анализа образцов органических соединений (в частности, нефтепродуктов). Условия ионнохроматографического анализа подобраны таким образом, чтобы добиться оптимального разрешения (степень разрешения  $R_s > 1$ ) пиков фторидов и других анионов, которые могут присутствовать в пробе. Кроме того, в подобранных условиях в перспективе возможно определение и других анионов.

Таблица 2. Стадии работы системы сжигания

Table 2. Operation stages of combustion system

Время, мм:сс	Стадия
00:00	Наполнение скруббера деионизованной водой
01:40	Начало стадии сжигания, подача деионизованной воды в пиротрубку
02:45	Ввод пробы в печь
06:10	Обратный ход лодочки из печи, прекращение подачи деионизованной воды в пиротрубку
06:55	Подача пробы на ионный хроматограф
07:35	Запуск анализа на ионном хроматографе, подача оставшегося раствора на слив
08:00	Промывание системы (2 цикла)
20:00	Конец работы

Таблица 3. Условия анализа

Table 3. Analysis conditions

Система сжигания	
Температура печи, °С	1050
Скорость потока Ar (носитель), см <sup>3</sup> /мин	115
Скорость потока O <sub>2</sub> (в пиротрубку), см <sup>3</sup> /мин	450
Скорость потока O <sub>2</sub> (носитель), см <sup>3</sup> /мин	30
Время стадии сжигания, мин	5
Ионный хроматограф	
Элюент (режим элюирования)	20 мМ КОН (изократический)
Скорость потока элюента, см <sup>3</sup> /мин	0.350
Температура термостата колонки, °С	30
Детектор	кондуктометрический с подавлением фонового сигнала
Объем петли, мкл	25
Время анализа, мин	12

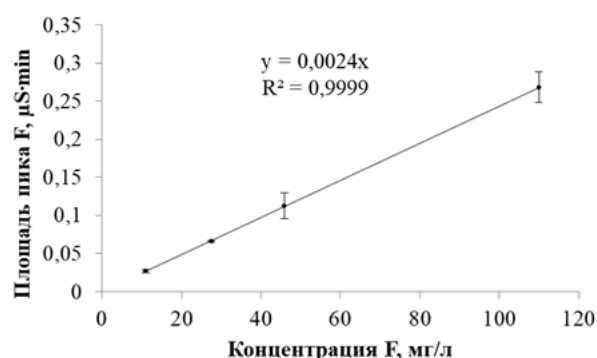


Рис. 2. Градуировочная зависимость, диапазон концентраций F 10-110 мг/дм<sup>3</sup>

Fig. 2. Calibration curve, concentration range F 10 – 110 mg/l

Градуировочную зависимость строили путем анализа растворов пентафторбензойной кислоты в этаноле. Градуировочные растворы проходили те же стадии анализа, что и исследуемые образцы, что позволило учесть разбавление проб в процессе сжигания. Раствор пентафторбензойной кислоты с содержанием фтора

50 и 110 мг/дм<sup>3</sup> готовили путем растворения соответствующей навески в 10 см<sup>3</sup> этанола, растворы с содержанием фтора 10 и 25 мг/дм<sup>3</sup> готовили разбавлением раствора 110 мг/дм<sup>3</sup>. Полученная градуировочная зависимость представлена на рис. 2. Аналитическая область 10-110 мг/дм<sup>3</sup> F,

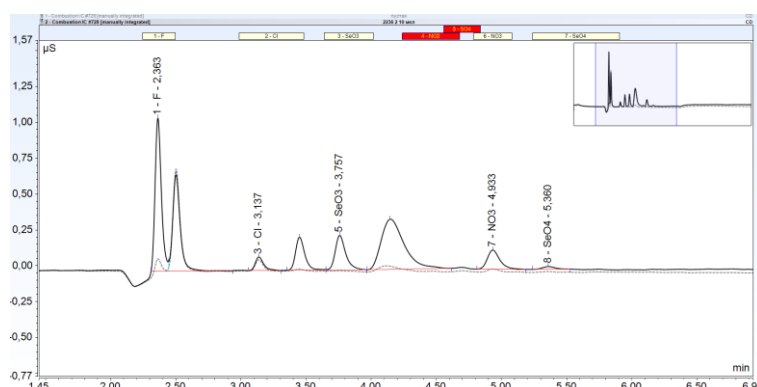


Рис. 3. Хроматограммы, полученные при анализе соединения **2** (черная сплошная) и холостого опыта (серая пунктирная)

Fig. 3. Chromatograms obtained from the analysis of compound **2** (solid black) and a blank experiment (dotted gray)

Таблица 4. Результаты определения фтора в исследуемых соединениях (P=0.95)

Table 4. Results of determination of fluorine in the studied compounds

Вещество	%F <sub>рассчитано</sub>	%F <sub>найденно</sub>	%F <sub>среднее</sub>	СКО	ОСКО	Δ <sub>дов</sub>	Δ <sub>абс</sub>
4-фторбен- зойная кис- лота	13.56	13.42	13.6	0.225	1.7	±0.2	0.04
		13.73					
		13.68					
		13.86					
		13.24					
		13.54					
1	8.79	9.04	8.9	0.234	2.6	±0.2	0.11
		8.47					
		9.06					
		9.08					
		9.00					
		8.84					
2	17.35	17.22	17.4	0.258	1.5	±0.3	0.05
		17.76					
		17.13					
		17.67					
		17.42					
		17.24					
3	52.96	52.74	52.74	-	-	-	0.22
4	53.50	53.68	53.68	0.050	0.09	±0.12	0.18
		53.73					
		53.63					
5	59.35	59.81	59.5	0.310	0.52	±0.8	0.15
		59.25					
		59.30					

градуировочный график линеен в этой области. Уравнение градуировочной зависимости  $S(\mu\text{S}\cdot\text{min}) = 0.0024 C(\text{мг}/\text{дм}^3)$ , коэффициент корреляции  $R^2=0.9999$ .

Масса навесок зависит от предполагаемого содержания фтора в исследуемом

соединении. В случае высоких содержаний (50% и более) навеска должна быть не более 1-1.5 мг, чтобы полученные концентрации фтора находились примерно в середине диапазона градуировочной зависимости и получались воспроизводи-

мые результаты. В случае, когда содержание фтора менее 20%, допустимы навески около 2-3 мг.

В данном исследовании для растворения пентафторбензойной, 4-фторбензойной кислот, а также соединений 1 и 2 использовался этанол, для соединений 3-5 – гексан. Перед использованием данных растворителей проводили их анализ и сравнение с результатом холостого опыта, когда в систему сжигания не вводится никакой образец и она работает вхолостую. Пики фторида в холостом опыте, гексане и этаноле находятся на одном уровне, а значит, предел обнаружения определяется содержанием фтора в холостом опыте, который включает в себя содержание фторида в поглотительном растворе (деионизованная вода), возможные примеси фтора в используемых газах (аргон, кислород), а также фтор, сорбирующийся на внутренних поверхностях пиротрубки и скруббера после анализа образцов с высоким содержанием фтора. Предел обнаружения составляет  $0.6 \text{ мг/дм}^3$ , предел количественного определения –  $2.1 \text{ мг/дм}^3$ . Наиболее близкая к нашей методика определения фтора в жидких нефтепродуктах методом ионной хроматографии сжигания [4] имеет предел обнаружения  $0.5 \text{ мг/кг}$ , что соотносится с пределом обнаружения нашей методики.

Было проведено определение содержания фтора в пяти исследуемых соединениях, а также в 4-фторбензойной кислоте для оценки правильности анализа. Для каждого из соединений (за исключением соединения 3 ввиду недостаточного количества вещества, предоставленного для анализа) проводилось по 3-6 параллельных определений. Примеры полученных хроматограмм представлены на рис. 3.

### Список литературы/References

1. Politanskaya L.V. *Uspekhi khimii*, 2019. 88(5): 425-569. <https://doi.org/10.1070/RCR4871> (In Russ.)

Результаты количественного определения представлены в таблице 4, они согласуются с рассчитанными значениями содержания фтора. Аттестованное значение фтора в 4-фторбензойной кислоте попадает в доверительный интервал, следовательно, никаких систематических погрешностей не наблюдается. Прецизионность оценивалась относительным стандартным отклонением 3-6 результатов анализа образцов на трех уровнях содержания – 8.79, 17.35 и 59.35%. Относительное стандартное отклонение находилось в диапазоне 0.09-2.6%.

### Заключение

Представленные в работе результаты демонстрируют успешное применение метода ионной хроматографии сжигания для определения фтора в основном составе ряда фторорганических соединений с точностью, удовлетворяющей требованиям элементного органического анализа. Рассчитанный предел обнаружения фтора составил  $0.6 \text{ мг/дм}^3$ , удовлетворительные результаты получены для соединений с содержанием фтора в диапазоне 8-60%, при этом диапазон определяемых содержаний можно легко варьировать, меняя массу навесок для приготовления растворов проб или же анализируя твердое вещество без растворения. Возможности данного метода позволяют расширить его применение для определения и других гетероэлементов (Cl, Br, I, S, Se) как по отдельности, так и одновременно.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Oliveira D.K., Andriolli C.R., Silva T.R., Cauduro V.H., Moraes Flores E.L., Picoloto R.S., Moraes Flores E.M. *Talanta*, 2025; 293: 128080. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128080>

3. Ignacio M.C.C.D., Curtzwiler G.W., Early M.R., Updegraff K.M., Vorst K.L.,

*Methods and Protocols*, 2023; 6(1): 10.  
<https://doi.org/10.3390/mps6010010>

4. Gazulla M.F., Rodrigo M., Ventura M.J., Andreu C., Orduña M. *Results in Chemistry*, 2021; 3: 100235. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100235>

5. Gehrenkemper L., Simon F., Roesch P., Fischer E., von der Au M., Pfeifer J., Cossmer A., Wittwer P., Vogel C., Simon F.G., Meermann B. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021; 413(1): 103-115. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y>

6. Kuz'mina T.G., Romashova T.V., Troneva M.A., Khokhlova I.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2023; 78(8): 975-979. <https://doi.org/10.1134/S1061934823080117>

7. Akhdhar A., Schneider M., Orme A., Schultes L., Raab A., Krupp E.M., Benskin J.P., Welz B., Feldmann J. *Talanta*, 2020; 209: 120466. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120466>

8. Li Q., Zhang W., Tang Z., Liu K., Zhu C., Zhou R., Liu K., Li X. Determination of fluorine content in rocks using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with radical synthesis, *Talanta*, 2021; 234: 122712. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122712>

9. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N., Dobrinskaya T.A., Deryabina Yu.M., *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2022. 30(6): 660-673. <https://doi.org/10.15372/khur2022427> (In Russ.)

10. GOST R 57033-2016. Nefteprodukty zhidkie. Opredelenie sledovykh kolichestv khloridov, fluoridov i bromidov metodom ionnoi khromatografii so szhiganiem obraztsa (CIC). Moskva, Standartinform, 2019, 26 p. (In Russ.)

11. Abercron E., Falk S., Stahl T., Georgii S., Hamscher G., Brunn H., Schmitz F. *Science of the Total Environment*, 2019; 673: 384-391. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.068>

### Информация об авторах / Information about the authors

**С.Ю. Петракова** – аспирант НИОХ СО РАН, младший научный сотрудник лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: [petrakova@nioch.nsc.ru](mailto:petrakova@nioch.nsc.ru)

**В.Д. Тихова** – к.х.н., заведующий лабораторией микроанализа НИОХ СО РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия, e-mail: [tikhova@nioch.nsc.ru](mailto:tikhova@nioch.nsc.ru)

**S.Yu. Petrakova** – postgraduate student of the Institute of Organic Chemistry SB RAS, junior researcher of the Laboratory of microanalysis of the Institute of Organic Chemistry SB RAS, N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation, e-mail: [petrakova@nioch.nsc.ru](mailto:petrakova@nioch.nsc.ru)

**V.D. Tikhova** – PhD, Head of the Microanalysis Laboratory of the Institute of Organic Chemistry SB RAS, N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation, e-mail: [tikhova@nioch.nsc.ru](mailto:tikhova@nioch.nsc.ru)

Статья поступила в редакцию 13.08.2025; одобрена после рецензирования 19.11.2025; принята к публикации 26.11.2025.

The article was submitted 13.08.2025; approved after reviewing 19.11.2025; accepted for publication 26.11.2025.