

P32

Bernard MARCINIAK i Ewa RÓŻYCKA-SOKOŁOWSKA

Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. J. Długosza, Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15

Wykrywanie rozpuszczalnika w organicznych krysztalach molekularnych metodą pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją masową (Py-GC/MS)

Wprowadzenie

Krystalizacja z roztworów jest ważną techniką rozdzielania i oczyszczania substancji organicznych szeroko wykorzystywaną nie tylko w produkcji wielu wysokowartościowych chemikaliów, takich jak środki farmaceutyczne, środki ochrony roślin, barwniki czy pigmenty, ale także w otrzymywaniu wysokiej jakości krysztalów tworzonych w szczególności przez materiały o niskiej stabilności termicznej. Obok bardzo istotnej, szczególnie z punktu widzenia wymagań elektroniki molekularnej, możliwości otrzymania krysztalów pozbawionych defektogennych naprężeń powodowanych kontaktem rosnącego krysztalu ze ściankami ampuły lub podłożem [1,2], bardzo ważną zaletą roztworowych metod wzrostu jest także potencjalna możliwość celowego modyfikowania morfologii otrzymanych przy ich użyciu krysztalów poprzez dobór odpowiedniego rozpuszczalnika. Tak otrzymane krysztaly zawierają jednak zwykle dyslokacyjne inkluzje rozpuszczalników [3], które mogą włączać się do ich sieci głównie za sprawą nagłych zmian warunków wzrostu.

Wbudowywanie się rozpuszczalnika do sieci krysztalu mogło być również powodem obserwowanych przez nas różnic w objętościach komórek elementarnych krysztalów kilku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które były otrzymane z roztworów w różnych rozpuszczalnikach organicznych [4,5]. Dla uzyskania bezpośrednich dowodów potwierdzających fakt obecności rozpuszczalnika w tych krysztalach przeprowadziliśmy badania analityczne ich próbek, adaptując w tym celu metodę pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją masową (Py-GC/MS). Uzyskane ostatnio wyniki tego typu badań przeprowadzonych dla krysztalów acenaftenu, fluorantenu i antracenu otrzymanych z roztworów w 1,2-dichloroetanie są zaprezentowane i omówione w niniejszej pracy.

Część doświadczalna

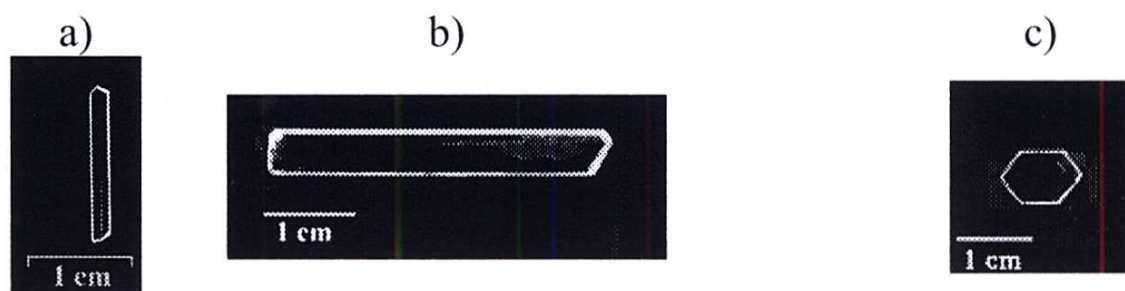
Analizy chromatograficzne próbek badanych kryształów, były wykonane na chromatografie gazowym 5890 series II firmy Hewlett Packard (HP), który był wyposażony w detektor spektrometrii masowej (MS) typu HP 5971A oraz pirolizer 0316M firmy Fisher. Pirolizer ten spełniał rolę dozownika analizowanych substancji stałych. Warunki pracy chromatografu były następujące: kolumna kapilarna z topionego kwarcu o długości 25m i średnicy wewnętrznej 0.2 mm; metylosilikonowa faza stacjonarna HP5MS o grubości warstwy 0.2 μ m; liniowe zmiany temperatury w zakresie 70-290°C z programowaną szybkością 10°C/min; szybkość przepływu gazu nośnego, 0.5ml/min; stosunek podziału gazu nośnego i analizowanej próbki, 100:1.

Umieszczone na ferromagnetycznym włóknie pirolizera próbki badanych kryształów o masie 5×10^{-4} g były odparowywane bez rozkładu na skutek ich szybkiego ogrzania do temperatury 770°C w ciągu 5s. Otrzymane w ten sposób pary substancji lotnych były przenoszone w strumieniu spektralnie czystego helu i podawane na kolumnę chromatograficzną układu GC/MS poprzez dozownik typu split/splitless. Rozdzielone w kolumnie składniki trafiały następnie do źródła jonów detektora MS, który pracował w następujących warunkach: temperatura linii transferowej GC/MS, 280°C; temperatura źródła jonów, 180°C; energia jonizacji wiązki elektronów, 70eV; napięcie przyspieszające jony, 1700eV; zakres m/z, 10-650 daltonów (m/z oznacza stosunek wartości masy do liczby ładunków).

Próbki badanych kryształów były analizowane z wykorzystaniem techniki opartej na rejestracji tzw. całkowitego prądu jonowego (total ion current (TIC)), jak również przy użyciu bardziej czułej techniki tzw. monitorowania wybranego jonu (selected ion monitoring (SIM)). Ta ostatnia technika polegała na detekcji kilku najbardziej charakterystycznych jonów 1,2-dichloroetanu wybranych na podstawie jego wzorcowego widma masowego.

Wyniki badań i ich dyskusja

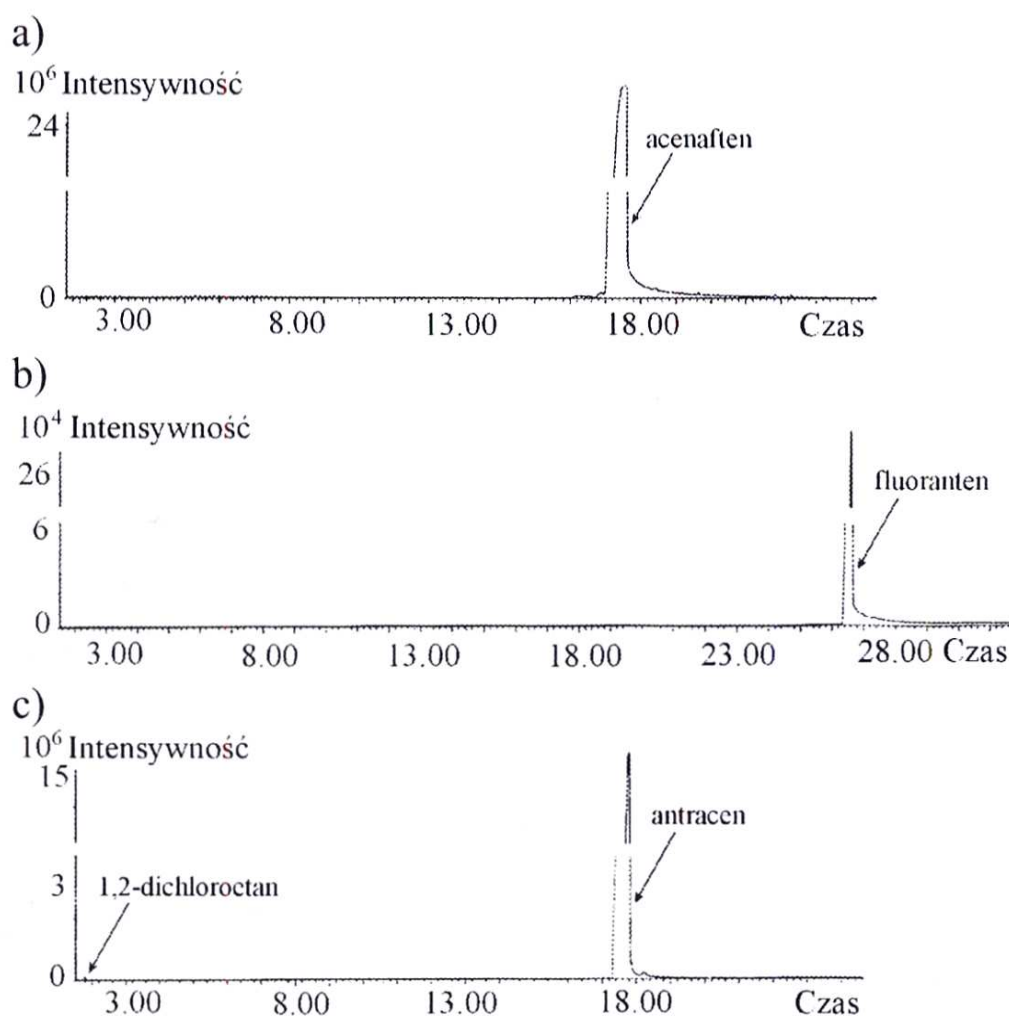
Rys. 1 prezentuje fotografie badanych w tej pracy kryształów acenaftenu, fluorantenu i antracenu, które były otrzymane z roztworów w 1,2-dichloroetanie



Rys. 1. Fotografie kryształów acenaftenu (a), fluorantenu (b) i antracenu (c) otrzymane z roztworów w 1,2-dichloroetanie

na bazie ich spontanicznego zarodkowania. Wstępne, częściowo już opublikowane [4] badania doskonałości krystalicznej tych kryształów przeprowadzone metodami topografii rentgenowskiej, tj. metodą Berga-Baretta oraz metodą dwukrystaliczną wykazały, że ich głównymi defektami wzrostowymi były inkluzje rozpuszczalnika o typowej średnicy rzędu 3 – 5 μm . Podobnie jak obserwowali to Sherwood i in. [6] w przypadku kryształów pirenu, inkluzje te były rozmieszczone głównie wzdłuż linii równoległych do krawędzi utworzonych przez najszybciej rosnące ściany tych kryształów.

Chromatogramy całkowitego prądu jonowego (TIC) zarejestrowane dla analizowanych próbek kryształów acenaftenu, fluorantenu i antracenu są przedstawione na rysunkach 2a-c. Analiza tych chromatogramów wskazuje, że zasto-

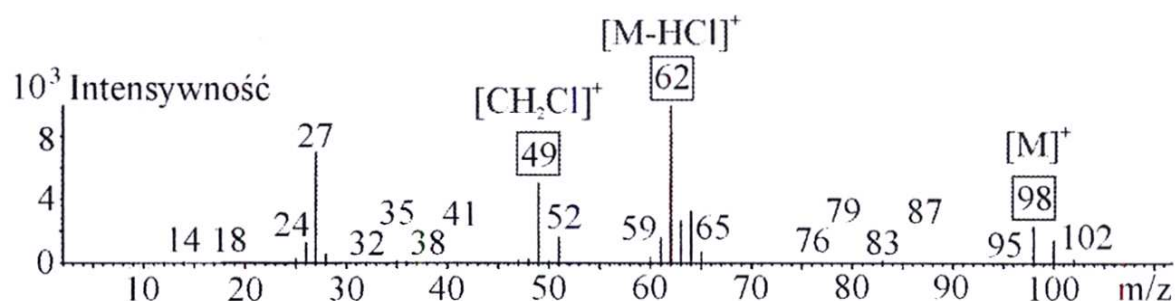


Rys. 2. Chromatogramy TIC zarejestrowane dla próbek kryształów acenaftenu (a), fluorantenu (b) i antracenu (c) otrzymanych z roztworów w 1,2-dichloroetanie

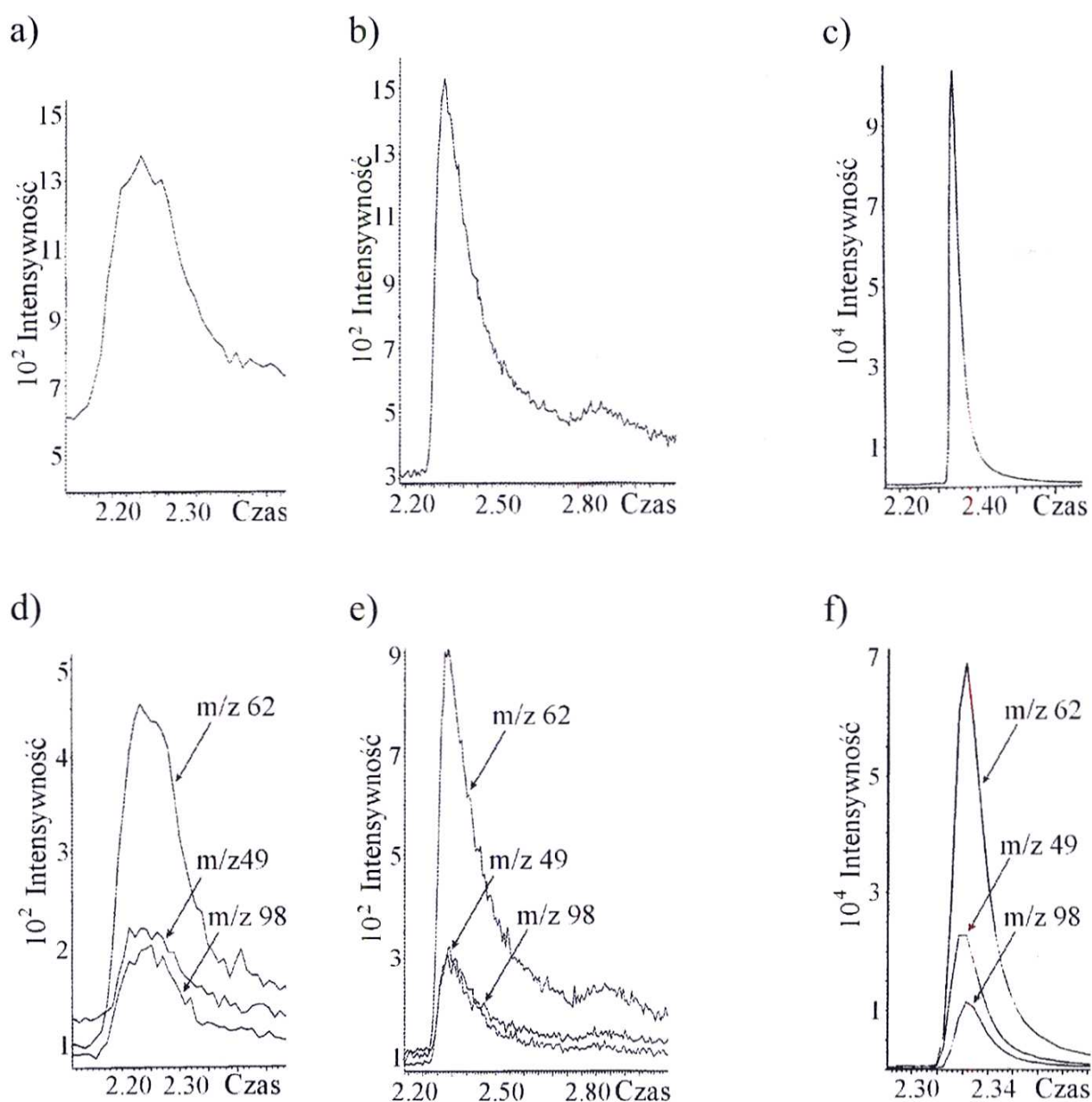
sowana do ich rejestracji technika TIC umożliwiła wykrycie obecności 1,2-dichloroetanu jedynie w przypadku kryształów antracenu (Rys. 2c). Ponadto brak na tych chromatogramach jakichkolwiek innych pików niż piki odpowiadające głównym składnikom świadczy o wysokiej czystości wszystkich trzech badanych kryształów. Biorąc pod uwagę fakt, iż kryształy acenaftenu i fluorantenu mogły zawierać rozpuszczalnik w ilościach mniejszych niż możliwości detekcyjne procesu analitycznego opartego na technice TIC, przeprowadziliśmy

dotatkowe analizy próbek wszystkich trzech badanych w tej pracy kryształów, wykorzystując w tym celu znacznie bardziej czułą technikę SIM.

Wzorcowe widmo masowe 1,2-dichloroetanu, na podstawie którego wybraliśmy najbardziej charakterystyczne jony fragmentacyjne tego rozpuszczalnika, tj. jony o m/z 98, m/z 62 i m/z 49, jest przedstawione na rysunku 3. Zarejestrowane podczas przeprowadzonych analiz sumaryczne chromatogramy



Rys. 3. Wzorcowe widmo masowe 1,2-dichloroetanu



Rys. 4. Sumaryczne (a-c) oraz nałożone (d-f) chromatogramy jonów fragmentacyjnych o m/z 62, m/z 49 i m/z 98 zarejestrowane podczas analizy GC/MS badanych próbek kryształów acenaftenu (a,d), fluorantenu (b,e) i antracenu (c,f)

tych jonów są przedstawione na rysunkach 4a-c, natomiast nałożone chromatogramy tych jonów są przedstawione na rysunkach 4d-f. Zarówno jednakowe kształty pików przedstawionych na rysunkach 4d-f jak i ich jednakowe czasy retencji można potraktować jako ewidentne dowody przesądzające fakt obecności 1,2-dichloroetanu we wszystkich trzech badanych kryształach. Ponieważ analizowane próbki tych kryształów posiadały taką samą masę, dlatego też stosunek intensywności (I) pików za-rejestrowanych dla wybranych przez nas jonów fragmentacyjnych wykryte-go w nich 1,2-dichloroetanu, (Rys. 4a-c), mogliśmy w przybliżeniu potraktować jako względną miarę zawartości tego rozpuszczalnika w poszczególnych kryształach. Stosunek intensywności tych pików określony jako: $I_{\text{antr.}}:I_{\text{fluor.}}:I_{\text{acen}}=1000:15:13$ wskazuje, że zawartość 1,2-dichloroetanu w kryształach antracenu była średnio około siedemdziesiąt razy większa niż w przypadku kryształów acenaftenu i fluorantenu. Uwzględniając czułość stosowanego układu GC/MS-SIM byliśmy również w stanie stwierdzić, że zawartości 1,2-dichloroetanu w tych dwóch ostatnich kryształach są na poziomie rzędu 3-5 ppm.

Literatura

1. McArdle, B.J., Sherwood, J.N., The Growing of Organic Crystals [w:] P.M. Dryburgh, B. Cockayne, K.G. Barraclough (Ed.), *Advanced Crystal Growth* (Prentice Hall New York London Sydney Tokyo 1987).
2. Karl, N., High Purity Organic Molecular Crystals [w:] H.C. Freyhardt (Ed) *Crystals Growth, Properties, and Applications* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1980).
3. Klapper, M., Defects in Non-Metal Crystals, [w:] B.K. Tanner, B.K. Bowen (Ed.), *Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods* (Plenum New York London 1980).
4. Marciniak, B., *J. Cryst. Growth*, **236**, 333 (2002).
5. Marciniak, B., Różycka-Sokołowska, E., Pawliuk, W., *Proceedings of SPIE*, **4413**, 419 (2001).
6. Hooper, R.M., Sherwood, J.N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **72** 2872 (1976).