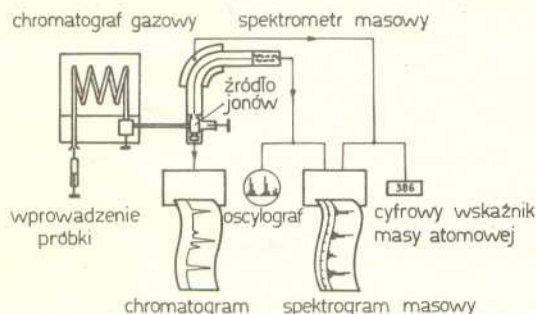


«Delta» z wizytą w Instytucie Chemii Przemysłowej

Przebiegiem człowieka praca chemika kojarzy się na ogół z przelewaniem różnobarwnych płynów z probówki do retorty czy kolby — zwłaszcza gdy mowa o analizach chemicznych, będących jednym z podstawowych zajęć chemika w laboratorium naukowym, badawczym czy fabrycznym. Po chwili namysłu niektórzy dodadzą do tego obrazu jeszcze spektrograf, który służy do analizy widmowej, ale to już na ogół wszystko. Tymczasem probówka i retorta w takim samym stopniu mogą być symbolami współczesnej chemii, w jakim stopniu młotek i obcegi można uznać za symbol dzisiejszej techniki przemysłowej. Obecnie chemia stosuje wiele różnego rodzaju metod badawczych i analitycznych, używając w tych celach wielu różnorodnych i skomplikowanych przyrządów. Postęp w tej dziedzinie byłby chyba niemożliwy bez ścisłej współpracy m.in. z fizyką, gdyż nie tylko budowa, ale i obsługa wielu urządzeń tego rodzaju wymaga zatrudnienia wykwalifikowanych fizyków. Do związków między fizyką i chemią powrócimy jeszcze na łamach «Delt», tymczasem zaś proponujemy wycieczkę do Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, by zobaczyć, jak wyglądają probówki nowoczesnej chemii.

Jesteśmy w Zakładzie Spektrometrii Stosowanej Instytutu. Celem Zakładu jest wdrażanie metod fizycznych do analityki chemicznej oraz prowadzenie prac metodycznych nad opanowaniem i udoskonaleniem nowych metod analizy instrumentalnej. Zakład wchodzi w skład Warszawskiego Laboratorium Środowiskowego Aparatury Chemicznej, kierowanego przez prof. Janinę Świątosławską. Istnienie centralnych laboratoriów tego rodzaju jest jedną z cech charakterystycznych współczesnej nauki. W dobie coraz bardziej skomplikowanych i wyspecjalizowanych metod i urządzeń badawczych laboratoria takie mają na celu koncentrację kadry i kosztownej aparatury. Warszawskie Laboratorium prowadzi wszechstronne badania analityczne dla różnych placówek chemicznych. Przeprowadza się tu analizy mieszanin wieloskładnikowych, często bardzo skomplikowanych związków organicznych, identyfikuje produkty nowych syntez, bada się katalizatory, wykonuje analizy śladowych zanieczyszczeń i domieszek, prowadzi prace mające na celu określenie struktur molekuł.

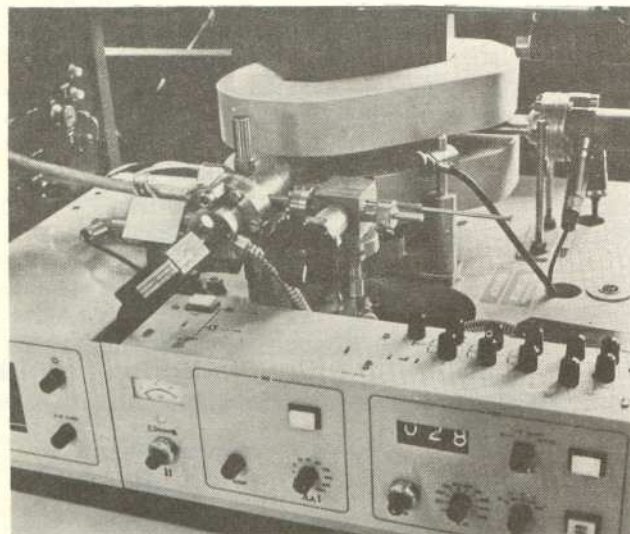
Do tych celów służą skomplikowane aparaty, jak na przykład spektrometr masowy, spektrometr ramanowski ze wzbudzeniem laserowym (za pomocą lasera helowo-neonowego), spektrometr do badania absorpcji atomowej promieniowania analizowanych próbek i inne. Każdy z nich godzien jest uwagi. Dla przykładu poznamy bliżej jeden — spektrometr masowy sprzężony z chromatografem



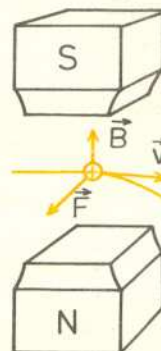
Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru gazowego sprzężonego z chromatografem gazowym

gazowym Varian MAT 11 (zdjęcie na pierwszej stronie okładki przedstawia widok ogólny przyrządu). Urządzenie służy do analizy składu badanej próbki metodą wyznaczania mas atomowych wszystkich jej składników (a także do badań struktury molekuł składników — przez wyznaczenie mas atomowych różnych fragmentów molekuł). Schemat organizacyjny urządzenia przedstawia rys. 1. Badaną próbkę (wystarczy jej zaledwie około 1 μg !) wprowadza się za pomocą specjalnej strzykawki do kolumny chromatograficznej. W tym miejscu utrzymywana jest kontrolowana podwyższona temperatura, dzięki czemu próbka paruje. Pary są porywane przez hel (gaz nośny), przepływający przez kolumnę pod ciśnieniem około 3 atm. W kolumnie następuje rozdzielenie próbki na frakcje (idea metody chromatograficznej — zob. «Delta», 1974, nr 11). Każda frakcja kierowana jest dalej do specjalnego separatora, który zatrzymuje znaczną część gazu nośnego, a przepuszcza pary kolejnych frakcji badanej próbki (w spektrometrze masowym musi być względnie bardzo niskie ciśnienie — około 3 miliony razy niższe niż w kolumnie).

Z separatora badane frakcje przechodzą już bezpośrednio do spektrometru masowego (fot. 1). Tą nazwą oznacza się urządzenie, w którym następuje rozdział strumienia cząstek naładowanych na składniki o jednakowych masach atomowych. Rozdziału tego dokonuje się za pomocą pola magnetycznego, które zakrzywia tor poruszającej się cząstki naładowanej (rys. 2). Aby jednak pole magnetyczne mogło zakrzywić tor poruszającej się cząstki, musi ona mieć ładunek elektryczny. W tym celu frakcje próbki wprowadza się najpierw do tzw. źródła jonów. Tu strumień elektronów (przyspieszonych w polu o napięciu około 70 V) z działka elektronowego jonizuje molekuly, a także znaczną ich część rozбивa na fragmenty (gdyby energia elektronów była znacznie większa, molekuly zostałyby rozbite na pojedyncze atomy i na podstawie analizy masowej moglibyśmy jedynie powiedzieć, z jakich atomów składały się molekuly związków zawartych w próbce, nie można byłoby zaś powiedzieć, jakie molekuly znajdowały się w próbce). W tym ostatnim procesie (zwanym fragmentacją) mogą też zachodzić ciekawe przeprowadzenia atomów we fragmentach.

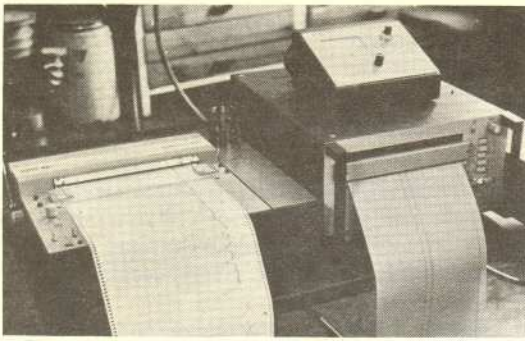


Fot. 1. „Serce” spektrometru masowego

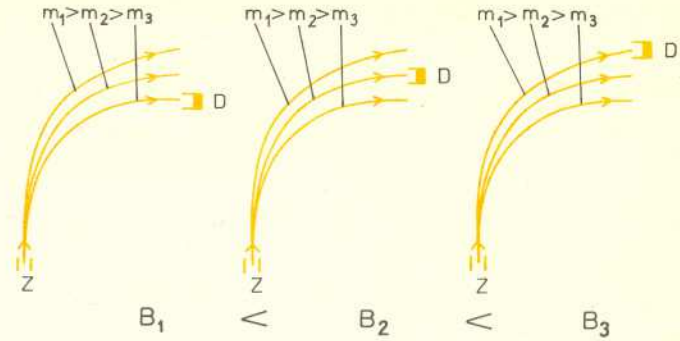


Rys. 2 Siła Lorentza (F) działająca na cząstkę naładowaną (tu: dodatnio) poruszającą się z prędkością v w polu indukcji B

Zjonizowane molekuly i fragmenty molekuł zostają następnie przyspieszone w polu o napięciu rzędu kilku kilowoltów. Ich prędkość osiąga dzięki temu wartość znacznie większą od prędkości termicznej, dzięki czemu praktycznie można przyjąć, że ze źródła jonów wybiegają cząstki o takiej samej energii. Początek i koniec okresu, w ciągu którego ze źródła jonów wybiegają jony kolejnej frakcji, można łatwo określić, mierząc całkowity prąd jonowy. Jest on rejestrowany za pomocą standardowego urządzenia piszącego (fot. 2). Jeśli więc pisak zaznacza maksimum tego prądu, to świadczy to, że źródło jonów opuściły zjonizowane molekuly i fragmenty kolejnej frakcji.



Fot. 2. Urządzenia piszące spektrometru masowego: z lewej — chromatogram, z prawej — spektrogram masowy

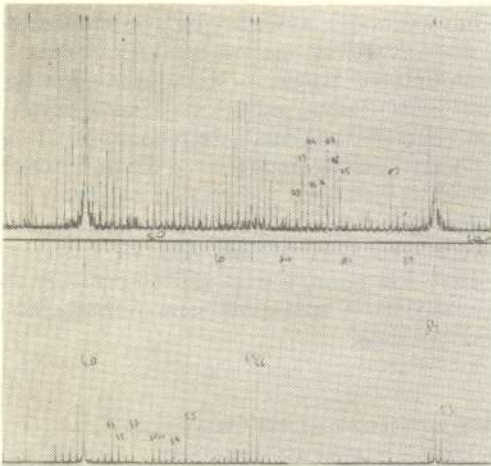


Rys. 3. Tory trzech cząstek naładowanych o różnej masie ($m_1 > m_2 > m_3$) w jednorodnym polu magnetycznym o coraz większej indukcji ($B_1 > B_2 > B_3$); z — źródło jonów, D — detektor cząstek (w stałych położeniach).

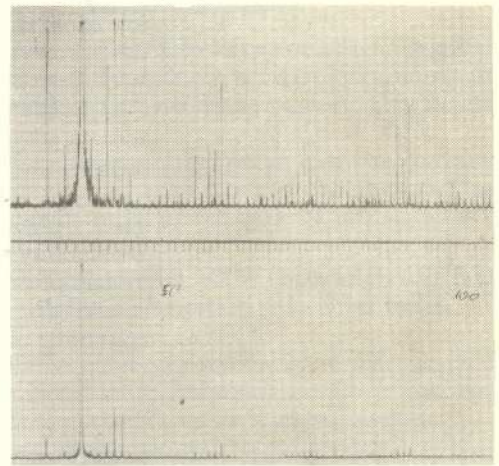
Ze źródła jonów cząstki trafiają do obszaru jednorodnego pola magnetycznego o kontrolowanej indukcji (jego źródłem jest elektromagnes widoczny na fot. 1; indukcję pola zmienia się przez zmianę natężenia prądu płynącego przez uzwojenie elektromagnesu). W obszarze pola cząstka biegnie po okręgu, po czym wpada do detektora cząstek (jest to powielacz elektronowy). Promień cząstki jest tym większy, im większą masę m ma cząstka. Jeśli więc przy danej indukcji do detektora trafią cząstki o danej masie, to cząstki lżejsze i cięższe trafią obok i detektor ich nie zarejestruje. Zamiast jednak przesuwając detektor cząstek, lepiej jest zmieniać pole magnetyczne (rys. 3). Przy wzroście indukcji do detektora będą trafiały cząstki o coraz większej masie (skrupulatnemu Czytelnikowi radzimy w tym miejscu udowodnić, że stosunek masy m do ładunku elektrycznego e cząstki wyraża się następującym wzorem przez indukcję magnetyczną B , promień toru r oraz

$$\text{napięcie } U \text{ przyspieszające jony: } \frac{m}{e} = B^2 r / 2U.$$

Wskazania detektora przy wzrastającym B rejestrowane są przez szybkościowe urządzenie rejestrujące. Liczba cząstek wpadających do detektora generuje w nim prąd elektryczny (tym silniejszy, im więcej cząstek wpada do detektora). Prąd ten powoduje proporcjonalne odchylenie wąskiej smugi światła nadfioletowego, która pada na przesuwający się papier światłoczuły (ulegający od razu wywołaniu). Na wyjściu urządzenia otrzymujemy więc od razu widmo mas atomowych danej frakcji (fot. 2). Aby widma kolejnych frakcji nie pomieszały się ze sobą, każde z nich musi być sporządzone szybko. Obsługujący spektrometr śledzi więc wskazania urządzenia rejestrującego całkowity prąd jonowy. Wzrost tego prądu oznacza, że do spektrometru dotarła kolejna frakcja. Wtedy dopiero uruchamia się zmianę pola magnetycznego i jednocześnie rejestrację widma masowego. Cały proces analizy masowej danej frakcji trwa zaledwie 0,5 s. Po tym czasie urządzenie dokonujące analizy masowej wraca do stanu wyjściowego i czeka na następny sygnał do pracy.



Rys. 4



Rys. 5

Efektom analizy masowej danej frakcji jest więc zapis widma masowego frakcji. Przykład fragmentu takiego zapisu przedstawia rys. 4 (jest to oryginał, wraz z roboczymi notatkami). Widoczne są na nim dwie krzywe oraz skala wartości masy atomowej (w jednostkach fizycznych — tzw. atomowych jednostkach masy, przy czym a.j.m. to 1/16 masy atomu tlenu O^{16}). Obydwie krzywe przedstawiają te same widma masowe, tyle tylko, że w różnej skali (skale te mają się do siebie jak 1:10). Teraz widmo masowe trzeba zinterpretować, czyli określić, jakim molekułom i ich fragmentom (dokładniej: jonom) odpowiadają poszczególne maksima widma. Opisany przez nas spektrometr masowy pozwala wyznaczyć masę atomową cząstki z dokładnością do 10^{-5} a.j.m. Z taką mniej więcej dokładnością sporządzone są specjalne katalogi widm masowych znanych molekuł i ich fragmentów. Zdarza się jednak, że taką samą masę atomową ma kilka różnych molekuł, choć przy takiej dokładności, jaką gwarantuje spektrometr, w grę może wchodzić zwykle zaledwie kilka możliwości. W takich przypadkach niezwykle pomocna jest analiza mas atomowych fragmentów zarejestrowanych przez spektrometr, każdej bowiem molekułule odpowiada specyficzne widmo masowe fragmentów. Analiza fragmentów pozwala więc już jednoznacznie zidentyfikować nieznaną molekułule. Tytułem próby proponujemy Czytelnikowi, by sprawdził, że widmo na rys. 4 odpowiada fenolowi (wzór globalny: C_6H_5OH).

Wynikną pewne przy tym kłopoty, wielu Czytelników z pewnością doszuka się jeszcze innych składników. Istotnie. Spektrometr jest urządzeniem niezwykle precyzyjnym, rejestrującym wszystko, co się doń wprowadzi. A oprócz badanej próbki dostaje się doń hel z wszystkimi swymi zanieczyszczeniami (argonem, azotem, tlenem i inn.) oraz wszelkie inne zanieczyszczenia z próbek, w których przechowuje się próbki, ze strzykawkę, z par oleju pomp utrzymujących w spektrometrze próżnię itp. Przy pracy ze spektrometrem trzeba więc zachować bardzo daleko idącą czystość i ostrożność. Mimo to tych nieproszonych zanieczyszczeń całkowicie wyeliminować się nie da. Spektrometr będzie więc zawsze coś rejestrował, nawet gdyby niczego doń nie wprowadzano. Nie obciążony spektrometr zarejestruje więc widmo masowe własnych zanieczyszczeń, czyli — tzw. tła. I dla kontroli trzeba systematycznie sprawdzać tło własne urządzenia. Oryginalny fragment zapisu takiego tła przedstawia rys. 5. Mamy nadzieję, że Czytelnik bez większych kłopotów potrafi sam zidentyfikować większość pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia spektrometru.