

Termograwimetria i analiza gazów (Cz. II)

TGA-MS

Angela Hammer*

Eksperymenty TGA w połączeniu z odpowiednią techniką analizy powstających gazów (EGA – evolved gas analysis) dostarczają nie tylko informacji ilościowych o zmianie masy próbki, lecz także informacji jakościowych o powstających produktach gazowych reakcji lub rozkładu. W tej serii artykułów dyskutujemy możliwości, jakie oferuje METTLER TOLEDO. W części 1 przedstawiliśmy przegląd zalet połączenia termowagi z analizatorem gazu do analizy jakościowej produktów reakcji lub rozkładu [1]. W tej części pokazujemy bardziej szczegółowo, w jaki sposób wykonywane i oceniane są eksperymenty TGA-MS.

Wprowadzenie

Połączenie TGA-MS używane jest jako metoda analityczna wykrywania małych cząsteczek gazów, jak H_2O , HCl lub CO_2 , które powstają z niezbyt złożonych próbek. Typowym przykładem jest wykrywanie pozostałości rozpuszczalników w produktach farmaceutycznych. W tej metodzie analitycznej gazy powstające w eksperymencie TGA przenoszone są bezpośrednio przez kapilarę do MS. Dzięki temu można dokładnie wyznaczyć temperaturę, w której substancje są uwalniane. Do przenoszenia gazów z TGA do MS zwykle używane są krótkie, ogrzewane kapilary (około 0,5 do 1 m). Kapilary służą wyłącznie do przenoszenia gazu i nie mają innych funkcji. Różni je to od GC/MS, gdzie odpowiednie kolumny kapilar GC używane są do rozdzielania uwalnianych substancji. W przypadku eksperymentów TGA-MS METTLER TOLEDO zaleca połączenie TGA do systemu Pfeiffer Vacuum ThermoStar Analysis [2].

Konfiguracja TGA-MS

Schematyczny diagram na rysunku 1 pokazuje konfigurację połączenia TGA-MS. Kapilara MS, włączona w ogrzewaną linię przesyłu (zwykle o temperaturze $200^\circ C$), wprowadzona jest do pieca TGA poprzez specjalny interfejs TGA-MS. Interfejs składa się ze szklanego korpusu, wspornika kapilary oraz drugiego wyjścia gazowego, przez które nadmiar gazu, emitowanego z TGA, może być odprowadzany do otoczenia. Bardzo ważne jest położenie kapilary MS w stosunku do pieca TGA.

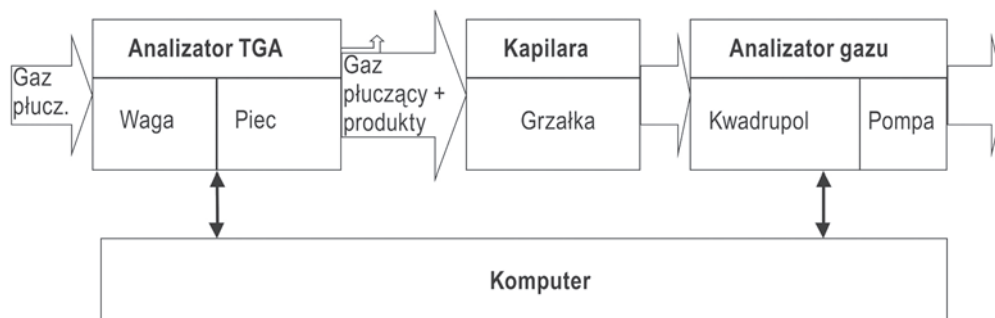
Wpływ ustawienia kapilary w piecu TGA na sygnał MS

Końcówka kapilary MS powinna być ustawiona w piecu TGA możliwie najbliżej uchwytu na próbkę i dzięki temu najbliżej próbki i uwalnianych gazów. Długość kapilary zmienia się zależnie od TGA i czujnika. Położenie końca kapilary w piecu ma wpływ na amplitudę sygnału MS. Zilustrowane zostało to na rysunku 2. Pokazuje on powierzchnię piku dla CO_2 , uzyskaną z czterech próbek $CaCO_3$ o takiej samej masie, które były ogrzewane z szybkością $10 K/min$, od temperatury $550^\circ C$ do $750^\circ C$,

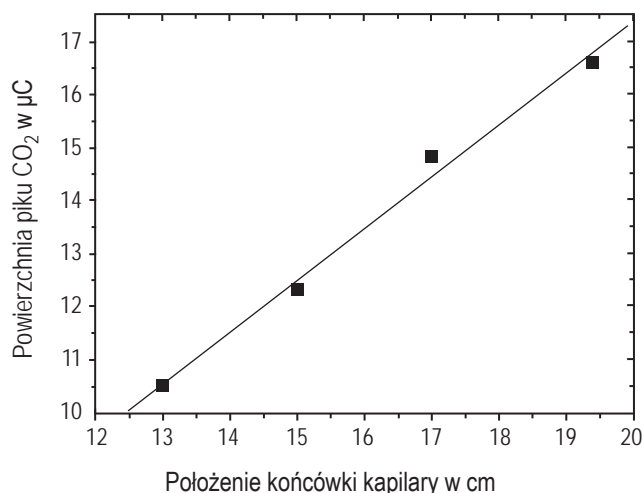
w argonie o szybkości przepływu $20 ml/min$. Powierzchnia piku zmniejsza się o około 6% na cm odsunięcia końcówki kapilary od optymalnego położenia. Ponadto, maksimum piku jest nieco opóźnione. Przy szybkości przepływu $20 ml/min$ opóźnienie w dużym piecu TGA wynosi około 9 s na cm przesunięcia [3].

Gazy

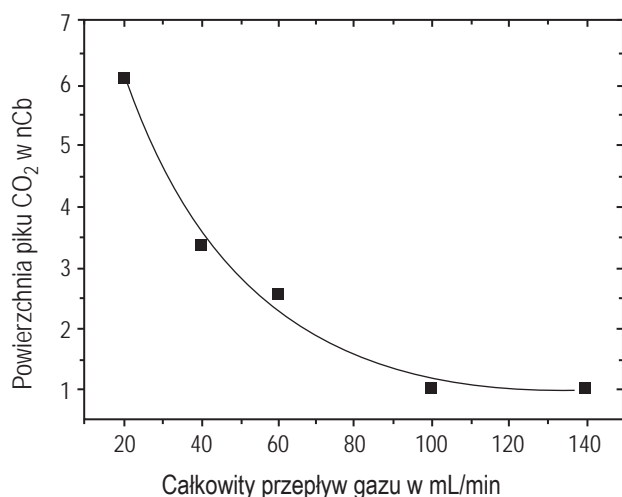
Najczęściej używanym gazem do płukania w eksperymentach TGA-MS jest argon. Poza nim stosuje się także azot i hel. Powietrze lub tlen są mniej zalecane, ponieważ tlen skra-



Rys. 1. Schematyczny diagram konfiguracji TGA-MS



Rys. 2. Wpływ położenia końcówki kapilary w stosunku do pieca na czułość [3]



Rys. 3. Wpływ szybkości przepływu gazu na powierzchnię pików CO₂ (m/z 44). Powierzchnię pików normalizowano do 1 przy szybkości przepływu 140 ml/min. Powierzchnie pików korygowano na różne masy próbki [3]

ca czas użytkowania żarnika w spektrometrze masowym. Gdy używa się azotu, próbki, które uwalniają CO nie mogą być badane, ponieważ CO ma taką samą masę cząsteczkową jak azot (28) – CO nie może być wtedy identyfikowany. Hel jest natomiast drogi i wymaga użycia przepływomierza specjalnie adiustowanego dla tego gazu. Ze względu na wyższe przewodnictwo cieplne helu niż argonu lub azotu, należy zwrócić szczególną

uwagę na adiustację przepływu ciepła w urządzeniach TGA/DSC. Ponadto, dla helu komora pieca TGA musi być odpowiednio płukana. Zaleca się więc płukanie TGA helem przez całą noc przed wykonaniem pierwszego pomiaru. Bardzo ważna jest szybkość przepływu gazu (suma gazu zabezpieczającego, gazu płuczającego i gazu reakcyjnego) przez piec. Przy zmniejszającej się szybkości przepływu wytwarzane gazy są mniej

rozcieńczone i sygnał MS jest większy. Zilustrowano to na rysunku 3, który pokazuje wpływ szybkości przepływu gazu na powierzchnię pików CO₂. Jako przykład użyto rozkład węgla wapnia. Próbkę były ogrzewane z szybkością 15 K/min. Wykres pokazuje, że przy niskich szybkościach przepływu czułość MS silnie zależy od szybkości przepływu. Oznacza to, że dla prowadzenia rzetelnych pomiarów sygnału MS konieczne jest używanie bardzo stabilnego źródła gazu, szczególnie dla niskich szybkości przepływu [3].

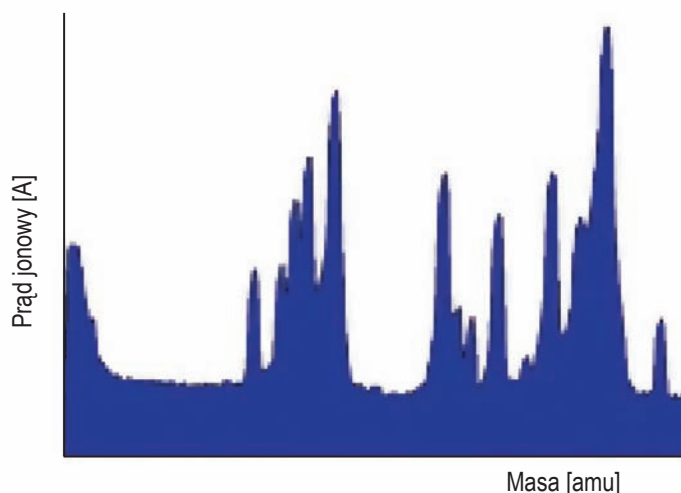
Tryby pomiaru

Do rejestracji widm MS używane są trzy główne tryby:

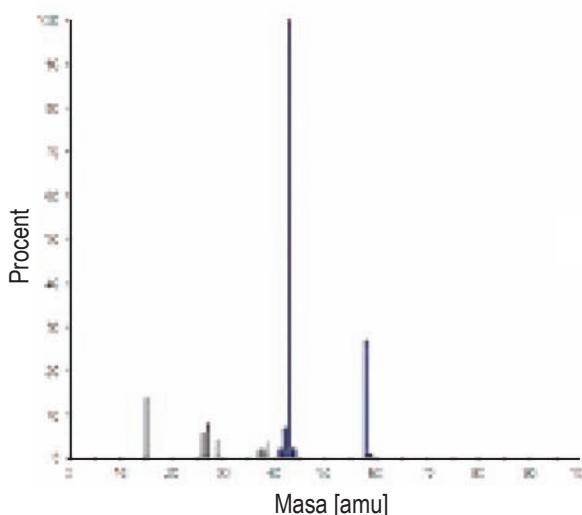
- skan analogowy,
- skan wykresu słupkowego,
- skan MID.

W tzw. trybie skanu analogowego, pokazanym na rysunku 4, między dwoma różnymi masami mierzone w sposób ciągły są fragmenty i jony cząsteczkowe, na przykład między m/z 5 a 150. Taki sam spo-

sób występuje w trybie skanu wykresu słupkowego, pokazanym na rysunku 5, poza tym, że prezentacja wyników pomiaru jest inna. Pomiar można także wykonywać w trybie MID (multiple ion detection), nazywanym również trybem SIM (selected ion monitoring). Ten tryb pomiarowy jest bardzo czuły, ponieważ wykrywanych jest tylko kilka określonych mas. Jeżeli nic nie wiadomo o produktach rozkładu oczekiwanych dla określonej próbki, najpierw wykonywany jest pomiar w trybie skanu analogowego lub skanu wykresu słupkowego w szerokim zakresie mas, aby zidentyfikować piki pochodzące od głównych fragmentów jonowych. Następnie, w drugim eksperymencie, w trybie MID mierzone są masy tylko określonych fragmentów. Powoduje to lepszą rozdzielczość czasową i znacząco zwiększając czułość w porównaniu do pierwszej analizy rozpoznawczej. Ponadto, istnieje możliwość ilościowego oznaczenia wykrytych mas.



Rys. 4. Widmo MS w trybie analogowym mieszaniny alkanów z rozkładu PE lub PP



Rys. 5. Widmo MS acetonu w trybie prezentacji wykresu słupkowego

Poniższe kroki ilustrują procedurę dla nieznanymi i znanych próbek.

Procedura analizy TGA-MS dla nieznannej próbki:

- Wykonać pomiar TGA i przeprowadzić ocenę wyników;
- Wykonać analizę TGA-MS przy MS w trybie skanu analogowego lub wykresu słupkowego;
- Ocenic dane MS i zidentyfikować masy będące przedmiotem zainteresowania;
- Wykonać analizę TGA-MS z MS w trybie MID dla wykrycia określonych mas.

Procedura analizy TGA-MS dla znanej próbki:

- Wykonać analizę TGA-MS z MS w trybie MID dla wykrycia określonych mas.

Oznaczanie niskich stężeń

Jeśli użytkownik chce oznaczać niskie stężenia w próbce, najlepiej wykonać odjęcie krzywej ślepej. Realizuje się to przez przeprowadzenie identycznych eksperymentów

TGA-MS dla pustych tygli oraz odjęcie uzyskanych krzywych MS od krzywych MS z pomiaru dla próbki. Małe piki mogą być wtedy łatwiejsze do identyfikacji.

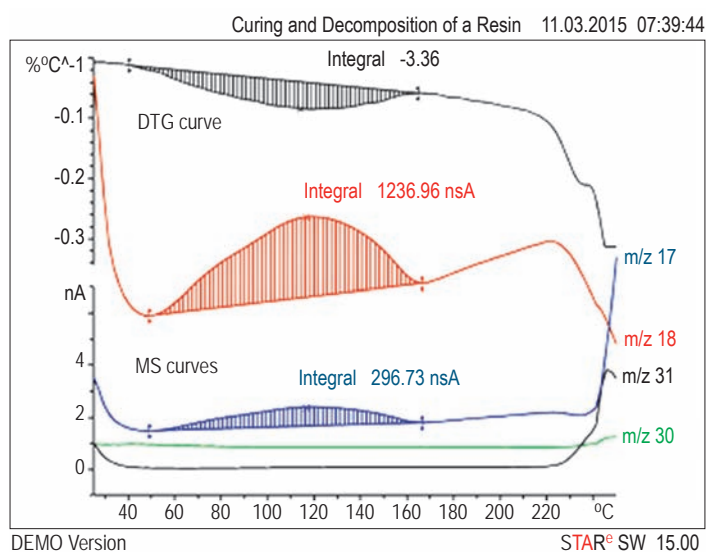
Nakładanie się fragmentów o tej samej masie

Możliwe jest, że różne produkty tworzą fragmenty jonowe, które mają taką samą masę. Na przykład, jonizacja cząsteczki wody daje fragmenty jonowe o masach m/z 17 i 18. Podobnie, gdy w pomiarze TGA uwalniany jest amoniak (NH₃), uzyskiwany jest jon o masie 17. Czy masy 17 i 18 pochodzą z tego samego źródła, czy nie, można badać przez obserwację stosunku krzywych o m/z 17 do 18. Jeśli stosunek ten jest stały, obie masy prawdopodobnie pochodzą z tego samego źródła. Jeśli stosunek ten nie jest stały, najprawdopodobniej jako fragmenty jonowe obecne są zarówno woda jak i NH₃. Rysunek 6 pokazuje jako przykład eksperyment związany

z utwardzaniem żywicy amionowej. Utwardzanie jest reakcją polikondensacji, w której wydziela się woda. Od temperatury około 50 do 160°C stosunek pików MS dla mas m/z 17 i 18 jest stały, co wskazuje na uwalnianie wody. Od temperatury około 220°C i wyżej, krzywe mas m/z 17, 30 i 31 wykazują znaczący wzrost. Towarzyszy temu obniżenie w krzywej DTG, co wskazuje, że rozpoczął się rozkład próbki. W tym samym czasie krzywa m/z 18 wykazuje zauważalne obniżenie. Ponieważ woda charakteryzuje się masami m/z 17 i 18, oczekujemy, że ich stosunek pozostanie stały tak długo, jak uwalniana będzie woda. Od temperatury 220°C w górę stosunek zmienia się, co wskazuje na wykrywanie fragmentów innych niż woda. Skoro próbką jest żywica aminowa, można wyciągnąć wniosek, że jako produkt rozkładu powyżej temperatury 220°C powstaje NH₃. Zostało to potwierdzone przez analizę próbki inną techniką (TGA-FTIR).

Oznaczenia ilościowe

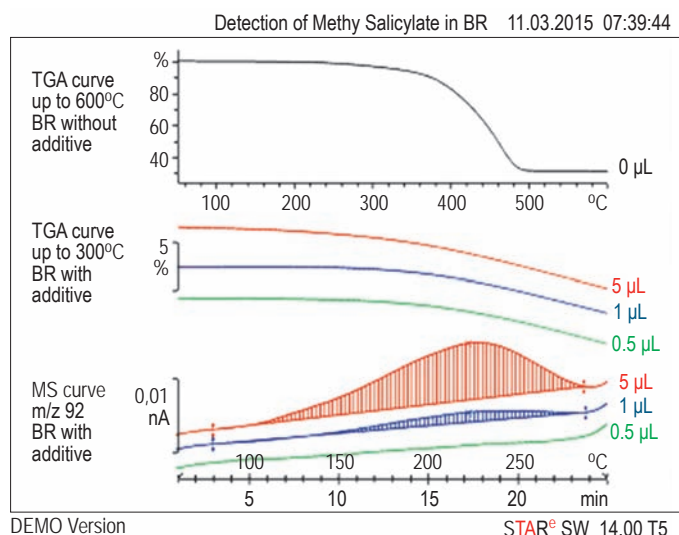
Zwykle układ TGA-MS używany jest do prowadzenia pomiarów jakościowych. Celem pomiarów TGA-MS jest identyfikacja produktów rozkładu poprzez identyfikację jonów molekularnych lub ich fragmentów jonowych i w ten sposób wyjaśnianie zachodzącego procesu rozkładu próbki. W pomiarach ilościowych powinny być utrzymywane stałe warunki eksperymentalne. Przykład pokazany na rysunku 7 ilustruje, w jaki sposób salicylan metylu może być oznaczany w próbce kauczuku butadienowego (BR). Przeprowadzony został pomiar dla oryginalnej próbki BR bez salicylanu metylu oraz próbki BR, do której dodano 0,5; 1 oraz 5 µl salicylanu metylu. Główny fragment jonowy salicylanu metylu ma masę 92. Jon m/z 92 był rejestrowany dla każdej próbki i wyniki zostały ocenione. Limit detekcji w tym przypadku wynosił około 1 µl. Ponadto, utworzono krzywą kalibracji, która pozwalała na oznaczenie nie-



Rys. 6. Rozkład żywicy aminowej: krzywa DTG i mas m/z 17, 18, 31 (metanol) oraz 30 (formaldehyd)



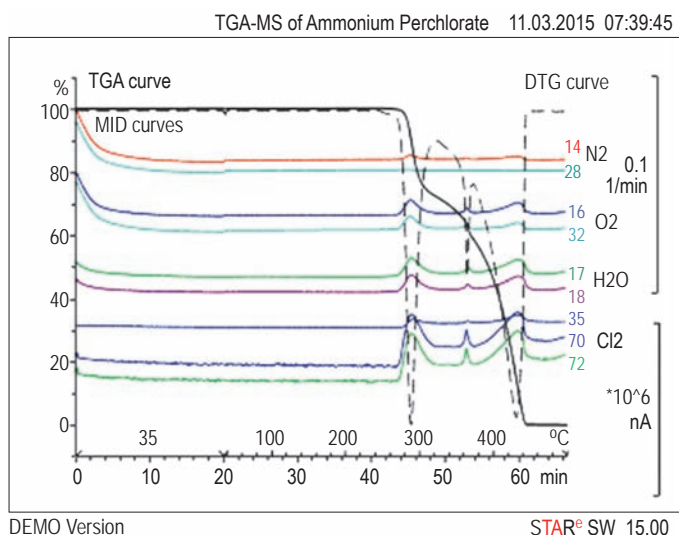
znanej ilości salicylanu metylu w BR, powyżej limitu detekcji. Górne wykresy na rysunku 7 pokazują krzywą utraty masy TGA dla BR bez dodatku salicylanu metylu oraz krzywe dla próbek BR, zawierających różne ilości tej substancji. Dolny wykres pokazuje krzywe MS dla fragmentu jonowego m/z 92. Ponieważ stężenia były bardzo niskie, krzywe m/z 92 dla próbek zawierających dodatek zostały skorygowane przez odjęcie krzywej m/z 92 dla próbki bez żadnych dodatków.



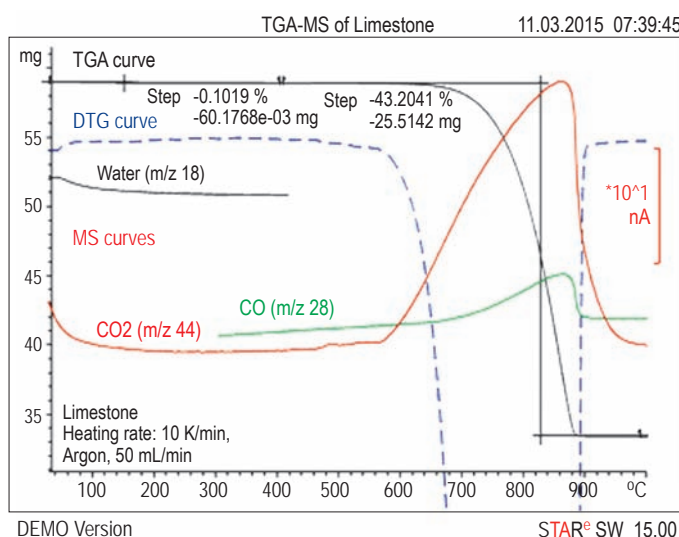
Rys. 7. Ilościowe oznaczanie salicylanu metylu w próbce kauczuku butadienowego

Przykłady

Pierwszy przykład opisuje, w jaki sposób badano rozkład nadchloranu amonu (NH_4ClO_4) przebiegający w atmosferze argonu. Otrzymane krzywe TGA, DTG oraz MID zostały zamieszczone na wykresie na rysunku 8. Do tygla wykonanego z tlenku glinu odważono około 7 mg próbki. Na początku próbkę utrzymywano w warunkach izotermicznych przy 35°C przez 20 minut, a następnie ogrzano do 500°C z szybkością ogrzewania 10 K/min. Etap izotermiczny zalecany jest dla próbek, które są stabilne termicznie w tej temperaturze. Zapewnia on wystarczający czas na to, aby gaz płuczący (np. argon) usunął cały tlen i wodę obecne po umieszczeniu próbki w piecu TGA. Pomiary wykonano w trybie MID. Oczekiwano, że nadchloran amonu rozłoży się do następujących, głównych produktów: N_2 , O_2 , H_2O oraz Cl_2 . Wykryte zostały wszystkie cztery gazy. W tabeli 1 przedstawiono przegląd wykrytych mas oraz odpowiadających

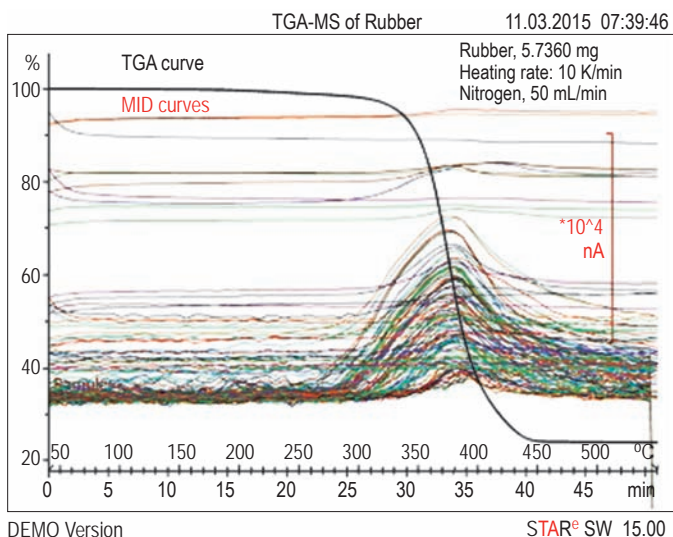


Rys. 8. U góry: krzywe TGA i DTG. U dołu: krzywe MID pochodzące z rozkładu nadchloranu amonu



Rys. 9. Krzywe TGA, DTG oraz MID uzyskane podczas rozkładu próbki wapienia

im, możliwych cząsteczek. Warto zauważyć, że próbka rozkłada się w trzech etapach oraz że produkty rozkładu występują we wszystkich trzech etapach. Drugi przykład opisuje rozkład próbki wapienia w argonie. Wyniki zebrano na rysunku 9. Najpierw próbka traci około 0,1% wilgoci. Następnie występuje etap dużej utraty masy 43,2%, co jest spowodowane reakcją rozkładu, w której wykrywane są głównie CO_2 (m/z 44) oraz CO (m/z 28). Utrata masy odpowiada zawartości 98,2% CaCO_3 , co wskazuje, że próbka zawierała także niewielkie ilości zanieczyszczeń nieorganicznych. Oba przykłady pokazują, jak układ TGA-MS może być używany do rzetelnego wykrywania produktów rozkładu, pochodzących z mniej złożonych próbek. W trzecim przykładzie wykonano pomiary dla próbki złożonego kauczuku przy szybkości ogrzewania 10 K/min do temperatury 550°C w atmosferze argonu. Na rysunku 10 pokazano krzywe TGA i MID. Wyniki wskazują, że tworzy się duża liczba różnych produktów rozkładu. Identyfikacja poszczególnych substancji jest trudna, ponieważ cząsteczki są wykrywane równocześnie przez spektrometr masowy i nie są rozdzielone. Ponadto, gdy wykonuje się pomiary dla materiałów polimerowych, jak elastomery i tworzywa termoplastyczne, używana powinna być tylko niewielka ilość próbki. W przeciwnym razie zawsze istnieje możliwość, że linia kapilary lub deflektor w MS zostaną zablokowane. W tym przykładzie użyliśmy próbki



Rys. 10. Krzywe TGA oraz MID uzyskane podczas rozkładu próbki kauczuku w azocie

o masie około 5 mg. Dla tego rodzaju próbek jako najlepszą metodę zalecamy układ TGA-GC/MS. W osobnym artykule tej serii omówiono szczegółowo różne aspekty TGA-GC/MS.

Kiedy używać TGA-MS

Połączenie online TGA z MS jest zalecane, gdy jako produkty reakcji lub rozkładu oczekiwane są małe cząsteczki oraz kiedy badany jest materiał wyjściowy, który nie uwal-

Tabela 1. Masy jonów powstałych podczas rozkładu nadchloranu metylu oraz możliwe cząsteczki

Wykryte masy, m/z	Możliwe cząsteczki
14, 18	N ₂
16, 32	O ₂
17, 18	H ₂ O
35, 70, 72	Cl ₂

nia jednocześnie dużej liczby substancji. Łatwo identyfikowane mogą być takie gazy jak CO₂, CO, O₂, N₂, H₂O, NH₃, NO₂ lub rozpuszczalniki jak aceton lub etanol. Jeżeli jednocześnie uwalnianych jest wiele nieznanymi substancji, na przykład podczas rozkładu elastomeru, zalecamy stosowanie TGAGC/MS, ponieważ w tej technice składniki są najpierw rozdzielane w GC, a następnie identyfikowane przez MS przy użyciu odpowiedniej bazy danych.

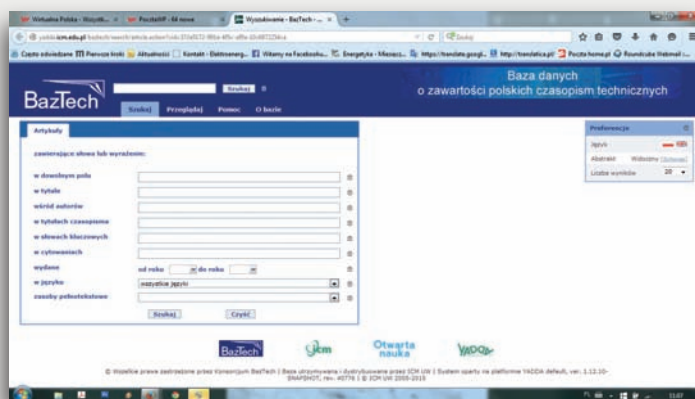
Wnioski

TGA-MS jest znakomitą techniką. Umożliwia identyfikację gazów, nawet o bardzo niskich stężeniach (poziom ppm), uwalnianych w analizach TGA. Szczególnie ma to miejsce, gdy mamy do czynienia z małymi cząsteczkami i mieszaninami, które nie są zbyt złożone.

* dr Angela Hammer – Mettler Toledo

BazTech – kopalnia wiedzy

Baza danych o zawartości polskich czasopism technicznych BazTech jest bibliograficzno-abstraktową bazą danych rejestrującą od 1998 r. artykuły z 645 polskich czasopism z zakresu nauk technicznych, ścisłych i ochrony środowiska. BazTech rozwija się w kierunku pełnotekstowej bazy cytowań. Do opisów artykułów dodawane są bibliografie załącznikowe (od 2006 r.), a na podstawie odrębnych umów z wydawcami rekordy uzupełniane są o pełne teksty artykułów. Tymi działaniami baza wpisuje się w ruch otwartej nauki.



W bazie zamieszczone są również artykuły z archiwalnych numerów LAB.

Szukaj pod adresem: yadda.icm.edu.pl/baztech/