

Termograwimetria i analiza gazów (Cz. I)

Podstawowe zasady i przegląd

Dr Markus Schubnell

Termowaga zintegrowana z odpowiednim systemem analizy uwolnionych gazów (EGA) umożliwia uzyskanie ilościowych danych o zmianach masy. W nowej serii artykułów dokonamy przeglądu różnych technik pomiarowych dostępnych w ofercie METTLER TOLEDO, które są dedykowane do takich analiz.

Wstęp

W analizie termograwimetrycznej pomiar masy próbki w funkcji temperatury jest prowadzony w trybie ciągłym. Detekcję zmian masy na poziomie zaledwie kilku mikrogramów można prowadzić z dużą dokładnością. Nowoczesne termowagi takie jak analizator TGA/DSC3 METTLER TOLEDO mogą jednocześnie mierzyć przepływ ciepła do próbki i z próbki. Uzyskujesz w ten sposób informacje o zmianach cieplnych, które zachodzą podczas zmiany masy oraz o efektach, które nie są związane ze zmianą masy takich jak topnienie, krystalizacja oraz przemiany ciała stałe-ciało stałe. Pytanie dotyczące tożsamości produktów gazowych uwalnianych podczas zmiany masy pozostają jednak bez odpowiedzi. Informacje te można uzyskać, integrując analizator TGA z odpowiednim systemem analizy gazów. W ramach niniejszej serii 5 artykułów zostaną omówione różne techniki będące w ofercie METTLER TOLEDO, które umożliwiają takie

analizy. W pierwszej części dokonam przeglądu różnych technik i przedyskutuję ich możliwe zastosowania. W kolejnych czterech artykułach przedyskutuję możliwości wykorzystania w praktyce następujących technik kombinowanych: TGA-MS (analiza termograwimetryczna sprzężona ze spektrometrią mas), TGA-FTIR (analiza termograwimetryczna sprzężona ze spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera), TGA-GC/MS (analiza termograwimetryczna sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią mas) oraz TGA Mikro GC(/MS) (analiza termograwimetryczna sprzężona z mikrochromatografią gazową i (opcjonalnie) ze spektrometrią mas.

Różne techniki

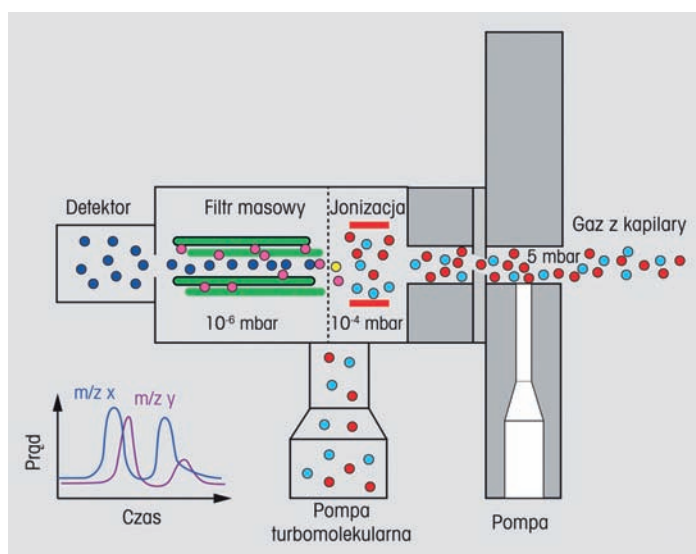
Omówione tu techniki analizy gazów mają ze sobą coś wspólnego, a mianowicie to, że gazy i produkty lotne uwalniane podczas procesu grzania w analizatorze TGA należy przenieść do systemu analizy gazów. Umożliwia to ciąg przesyłowy. Jest on utrzymywany

w temperaturze 200°C, aby zapobiec skraplaniu się produktów gazowych. W analizie TGA-GC/MS, w przeciwieństwie do TGA-MS, TGA-FTIR i TGA-Mikro GC(/MS), gazy porzpadowe nie są w zwykłych warunkach badane w trybie on-line. Zamiast tego, próbki gazu są pobierane w określonych temperaturach pieca podczas pomiaru TGA i są przechowywane w specjalnym interfejsie, po czym są badane przy pomocy chroma-

tografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (GC/MS) do po zakończeniu pomiaru TGA (szczegółowe informacje w dalszej części artykułu).

TGA-MS

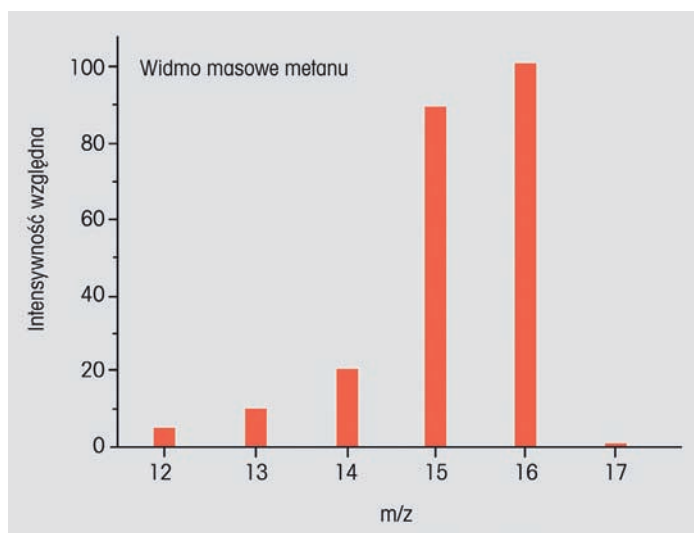
Zasadę działania spektrometru masowego przedstawiono schematycznie na rysunku 1. Cząsteczki gazu wchodzące do komory jonizacyjnej z analizatora TGA są bombardowane elektronami. Cząsteczki



Rys. 1. Schemat przedstawiający zasadę działania spektrometru masowego



ulegają jonizacji, tworząc jony cząsteczkowe naładowane zarówno dodatnio jak i ujemnie oraz różne jony fragmentacyjne. Wytworzone jony oraz ich względne intensywności zależą od energii elektronów użytych do jonizacji. Energię tę można ustawić na spektrometrze masowym i wynosi ona zazwyczaj 70 eV. Takie napięcie wytwarzają głównie pojedynczo naładowane jony. Jony te wchodzi następnie w zmienne pole elektromagnetyczne, tzw. filtr masowy, gdzie następuje rozdzielanie ich w taki sposób, aby w dowolnej chwili do detektora docierały wyłącznie jony o konkretnym stosunku masy do ładunku (m/z). W spektrometrii mas jony są charakteryzowane przy pomocy stosunku ich masy m do posiadanego ładunku z . Po przejściu przez filtr jony o określonym stosunku m/z docierają do detektora, gdzie wykonywany jest pomiar ich intensywności. Spektrometr masowy można obsługiwać na kilka różnych sposobów. Tzw. Widmo masowe można uzyskać, skanując całość zakresu masowego lub jego część, np. od m/z 18 do m/z 80. Można to osiągnąć, zmieniając okresowo zmienne pole elektromagnetyczne. Intensywność różnych jonów jest przedstawiana w funkcji m/z . Widmo masowe dostarcza informacje o naturze i strukturze badanej cząsteczki. W powiązaniu z TGA, użytkownik często ustawia spektrometr masowy, aby badać i monitorować intensywność jednej lub kilku poszczególnych mas (np. m/z 18, m/z 28 i m/z 44). Ten tryb jest bardzo



Rys. 2. Widmo masowe metanu (CH₄). Jon m/z 17 odpowiada cząsteczce CH₄ z pojedynczym ładunkiem. Na Ziemi występują dwa stabilne izotopy węgla 12C i 13C w stosunku około 99 do 1

czął i jest znany jako selektywne monitorowanie jonów (SIM) lub wielokrotna detekcja jonów (MID). Otrzymana krzywa m/z przedstawia intensywność wybranego jonu w funkcji czasu. Piki na sygnale prądu jonowego dla konkretnego stosunku m/z oznaczają, że w strumieniu gazu obecne są cząsteczki, które po jonizacji rozpadają się na jony o takim właśnie stosunku masy do ładunku. Dla przykładu, rysunek 2 przedstawia widmo masowe metanu (CH₄). Pojedynczo naładowana cząsteczka CH₄ jest identyfikowana przy pomocy jonów m/z 16 i m/z 17 (piki cząsteczkowe odpowiadają 12CH₄⁺ i 13CH₄⁺). Oprócz tego, bombardowanie elektronami wytwarza różne jony fragmentacyjne, które powstają w wyniku usuwania różnych ilości atomów wodoru z cząsteczki metanu (np. m/z 12, 13, 14 i 15 pików fragmentacyjnych, odpowiadających C⁺, CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺). W niektórych przypadkach

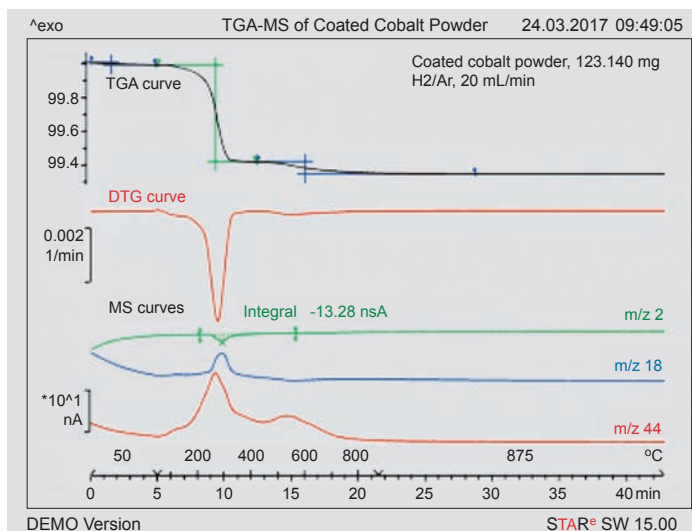
mogą powstawać również jony naładowane podwójnie w wyniku usunięcia z cząsteczki dwóch elektronów. Na przykład, widmo masowe argonu składa się głównie z pojedynczo naładowanego 40Ar⁺ (m/z 40) i podwójnie naładowanego 40Ar⁺⁺ (m/z 20). Widmo masowe substancji pozwala na jej jednoznaczną identyfikację i można je zarejestrować w ciągu kilku sekund. Oznacza to, że pomiary TGA i MS można skutecznie wykonywać jednocześnie. W badaniach TGA w tym samym momencie uwalnianych jest wiele różnych związków. W takich przypadkach, identyfikacja substancji nie zawsze jest łatwa, ponieważ na widmach masowych różnych związków pojawiają się jony fragmentacyjne o takim samym stosunku masy do ładunku (na przykład, amoniak daje jony fragmentacyjne m/z 14 (N⁺), m/z 15 (NH⁺), m/z 16 (NH₂⁺) i m/z 17 (NH₃⁺), czyli takie jak metan. Informacje

dotyczące interpretacji widm masowych zostaną przedstawione w kolejnym artykule z tej serii. Podsumowując, interpretacja widm masowych mieszanin gazów zawierających wiele "dużych" cząsteczek (na przykład, mieszanina cząsteczek organicznych o długich łańcuchach) jest trudna ze względu na ich fragmentację. Z drugiej jednak strony, analiza TGA-MS jest bardzo użyteczna ze względu na detekcję małych cząsteczek (na przykład wody, CO₂, HCl, SO_x, NO_x, NH_x, itp.). Bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w podręczniku METTLER TOLEDO o analizie uwolnionych gazów [1].

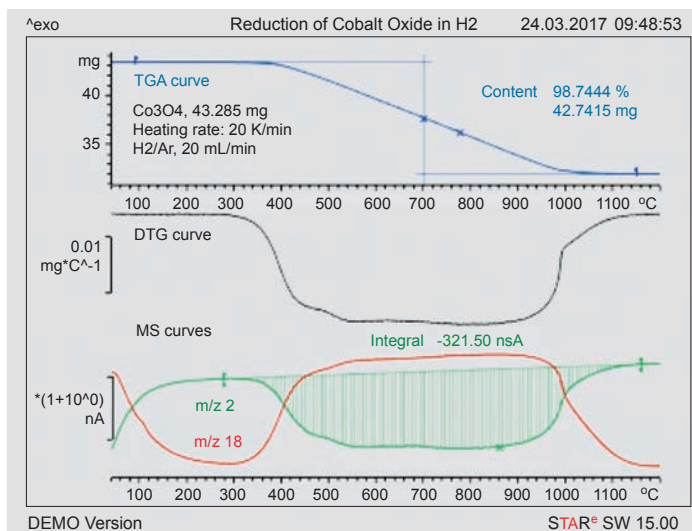
TGA MS: przykład

Sproszkowany kobalt jest używany w produkcji barwników w przemyśle szklarskim, emalierskim i ceramicznym. W powietrzu kobalt utlenia się bardzo szybko do tlenku kobaltu (Co₃O₄). Aby temu zapobiec, rozdrobniony kobalt jest powlekany cienką warstwą ochronną parafiny, glikolu polietylenowego lub polietyleno. Pomimo istnienia powłoki ochronnej tlenek kobaltu powstaje nadal. Jego zawartość można oznaczyć, wykonując pomiary TGA-MS. Sproszkowany kobalt jest ogrzewany w obojętnej atmosferze wodoru (4% H₂, 96% Ar) w analizatorze TGA sprzężonym ze spektrometrem masowym. Na rysunku 3 przedstawiono typowe krzywe pomiarowe. Rysunek przedstawia krzywe TGA i DTG (pierwsza pochodna) oraz krzywe MS dla wodoru (m/z 2), wody (m/z 18) i CO₂ (m/z 44). Widoczne są

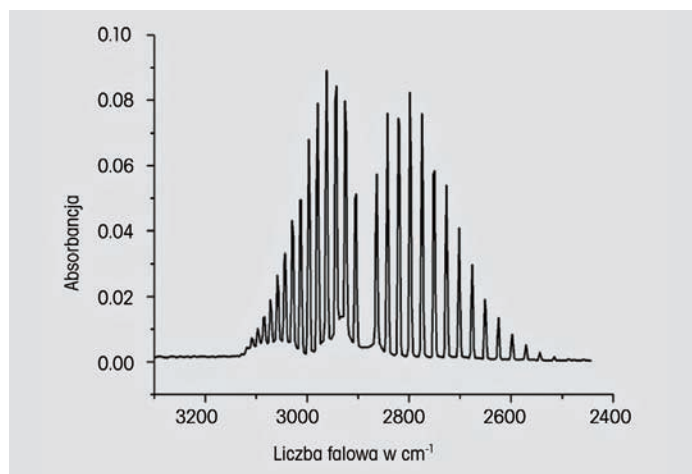
trzy skoki straty masy. Pierwszy skok odpowiada stracie wilgoci. Drugi skok jest spowodowany głównie redukcją tlenku kobaltu w próbce. W procesie tym zużywany jest wodór i powstaje woda jako produkt reakcji („ujemny” pik wynikający ze spadku sygnału m/z 2 i „dodatni” pik wynikający ze wzrostu sygnału m/z 18). Jednocześnie, część powłoki ulega degradacji (sygnał na krzywej m/z 44). Reszta powłoki ulega rozkładowi, poczynając od temperatury 400°C wzwyż, głównie z wytworzeniem CO₂. Jednakże, nie ma możliwości wiarygodnego oznaczenia zawartości tlenku kobaltu w próbce z pomiarów TGA, ponieważ rozkład powłoki i redukcja tlenku kobaltu nakładają się. Oznaczenie tej zawartości byłoby możliwe, gdybyśmy znali ilość wodoru potrzebną do zredukowania znanej ilości tlenku kobaltu. Informacje te uzyskano z pomiaru TGA-MS tlenku kobaltu wykonanego w podobny sposób jak wcześniej w atmosferze obojętnego wodoru (patrz rysunek 4). W tym badaniu następuje redukcja tlenku kobaltu do metalicznego kobaltu przez wodór, czemu towarzyszy uwolnienie wody. Można to zobaczyć na przeciwległych krzywych MS m/z 2 i m/z 18. Z rysunku 4 wynika, że do redukcji 42,75 mg Co₃O₄ potrzebny jest równoważnik wodoru 321,5 (całkowanie szerokiego pik na krzywej m/z 2). Z krzywej MS na rysunku 3 wynikało, że do redukcji Co₃O₄ obecnego w powlekanym sproszkowanym kobalcie potrzebny był równoważnik wodoru 13,28



Rys. 3. Krzywe TGA-MS powlekanego sproszkowanego kobaltu uzyskane w atmosferze obojętnego wodoru



Rys. 4. Krzywe TGA-MS tlenku kobaltu (Co₃O₄) uzyskane w atmosferze obojętnego wodoru



Rys. 5. Widmo FTIR przedstawiające dokładną strukturę drgań i rotacji chlorowodoru w temperaturze pokojowej

nCb. Z oceny uzyskuje się masę 1,77 mg Co₃O₄ w próbce powlekanego sproszkowanego kobaltu, co odpowiada zawartości 1,44% Co₃O₄

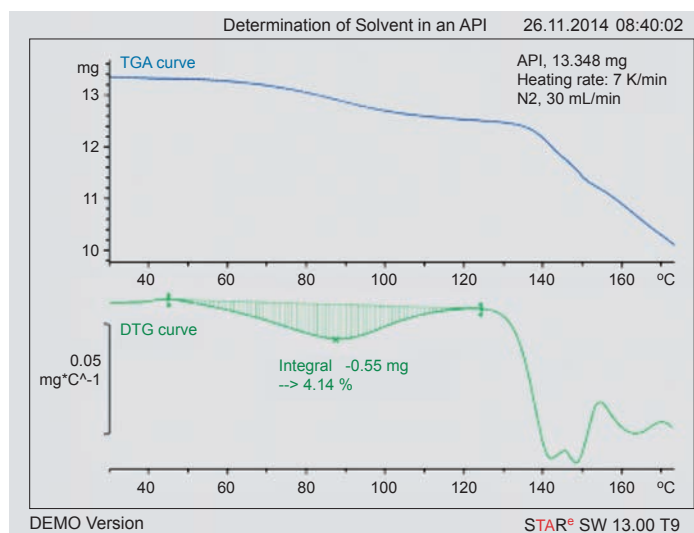
TGA-FTIR

Spektroskopia FTIR bazuje na oddziaływaniu cząsteczek z promieniowaniem elektromagnetycznym w obszarze widma średniej podczerwieni od 4000 do 400 cm⁻¹. W przeciwieństwie do MS, energia jest tutaj tak mała, że jonizacja, fragmentacja lub dysocjacja cząsteczek nie następuje. Jeśli cząsteczka zostaje napromieniona szerokopasmowym światłem podczerwonym, to absorbuje energię o pewnych częstotliwościach odpowiadającą drganiom i rotacjom, które wywołuje w cząsteczce. Spektrometr podczerwieni mierzy transmitancję padającego promieniowania w funkcji długości fali. Uzyskane widmo w podczerwieni jest charakterystyczne dla danej cząsteczki, umożliwiając identyfikację grup funkcyjnych występujących w tej cząsteczce. Technika ta zatem doskonale nadaje się do identyfikacji małych cząsteczek powstałych podczas analizy TGA. Zilustrowano to na rysunku 5, który przedstawia widmo w podczerwieni gazowego HCl. W tym przykładzie, absorbancja (rzędna) została wykreślona w funkcji liczby falowej (odcięta). Jest to typowy sposób prezentacji dla widm FTIR. Transmitancja (T) jest stosunkiem intensywności światła, które przeszło przez próbkę (I), do intensywności światła padającego na próbkę (I₀), tj. I/I₀ dla konkretnej

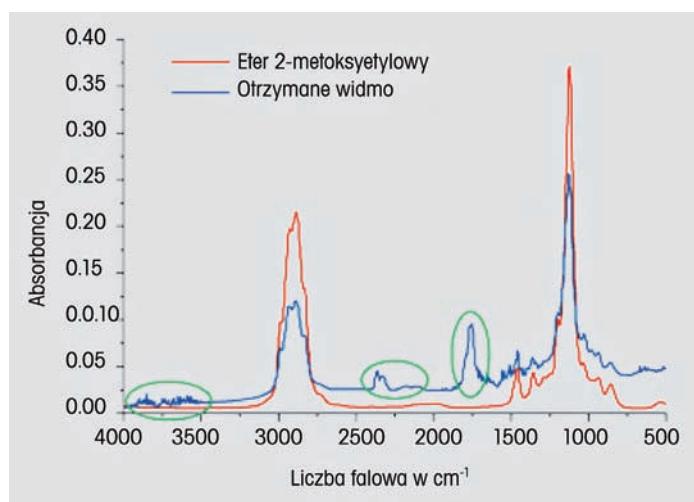
długości fali i jest wyrażana jako wartość procentowa. Absorbancja (A) jest ujemnym logarytmem transmitancji i jest przedstawiana jako $A = -\log T$. W porównaniu z transmitancją, absorbancja ma tę zaletę, że jest liniową funkcją stężenia. Liczba falowa jest wyrażana w cm^{-1} . Jest odwrotnością długości fali (λ) zaabsorbowanego światła i oblicza się ją, dzieląc 10000 przez długość fali (λ) w mikronach. Jednostka ta jest liniową funkcją energii. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest obecnie powszechnie stosowaną metodą rejestrowania widm w podczerwieni. W przeciwieństwie do stosowanych wcześniej dyspersyjnych spektrometrów IR, spektrometr FTIR jest w stanie zarejestrować widmo w ciągu zaledwie kilku sekund. Oznacza to, że pomiary TGA i FTIR można skutecznie wykonywać jednocześnie. W badaniach TGA w tym samym czasie uwalnianych jest wiele substancji gazowych. Każdy z tych związków posiada swoje charakterystyczne widmo IR. Uzyskane widmo IR jest zatem zwykle sumą wielu indywidualnych widm. Kompleksowa interpretacja otrzymanych widm jest zadaniem trudnym, nawet wtedy, gdy korzysta się z widm referencyjnych. Dość często jednak, identyfikacja specyficznych grup funkcyjnych (np. w alkoholach lub w związkach aromatycznych, itp.) w produktach reakcji jest także ważna. Bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w podręczniku METTLER TOLEDO o analizie uwolnionych gazów [1].

TGA-FTIR: przykład

Na rysunku 6 i 7 przedstawiono typowe przykładowe zastosowanie TGA-FTIR. Badaną próbką był aktywny farmaceutyk (API), który został wcześniej poddany rekrytalizacji z rozpuszczalnika. Celem analizy TGA-FTIR było zidentyfikowanie rozpuszczalnika, który został użyty, oraz ustalenie jaka ilość tego rozpuszczalnika jest nadal obecna w produkcie. Na rysunku 6 przedstawiono krzywą TGA aktywnego farmaceutyku oraz obliczoną krzywą DTG. Krzywe TGA i DTG wskazują na trzy główne procesy: niewielka strata masy od temperatury pokojowej do temperatury około 50°C jest prawdopodobnie spowodowana utratą wilgoci. Interpretujemy pierwszy wyraźny skok straty masy w zakresie temperatur od 50 do około 125°C jako będący wynikiem straty pozostałości rozpuszczalnika. Substancja ta zaczyna ostatecznie rozkładać się od temperatury 125°C wzwyż. Aby zidentyfikować rozpuszczalnik, widmo IR gazów uwolnionych w temperaturze TGA wynoszącej 88°C poddano bardziej szczegółowej analizie. Porównanie tego widma z widmami z bazy danych dało dobrą zgodność z eterem 2-metoksyetylowym, (rysunek 7). A zatem, jest to ten rozpuszczalnik, który został użyty do rekrytalizacji aktywnego farmaceutyku. Szczegółowe porównanie widma uzyskanego w temperaturze 88°C z widmem referencyjnym eteru 2-metoksyetylowego (rysunek 7) wskazuje, że w uzyskanym widmie występują pasma słabej ab-



Rys. 6. Pomiar TGA-FTIR aktywnego farmaceutyku (API), który został poddany rekrytalizacji z nieznanego rozpuszczalnika



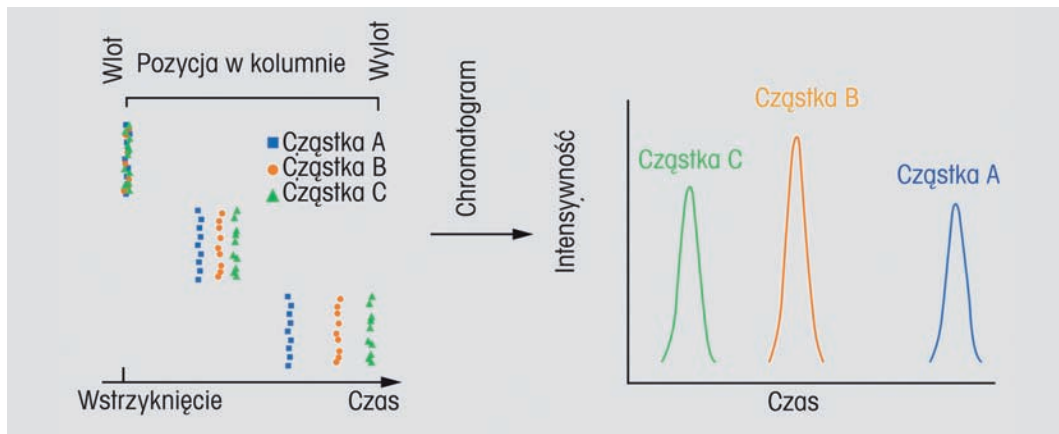
Rys. 7. Zmierzone widmo IR (niebieska krzywa) w temperaturze TGA 88°C i widmo IR eteru 2 metoksyetylowego z bazy danych (najlepsze dopasowanie, czerwona krzywa)

sorpcji, które nie są obecne na referencyjnym widmie eteru 2-metoksyetylowego. Na przykład, istnieją przesłanki dla obecności wody (pasma w pobliżu 3700 cm^{-1}), CO_2 (pasma w pobliżu 2300 cm^{-1}) oraz związków karbonylowych (pasma w pobliżu 1750 cm^{-1}). Podsumowując, wskazuje to na występowanie kilku innych pomniejszych procesów, które zachodzą podczas skoku straty masy w zakresie

temperatur od 50 do 125°C obok uwalniania eteru 2-metoksyetylowego, które jest wyraźnie procesem głównym. W tym konkretnym przypadku, najlepszym rozwiązaniem jest określenie straty masy i stąd resztkowej zawartości eteru 2-metoksyetylowego w produkcie z krzywej DTG, co pokazano na rysunku 6. Wyznaczona zawartość eteru 2-metoksyetylowego wyniosła około $4,1\%$.

TGA-GC/MS

Jak już wspomniano wcześniej, interpretacja widm masowych jest trudniejsza, gdy jednocześnie uwalnianych jest kilka nieznanych produktów gazowych. W takich przypadkach zalecamy połączenie techniki rozdzielania z techniką identyfikacji, aby w sposób nie budzący żadnych wątpliwości zidentyfikować wszystkie związki. Technika najczęściej wykorzystywana do rozdzielania mieszanin gazowych jest chromatografia gazowa (GC). Zasadę rozdzielania chromatograficznego przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Rozdzielanie gazów techniką chromatografii gazowej: różne rodzaje cząsteczek przechodzą przez kolumnę w różnym czasie. Wykres przedstawiający intensywność związków docierających do końca kolumny w funkcji czasu jest chromatografem gazowym

Mieszanina gazów zawierająca różne rodzaje cząsteczek jest podawana na kolumnę gazową. Różne struktury cząsteczkowe są transportowane przez kolumnę w gazie nośnym, oddziałując z materiałem użytym do wypełnienia lub pokrycia kolumny (faza stacjonarna). Poszczególne cząsteczki docierają do końca kolumny w różnym czasie, ponieważ wykazują różne powinowactwo do fazy stacjonarnej. Jest to tzw. czas retencji, który jest różny dla każdego rodzaju cząsteczek i można go wykorzystać do ich identyfikacji. Czas retencji zależy jednak od wielu różnych parametrów takich jak zastosowana kolumna, szybkość przepływu gazu nośnego oraz program temperaturowy użyty do grzania kolumny. Z tego powodu, chromatograf gazowy jest często sprzężony ze spektrometrem masowym (MS). Umożliwia to jednoznaczную identyfikację różnych cząsteczek, niezależnie od wspomnianych powyżej para-

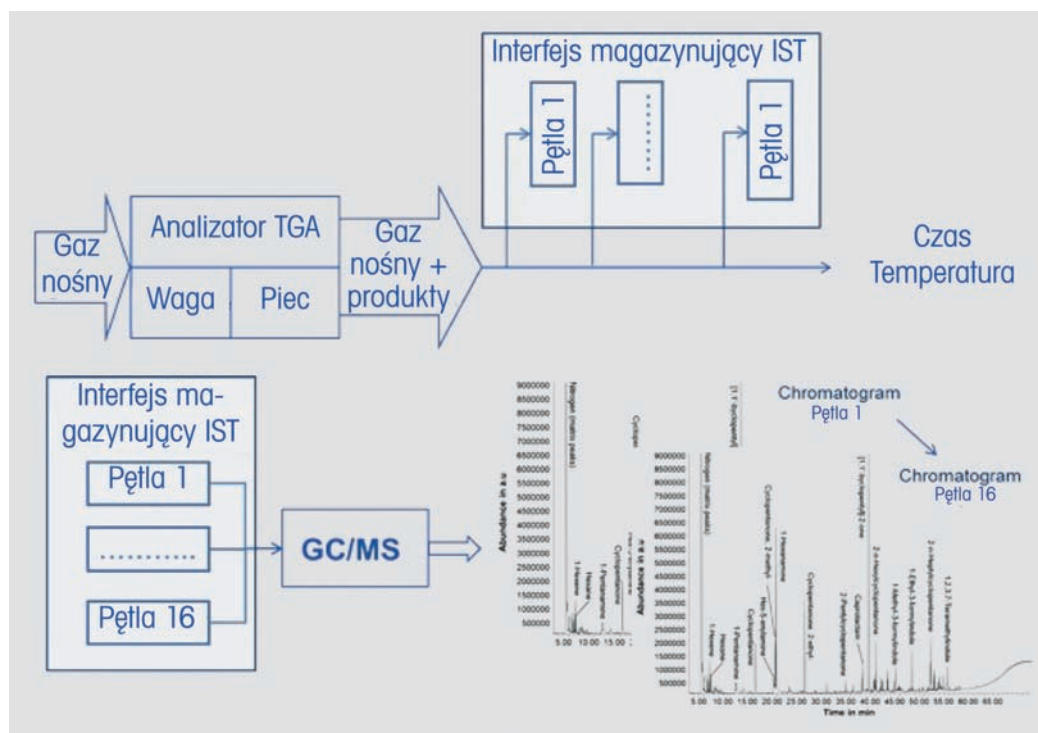
metrów operacyjnych kolumny gazowej. METTLER TOLEDO posiada w swojej ofercie różne systemy chromatografii gazowej. Jednym z nich jest system składający się z chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (GC MS), drugim zaś mikrochromatograf ga-

zowy, który w razie potrzeby można również sprzęgnąć ze spektrometrem masowym. Obydwa te systemy zostaną szczegółowo omówione w kolejnych rozdziałach.

TGA-GC/MS

System TGA-GC/MS składa się z klasycznego chromatografu

gazowego, w którym kolumna jest ogrzewana zgodnie z odpowiednim programem temperaturowym. Analiza mieszaniny gazów zajmuje zazwyczaj około 50 minut. W trakcie badania techniką TGA próbki gazu są pobierane w różnych temperaturach pieca w celu uzyskania informacji o skła-



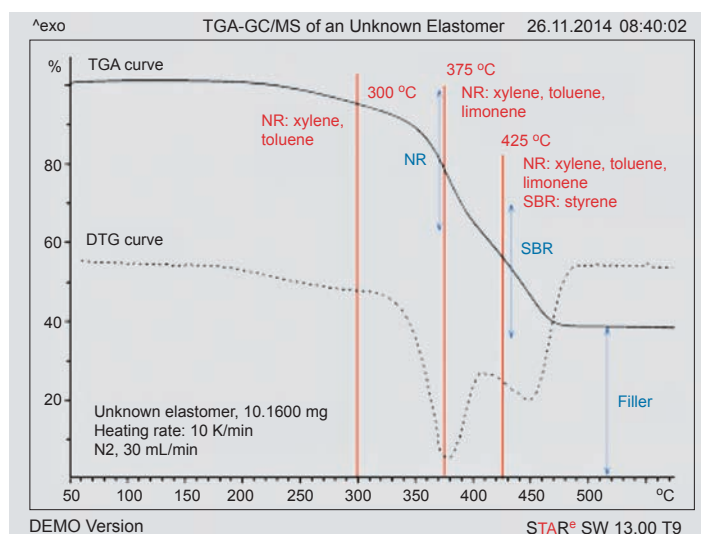
Rys. 9. Konfiguracja systemu TGA-GC/MS. Gazy porozpadowe pobrane z termogravimetru w różnych temperaturach pieca są gromadzone w pętlach magazynujących

dzie gazów porozpadowych w tych konkretnych temperaturach będących przedmiotem zainteresowania. System GC/MS METTLER TOLEDO jest w związku z tym wyposażony dodatkowo w interfejs magazynujący, który może magazynować maksymalnie 16 próbek w oddzielnych pętach magazynujących o objętości 250 μL . Każda z próbek reprezentuje skład gazów porozpadowych w temperaturach wybranych przez użytkownika. Próbki te są następnie poddawane analizie w systemie GC/MS w trybie off-line po zakończeniu pomiaru TGA (szczegółowe informacje dostępne są w biuletynie User-Com 48, Termogravimetria i analiza gazów, część IV: TGA i GC/MS). Podstawową konfigurację systemu TGAGC/MS przedstawiono schematycznie na rysunku 9. W interfejsie magazynującym IST można zgromadzić maksymalnie 16 próbek gazów. Próbki gazów są analizowane jedna po drugiej

w systemie GC/MS po analizie TGA. Każdy pik na chromatogramie odpowiada substancji, którą można zidentyfikować na spektrometrze masowym.

TGA-GC/MS: przykład

Dla przykładu, na rysunkach 10 i 11 przedstawiono wyniki badania TGA-GC/MS nieznanego elastomeru w azocie. Celem badania była identyfikacja elastomeru. Na rysunku 10 przedstawiono uzyskane krzywe TGA i DTG. Krzywe wskazują na dwa etapy pirolizy. Oznacza to, że próbka elastomeru składa się z dwóch elastomerów. Wyboru temperatur pobrania próbek gazów w drugim badaniu dokonano w oparciu o krzywą DTG. Trzy takie temperatury zaznaczono na rysunku przy pomocy pionowych czerwonych linii. Próbki gazów poddano analizie po zakończonym badaniu TGA, korzystając z systemu GC/MS. Przykład takiej analizy zaprezentowano na rysunku 11. Górny wykres



Rys. 10. Krzywe TGA i DTG oraz wyniki analizy gazów przy pomocy systemu GC/MS dla nieznanego elastomeru. Pomiar wykonano dla szybkości grzania 10 K/min i szybkości przepływu 30 mL/min azotu



Pomiary w laboratorium chemicznym

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

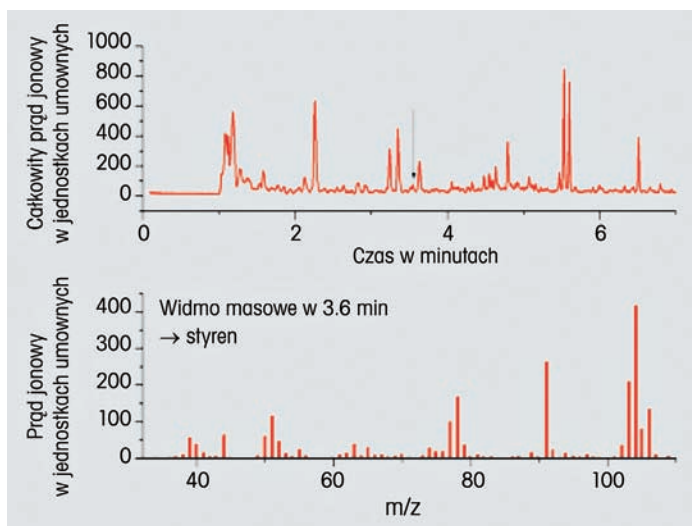
Produkty i rozwiązania

Automatyzacja badań chemicznych
Wagi, ważenie laboratoryjne
Instrumenty analityczne
Pipety i końcówki
Analiza termiczna



www.mt.com

METTLER TOLEDO



Rys. 11. Powyżej: chromatograf produktów rozkładu nieznanego elastomeru uzyskany w temperaturze pieca TGA 425°C. Poniżej: widmo masowe substancji (styren) dla piku oznaczonego czarną strzałką na chromatografie

przedstawia chromatograf próbki gazu w temperaturze TGA 425 °C. Widma masowe zarejestrowano dla każdego piku na chromatogramie. Widmo masowe dla piku zaznaczonego czarną strzałką na chromatografie przedstawiono w dolnej części rysunku 11. Porównano to widmo z widmami referencyjnymi w bazie danych i stwierdzono, że uzyskane widmo jest widmem styrenu. Pozwala to na konkluzję, że w nieznanym elastomerze obecny jest również kauczuk butadienowo-styrenowy. W podobny sposób przeprowadzono detekcję produktów porzpadawych typowych dla gumy naturalnej (limonen, toluen, ksylen, patrz rysunek 10). Nieznanym elastomerem wydaje się być mieszanka gumy naturalnej i kauczuku butadienowo-styrenowego. Skład elastomerów można ocenić na podstawie krzywej TGA, a mianowicie około 30% gumy naturalnej, 30% kauczuku butadienowo-

-styrenowego i 40% sadzy (wypełniacz). Identyfikacja tych dwóch óelastomeru przy pomocy wyłącznie spektrometrii mas nie byłaby możliwa, natomiast przy pomocy FTIR byłaby możliwa ze znacznymi trudnościami.

TGA-Mikro GC/MS

W przeciwieństwie do tradycyjnej chromatografii gazowej, mikrochromatografia gazowa umożliwia wykonanie analizy próbki gazu w ciągu zaledwie kilku minut. Mikrochromatografia gazowa jest zatem metodą on-line, tak jak

MS lub FTIR, chociaż rozdzielczość temperatury nie jest tak wysoka jak w przypadku MS i FTIR: czas analizy 3 minuty i szybkość grzania 10 K/min daje rozdzielczość temperatury wynoszącą 30 K.

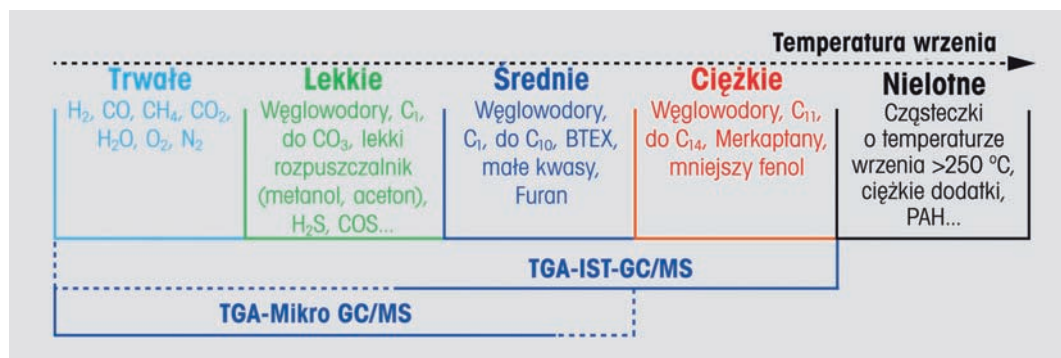
Mikrochromatograf gazowy METTLER TOLEDO ma modułową konstrukcję i można go wyposażyć w maksymalnie 4 moduły. Każdy z modułów jest mikrochromatografem gazowym posiadającym swoją własną kolumnę. Umożliwia to identyfikację różnych „grup” gazów w zależności od ilości użytych kolumn. Mikrochromatograf gazowy nadaje się oczywiście doskonale do detekcji małych cząsteczek (np. CO, CO₂, H₂O, NO_x, węglowodorów do C₁₀), których detekcja jest niemożliwa lub utrudniona przy pomocy tradycyjnej chromatografii gazowej (np. H₂O, H₂).

Rysunek 12 ilustruje zakres zastosowań technik TGA-Mikro GC/MS i TGA-GC/MS. Jeśli w mikrochromatografii gazowej stosowana jest kolumna dla węglowodorów C₄ do C₁₀, identyfikacja konkretnego związku na podstawie jego czasu retencji jest trudna. Zaleca się detekcję przy pomocy spektrometrii mas

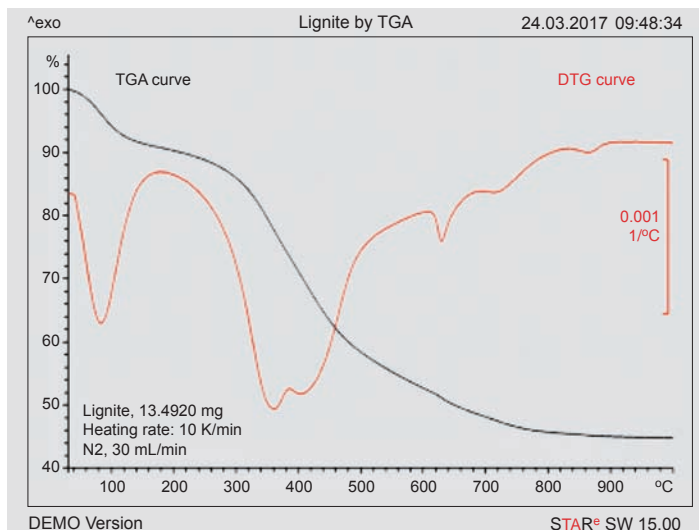
zamiast detektora TCD (detektor przewodności cieplnej) powszechnie stosowanego w mikrochromatografii gazowej. Szczegółowe informacje o mikrochromatografii gazowej można znaleźć w biuletynie UserCom 49, Termogravimetria i analiza gazów, część V: TGA i Mikro GC/MS.

TGA-Mikro GC/MS: przykład

Dla przykładu, na rysunku 13 przedstawiono krzywe TGA i DTG (pierwsza pochodna) próbki węgla brunatnego. Badanie wykonano przy szybkości grzania 10 K/min w azocie. Jako gazy pizolityczne spodziewanie są głównie CO₂, H₂O, H₂, CH₄ i CO. Mikrochromatografia gazowa doskonale nadaje się do detekcji tych gazów. Na rysunku 14 przedstawiono profile emisji głównych oczekiwanych gazów porzpadawych w funkcji temperatury. W celu lepszej wizualizacji, profile znormalizowano do ich intensywności całkowitej (pole powierzchni pod profilem emisyjnym). Prezentacja ta nie odzwierciedla rzeczywistych stężeń różnych gazów porzpadawych. Dla temperatury około 180°C uwalniana jest głównie wilgoć. W zakresie temperatur od 200°C



Rys. 12. Zakres zastosowań TGA-Mikro GC(/MS) i TGA-IST-GC/MS



do 600°C oprócz wody i CO₂ uwalniany jest również metan i CO. Poczynając od temperatury około 600°C wzwyż, następuje rzeczywista gazyfikacja węgla, gdzie wytwarzane są głównie CO i wodór (gaz syntezowy).

Rys. 13. Krzywa TGA i jej pierwsza pochodna (krzywa DTG) dla węgla brunatnego. Pomiar wykonano przy szybkości grzania 10 K/min w azocie

Wnioski i zalecenia

TGA-MS, TGA-FTIR, TGA-GC/MS i TGA-Mikro GC(/MS) są doskonałymi technikami, które dostarczają zarówno informacje o charakterze ilościowym (strata masy) jak i jakościowym (identyfikacja) dotyczące produktów gazowych uwalnianych podczas pomiaru TGA. W tabeli 1 przedstawiono porównanie tych czterech metod. Nie wszystkie techniki są równie przydatne i nie są w stanie udzielić

Tabela 1. Porównanie technik MS, FTIR, GC/MS i mikro GC/MS

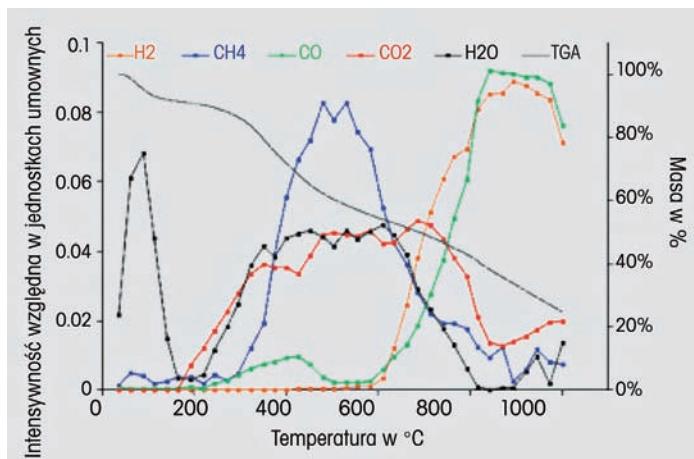
Technika	Zalety	Ograniczenia	Typowe zastosowania
Spektrometria mas (MS) Próżnia Pfeiffera Termostar GSD 320 T	<ul style="list-style-type: none"> - Technika on-line, typowa rozdzielczość¹⁾ 2°C - Wysoka czułość dynamiczna (>5 dekad) - Możliwa jest ocena ilościowa 	<ul style="list-style-type: none"> - Masa maksymalna 300 amu - Interpretacja danych wymaga wcześniejszych informacji o próbce - Wlot gazu może ulec zablokowaniu przez duże cząsteczki (kondensacja) - Format danych nie jest kompatybilny z innymi bazami danych 	<ul style="list-style-type: none"> - Detekcja małych cząsteczek (COx, NOx, SOx, H2O, HCl, itp.) - Pozostałości rozpuszczalników w aktywnych farmaceutykach
Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) Thermo Scientific Thermo Nicolet iS10/50	<ul style="list-style-type: none"> - Technika on-line, typowa rozdzielczość temperatury²⁾ 2°C - Może być również stosowana do analizy ciał stałych, ale wymaga akcesorium ATR, (tylko iS50) - Dostarcza również informacje o strukturze wykrytych gazów 	<ul style="list-style-type: none"> - Czułość dynamiczna wynosi około 3 dekad (detektor DTGS) - Ocena ilościowa jest trudna - Interpretacja danych IR wymaga doświadczenia i wcześniejszej informacji o próbce - Mniej czuła niż MS i GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> - Detekcja związków prostych i złożonych - Pozostałości rozpuszczalników w aktywnych farmaceutykach
Chromatografia gazowa/spektrometria mas (GC/MS) SRA IST16 Agilent 7590 GC Agilent 5975 MS	<ul style="list-style-type: none"> - Możliwość łatwej analizy mieszaniny gazów (rozdzielanie techniką GC, identyfikacja przy pomocy MS) - Możliwość ocen ilościowych (chromatogram) - Do analizy cieczy można wykorzystać system GC/MS w trybie „autonomicznym” 	<ul style="list-style-type: none"> - Tryb magazynowania: maksymalnie można zgromadzić 16 próbek gazu podczas badania TGA; pomiary GC/MS wymagają dużo czasu - pomiary on-line: słaba zdolność rozdzielcza kolumny GC - Maksymalna masa 1050 amu 	<ul style="list-style-type: none"> - Lotne cząsteczki do około 250 amu
Chromatografia gazowa (GC) i mikrochromatografia gazowa (Micro GC/MS)	<ul style="list-style-type: none"> - Technika quasi on-line, typowa rozdzielczość temperatury 30°C³⁾ - Możliwość użycia dwóch różnych kolumn jednocześnie dla różnych grup gazów - Możliwe są analizy ilościowe (stężenie) - Może być stosowana w połączeniu ze spektrometrią mas (MS) 	<ul style="list-style-type: none"> - Kolumny są czułe wyłącznie na ograniczoną liczbę gazów - Detekcja gazów kwaśnych nie jest możliwa (np. HCl, SOx, HF). 	<ul style="list-style-type: none"> - Detekcja małych cząsteczek („trwałych”) możliwa bez MS - Detekcja związków o małej i średniej masie przy pomocy mikro GC/MS

¹⁾ Skan pojedynczego jonu (MID) o 20 masach, czas całkowania 0,5 s, szybkość grzania 10 K/min

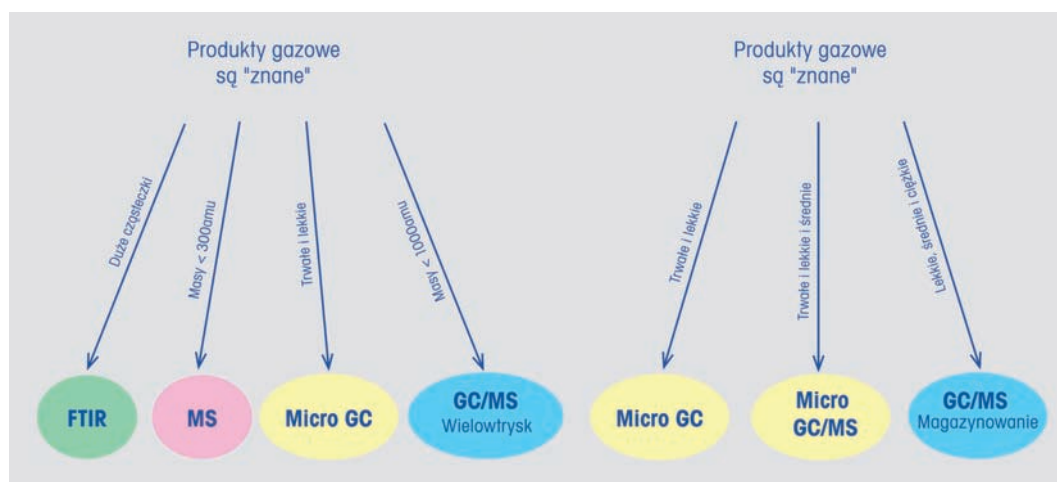
²⁾ Rozdzielczość 4 cm⁻¹, uśrednianie 8 widm, szybkość grzania 10 K/min

³⁾ Szybkość grzania 10 K/min, czas badania techniką mikrochromatografii gazowej 3 minuty

Rys. 14. Krzywa TGA i profile temperatury różnych gazów porozpadowych uzyskana na mikrochromatografie gazowym wyposażonym w detektor TCD. Profile zostały znormalizowane i nie reprezentują rzeczywistego składu gazów pirolitycznych



odpowiedzi na specyficzne pytania. Na rysunku 15 dokonano przeglądu technik, wskazując techniki, które są najbardziej odpowiednie do rozwiązania konkretnego problemu analitycznego. Tryb wielowtrysku GC/MS jest specjalnym trybem operacyjnym w chromatografii gazowej, w którym zdolność rozdzielania chromatografii gazowej jest znacząco wyższa. Zaletą tego trybu operacyjnego jest to, że analizy GC/MS mogą być wykonywane w trybie on-line, tak jak ma to miejsce w przypadku MS lub FTIR. W przyszłości przedstawimy bardziej szczegółowe informacje o poszczególnych technikach analizy w ramach porad dotyczących tego tematu.



Rys. 15. Zalecenia dotyczące wyboru techniki EGA

Literatura

[1] C. Darribère, Analiza uwolnionych gazów, Podręcznik zebranych aplikacji METTLER TOLEDO

Mettler-Toledo zaprasza na prezentacje internetowe dotyczące analizy termicznej



Przyszłość analizy termicznej

- Innowacyjna technologia • Uniwersalna budowa modułowa • Szwajcarska jakość

Oferujemy seminaria internetowe poświęcone różnym tematom.

Po zarejestrowaniu się na seminarium internetowe otrzymasz informacje dotyczące sposobu uczestnictwa.

Do wzięcia udziału niezbędny będzie telefon oraz połączenie z internetem.

Po prezentacji przeprowadzonej przez specjalistę będzie okazja do wzięcia udziału w dyskusji z prowadzącym oraz innymi uczestnikami seminarium.

Więcej informacji na stronie:

www.mt.com/pl/pl/home w zakładce Wydarzenia i wiedza fachowa