

Mar. 24, 2007

EGA, Evolved Gas Analysis, 방출가스분석법

(주)연진코퍼레이션 김진표

서울시 영등포구 당산동 4가 32-141,142번지 연진빌딩 3층

<http://www.yeonjin.com>

Evolved gas analysis(EGA, 방출기체분석)는 열분석 중에 생성된 가스상 분해물의 검사를 가리키는 것으로 이해 된다[1]. EGA에 사용되고 있는 인기 있는 방법으로는 열전도도 측정, Mass spectrometry, Emanation analysis, 적정, Gas chromatography, FTIR에 의한 방법 등이 있다.

TGA-MASS Coupling

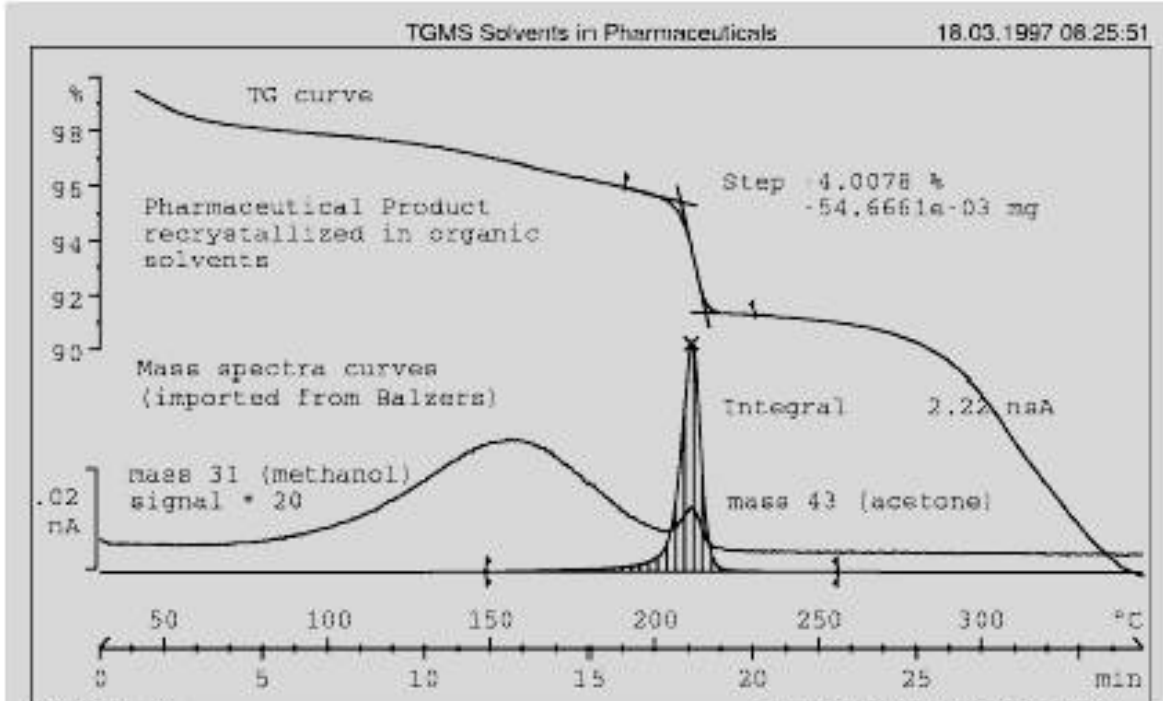
Mass spectrometry는 다소 분자량이 높은 분해산물의 정량 정성 분석을 가능하게 한다[2]. 대기압에서 mass spectrometry의 고 진공까지의 압력 저하는 capillary를 통해 영향을 받을 수 있으며 오리피스 시스템을 통해 더욱 영향 받는다[2].

대부분의 물질이 가열되거나 어떤 조건 하에 조절될 때 증발이나 분해 현상이 관찰된다. 이러한 현상은 DSC나

TGA, DTA로 검출할 수 있으나 불행히도 이들 측정 기술은 제품이나 물질에 관해 많은 경우에 쓸모 있는 어떤 정보도 제공하지 못한다. 이들 기체의 분석(EGA, Evolved Gas Analysis)은 측정 대상 제품에 관한 추가 정보를 제공할 수 있다. 따라서 종종 다른 측정 기술이 서로 online으로 연결되어 각각의 분석 기술에 의한 정보를 공유할 수 있게 되었다. 열분석 중에서는 열중량분석 (Thermogravimetric Analysis)이 mass spectrometry와 연결되어 사용될 수 있다(TG-MS coupling).

대부분의 TGA system은 특별히 고안된 TGA-MS conversion set로써 간단히 mass spectrometer와 연결 사용이 가능하게 했다. 이러한 coupling system은 플라스틱과 제약, 고무 산업 등 많은 분야에서 분해산물이나 첨가제, 용매를 분석하는데 사용된다. 실제로 제약산업에서 모든 제품이 순도나 안정성의 분석과 동정 (identification purpose)을 위해 열분석에 의한 검사가 이루어지고 있다. TG와 MS의 coupling에 의한 제어 측정 방식은 1차적 수준의 측정만으로도 제품과 물질에 관한 정보를 폭 넓게 제공할 수 있다.

그림 1. 약물의 TG-MASS 측정 곡선



예를 들어, 결합된 용매량이나 그 특성, 초기 분해에 관한 정보 등. 다음의 예 (그림 1)는 메탄올과 아세톤 혼합물로부터 재결정화된 약물의 TG-MS coupling에 의한 적용 사례이다. TG curve는 그 자체로서 질량 변화량과 시간(온도)에 관한 정보를 보여 준다. 이는 단지 mass spectrometer의 실험 curve에 더불어 참고하기 위함이다. 두 용매가 재결정화에 사용되어 실제의 boiling point 밖에서 온도의 상승과 함께 계속 방출되고 있음이 분명하다.

두 가지 분석 방법이 함께 연결 사용되어 진행 과정에 대한 완벽한 결과를 보여 줌으로써 이러한 제품을 만들어 낼 때 그 과정을 최적화하는데 이용될 수 있다[3].

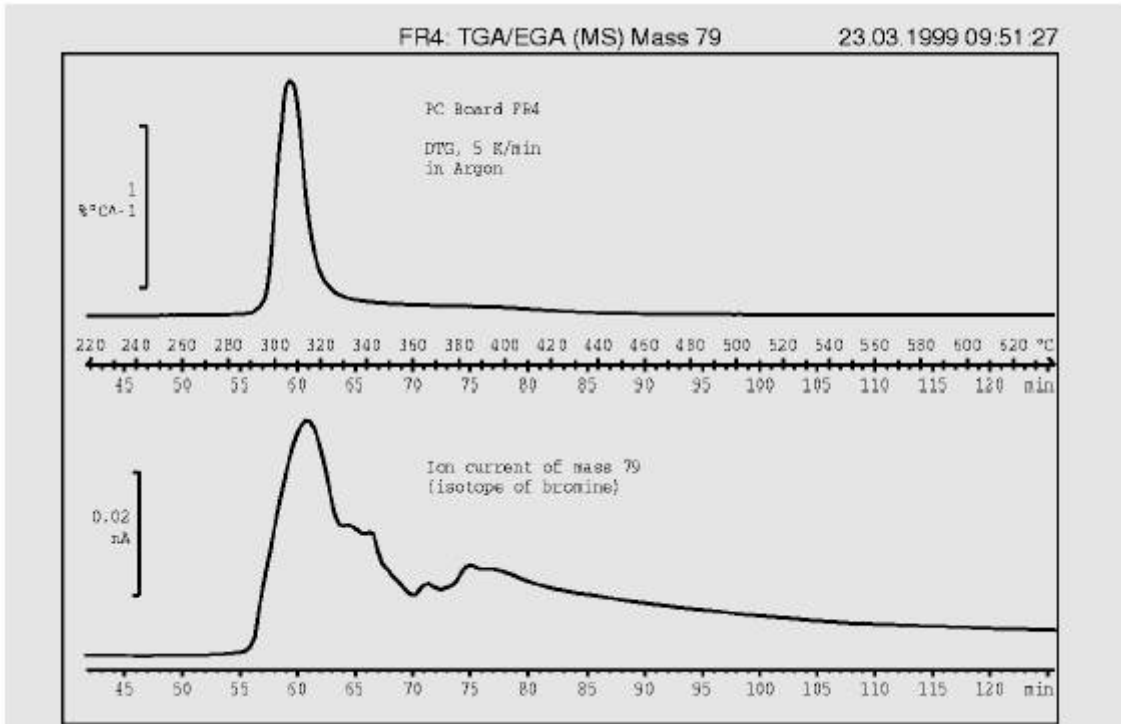
Mass combination에 의한 분해 산물의 분석

Mass spectrometer(MS)는 이온화로 형성된 미량 물질을 분석함으로써 휘발성 화합물의 정성·정량 분석을 가능케 한다. Infrared spectroscopy(IR)과는 반대로 매우 높은 증기압을 가진 화학 원소 뿐만 아니라 단원자, 2원자 기체를 검출할 수 있으며 게다가 동위원소의 분리까지 가능하다.

두 기기는 가열 처리된 quartz glass capillary로 서로 연결되어 있으며 입구가 분해하는 시료 가까이에서 있도록 되어 있다. 잉여의 purge gas는 Y-piece를 통해 배출된다.

TGA 측정 중에는 선택된 질량 범위 내에서 짧은 간격으로 spectra가 기록된다. 측정이 끝나면 spectra는 3차원으로 검사되고 관심 항목으로 옮겨 가게 된다. PCB는 질량수 79와 81, 94, 96으로 미량 이온을 증가시킨다. 이들은 쉽게 bromine 79(약 50.5%의 bromine에 풍부함)의 두 동위원소와 81(약 49.5%), 뿐만 아니라 methyl bromide에 배정될 수 있다(그림 2).

그림 2. FR4 PC board의 TGA/EGA 측정 곡선



위의 diagram에서 DTG curve는 역방향(발열방향)이다. 분자량 79 (아래)의 ion current를 계속 monitoring하여 처음의 분해단계에서부터 bromine (hydrogen bromide, methyl bromide 및 다른 조성)을 포함한 분해산물이 형성되고 있음을 알 수 있다.

만일 관심 대상 질량수가 이전의 실험이나 문헌에서 이미 알려져 있다면 이는 연속적으로 모니터링될 수 있으며 제조사마다 기기와 호환되는 software로써 TGA curve로 불러 올 수 있다[4].

FTIR combination에 의한 분해산물 분석

IR gas cell은 가열되는 이송관(transfer line)에 의해 TGA로 연결된다. MS와 반대로 모든 purge gas는 분해물과 함께 IR cell을 지난다. Infrared spectrometer는 기체상의 흡수 띠 위치가 액체나 고체상의 것과 일치하지 않아도 작용기에 대해서 정량·정성 분석을 가능케 한다[5].

References

- [1] E.Kaisersberger, Thermochim. Acta 29(1979) 215
- [2] G. Widmann, R. Riesen, Thermal Analysis Terms, Methods, Application
- [3] TG-MS coupling, Mettler-Toledo UserCom Jun. 97
- [4] Analysis of decomposition products with an MS combination, Mettler-Toledo UserCom Jan. 99

[5] Analysis of decomposition products with a FTIR combination, Mettler-Toledo UserCom Jan. 99