ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57988— 2017

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Термогравиметрический анализ, совмещенный с анализом методом инфракрасной спектроскопии (ТГА/ИК)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 декабря 2017 г. № 1881-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Е2105—00(2010) «Стандартная общая методика термогравиметрического анализа (ТГА), совмещенного с инфракрасным анализом (ТГА/ИК)» (ASTM E2105—00(2010) «Standard practice for general techniques of thermogravimetric analysis (TGA) coupled with infrared analysis (TGA/IR)», MOD) путем включения дополнительных положений, фраз, слов, ссылок, показателей, их значений и/или внесения изменений по отношению к тексту примененного стандарта АСТМ, которые выделены курсивом.

Разделы (подразделы, пункты), не включенные в основную часть настоящего стандарта, приведены в дополнительном приложении ДА.

В настоящем стандарте исключена ссылка на стандарт АСТМ Е168, т. к. он был отменен, а также на стандарты АСТМ Е473 и АСТМ Е1421, так как они носят справочный характер.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта АСТМ для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ, приведены в дополнительном приложении ДБ.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного стандарта АСТМ приведено в дополнительном приложении ДВ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Сущность метода 2
5 Основы метода ТГА/ИК 2
6 Компоненты ТГА/ИК с использованием проточной кюветы 4
7 Документирование значимых параметров для ТГА/ИК 6
8 Программная обработка данных ИК спектроскопии 8
9 Стандартные образцы 11
10 Подготовка образцов 12
11 Качественная информация 12
12 Количественная информация 13
13 Регистрация данных 13
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ 15
Приложение ДБ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ 16
Приложение ДВ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ 17

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Термогравиметрический анализ, совмещенный с анализом методом инфракрасной спектроскопии (ТГА/ИК)

Polymer composites. Thermogravimetric analysis coupled with analysis by infrared spectroscopy (TGA/IR)

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к проведению совместного количественного исследования полимерных композитов методами термогравиметрического анализа (ТГА) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Для обозначения совместного использования указанных методов часто используют аббревиатуру ТГА/ИК.

Настоящий стандарт может быть также применен к анализу других материалов, таких как чистые органические и неорганические вещества и их смеси, полимерные материалы (как реактопласты, так и термопласты), а также компоненты для их производства, включая смолы, отвердители, ускорители, пластификаторы и пр.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 27176 Приборы спектральные оптические. Термины и определения

ГОСТ Р 56721 (ИСО 11358-1:2014) Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 1. Общие принципы

ГОСТ Р 57939 Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Общие принципы

ГОСТ Р 57941 Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 27176, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **выделяемый газ** (evolved gas): Любое вещество (или смесь веществ), выделяющееся из образца в процессе термогравиметрического или синхронного термического анализа.

Издание официальное

Примечание — Вещества, выделяемые образцом, могут быть в форме газа, пара, аэрозоля или взвешенных твердых частиц. Для краткости изложения термин «выделяемый газ» используется в настоящем стандарте для определения веществ или смесей любой формы, выделяемых из образца.

3.2 **анализ выделяемого газа**; АВГ (evolved gas analysis; EGA): Метод исследования, при котором определяется природа и/или количество летучих веществ, выделяемых образцом в процессе нагревания по заданной температурной программе, в зависимости от температуры или времени.

3.3 **профиль выделяемого газа** (evolved gas profile; EGP): Отображение общего количества газов, выделяемых в процессе термогравиметрического анализа, в зависимости от времени или температуры.

Примечание — При ТГА/ИК данный профиль рассчитывают, применяя алгоритм ортогонализации Грама-Шмидта (ОГШ) к зарегистрированным данным инфракрасной спектроскопии. Так как ОГШ был разработан для использования в области газовой хроматографии, совмещенной с инфракрасным анализом (ГХ/ИК), иногда профиль выделяемого газа ошибочно называют хроматограммой выделяемого газа.

3.4 **профиль функциональной группы** (functional group profile; FGP): Отображение количества газа, выделяемого в процессе термогравиметрического анализа и содержащего определенные функциональные группы, в зависимости от времени или температуры.

Примечание — Этот профиль рассчитывают по зарегистрированным данным инфракрасной спектроскопии путем интегрирования значений поглощения в выбранных областях спектра. Обычно некоторое количество таких профилей рассчитывают в реальном времени. Дополнительные профили (по другим областям спектра) зачастую могут быть рассчитаны после проведения эксперимента по сохраненным спектроскопическим данным. Так как используемое программное обеспечение подобно тому, что применяется для ГХ/ИК, иногда профиль функциональной группы ошибочно называют хроматограммой функциональной группы.

3.5 **показатель качества совпадения** (hit quality index; HQI): Численная оценка совпадения эталонных инфракрасных спектров сравнения со спектром анализируемого вещества, проводимая с использованием поисковых алгоритмов, определяющих относительное соответствие спектральных данных.

3.6 **профиль индивидуального газа** (specific gas profile; SGP): Особый тип профиля функциональной группы, при котором в выбранной области спектра находятся полосы поглощения только определенного газа, такого как аммиак или монооксид углерода.

4 Сущность метода

Образец, нагреваемый в термогравиметрической печи по заданной температурной программе, обычно претерпевает одну или несколько ступеней потери массы. Вещества, выделяющиеся во время этих ступеней потери массы, затем анализируются методом инфракрасной спектроскопии для установления их химического состава. Во время анализа может проводиться отбор дискретных проб выделяемого газа или, что более распространено, выделяемый газ может пропускаться через обогреваемую проточную кювету при проведении эксперимента ТГА.

Допускается использование приборов синхронного термического анализа (СТА), предназначенных для одновременного выполнения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для обозначения совместного применения синхронного термического анализатора и инфракрасного анализатора используют аббревиатуру СТА/ИК.

5 Основы метода ТГА/ИК

5.1 Общие положения

Для анализа образцов используют два различных способа: отбор дискретных образцов выделяемого газа и использование обогреваемой проточной кюветы. Следует отметить, что только второй способ позволяет выполнять расчет профилей выделяемого газа и функциональной группы.

5.2 Отбор выделяемого газа

Отбор выделяемого газа является наименее точным способом получения ТГА/ИК данных. В рамках данной методики выделяемый газ отбирают из ТГА-печи дискретными аликвотами, которые впоследствии подвергают анализу. При использовании этого способа особенно важно контролировать кривую потери массы ТГА для определения времени или температуры, при которой был проведен отбор

пробы. Газообразные пробы можно улавливать в обогреваемую газовую кювету малого объема на выходе ТГ анализатора, анализировать, а затем вымывать выходящим потоком ТГА. Когда следующую исследуемую аликвоту помещают в газовую кювету, поток вновь останавливают для проведения анализа. Данный процесс можно облегчить, сконструировав температурную программу ТГА таким образом, чтобы температура поддерживалась постоянной во время проведения анализа отобранной пробы (метод ступеней). Допускается отбирать фракции в виде конденсированной фазы пропусканием выходящего потока ТГА через растворитель, порошкообразное твердое вещество или охлаждаемую ловушку для последующего анализа. Инфракрасная спектрометрия выполняется монохроматором, спектрометром с фильтром или ИК-Фурье-спектрометром. Основные методики микроанализа и качественного анализа приводятся в ГОСТ Р 57939 и ГОСТ Р 57941.

Так как при использовании методики отбора выделяемого газа исследуемый образец статичен, то для улучшения отношения сигнал/шум время накопления спектра или число спектрограмм для усреднения может быть увеличено. Однако при отборе паровой фазы выделяемого газа состав пробы может измениться вследствие медленного разложения или конденсации компонентов пробы на стенках кюветы. Первоначально в течение короткого времени должен быть получен эталонный спектр, который можно использовать для оценки стабильности пробы при дальнейшем более длительном анализе.

5.3 Анализ выделяемого газа с использованием проточной кюветы

Другим способом исследования выделяемых газов при проведении ТГА/ИК эксперимента является использование специальным образом сконструированной проточной кюветы. Проточную кювету располагают в инфракрасном спектрометре на пути ИК луча. ИК монохроматоры и спектрометры с фильтром обычно используют для анализа в определенном диапазоне частот во время проведения эксперимента ТГА. Если с использованием данных ИК приборов должен быть получен полный спектр, то выделяемый газ отбирают путем остановки потока и регистрируют инфракрасный спектр. В отличие от этих приборов, ИК-Фурье-спектрометры позволяют получить полный ИК спектр за короткое время, не оказывая влияния на проводимый ТГА эксперимент, другими словами, дают возможность непрерывной регистрации спектров без приостановки потока выделяемого газа или нагревания образца.

Обычно во время проведения ТГА/ИК эксперимента выделяемый газ анализируют ИК спектрометром в режиме реального времени. При проведении ТГА/ИК эксперимента требуемое разрешение по времени составляет приблизительно от 5 до 60 с для одной регистрации спектральных данных. Если необходимо получить полный ИК спектр, скорость ТГА эксперимента требует использования ИК-Фурье-спектрометров для поддержания достаточного разрешения по времени. Такие приборы включают в себя компьютер, способный хранить большие объемы данных спектрального анализа для последующей обработки.

Допускается использовать спектрометры с ограниченными возможностями обработки или хранения данных, способные регистрировать пригодные для анализа спектры во время эксперимента ТГА/ИК, но не предоставляющие возможностей для расчетов профилей выделяемого газа и функциональной группы.

Обычно проточную кювету напрямую соединяют с системой ТГА посредством обогреваемой передающей линии. Компоненты выделяемого газа анализируют на выходе из передающей линии. Данная методика обычно позволяет добиться высокой чувствительности для большинства анализируемых веществ (на уровне микрограмм).

Следует отметить, что любая металлическая поверхность внутри ТГА печи, передающей линии или узла проточной кюветы может реагировать с отдельными классами выделяемых газов, например аминами, вызывая их разложение. Это может привести к изменениям в химическом составе выделяемого газа. В этом случае определение наличия данного вещества в смеси будет невозможным. Такую ситуацию иногда можно определить путем сравнения профиля потери массы ТГА с профилем выделяемого газа.

Необходимо периодически контролировать пропускание ИК излучения через проточную кювету для оценки ее состояния. Из-за воздействия испускаемой энергии на детектор (см. 6.3) все испытания следует проводить при постоянной температуре проточной кюветы. Рекомендуется регистрировать уровень сигнала интерферограммы, энергетические характеристики одиночных пучков и соотношение двух последующих кривых одиночных пучков (в соответствии с возможностями используемого оборудования). При использовании детектора КРТ (кадмий-ртуть-теллур) данные испытания также будут фиксировать ухудшение эксплуатационных показателей из-за потери вакуума в сосуде Дьюара и последующего нарастания льда на поверхности детектора. Как правило, если потери переданной энергии превышают 10 % общей энергии, рекомендуется провести очистку проточной кюветы.

Следует проявлять осторожность, чтобы стабилизировать или (лучше) устранить помеховые спектральные составляющие, которые являются результатом атмосферного поглощения на траектории ИК луча спектрометра. Наилучших результатов можно добиться полной продувкой оптической системы спектрометра сухим азотом. Как вариант, в качестве продувочного газа может применяться сухой воздух, однако в этом случае из-за присутствия в воздухе диоксида углерода будут наблюдаться помехи в областях поглощения от 2500 до 2200 $см^{-1}$ и от 720 до 620 $см^{-1}$. Следует отметить, что эффективную продувку спектрометра могут обеспечить коммерчески доступные воздухоочистительные установки, которые удаляют водяной пар и диоксид углерода. В некоторых приборах оптическую систему герметизируют в присутствии влагопоглотителя, но при этом могут обнаруживаться помехи от диоксида углерода и водяного пара (от 1900 до 1400 $см^{-1}$). Также печь ТГА, передающую линию и газовую кювету можно продувать газом, который не поглощает инфракрасное излучение. Обычно применяют инертный продувочный газ (азот или гелий), который подают с расходом от 10 до 200 мл/мин. Иногда для проведения характерных химических реакций используют окислительные или восстановительные среды, такие как кислород или водород. Для минимизации спектральных помех при подготовке эксперимента ТГА/ИК необходимо стабилизировать среду внутри спектрометра, печи и газовой кюветы перед началом нагревания и сбора спектральных данных. Стабильность среды при проведении эксперимента можно оценивать путем регистрации энергии однолучевого сигнала и соотношения двух последующих однолучевых спектров через определенные интервалы времени.

Особенности спектра диоксида углерода и (что более важно) водяного пара зависят от температуры, при которой регистрируется спектр. Это может стать труднопреодолимой проблемой в ТГА/ИК анализе, так как многие образцы при нагревании выделяют эти газы. Может возникнуть необходимость обнаружения этих молекул в нагретой проточной кювете в присутствии фонового поглощения от молекул в спектрометре и в интерфейсе, температура которых близка к комнатной. Особенно трудно при этих условиях пользоваться методиками спектрального вычитания (см. ГОСТ Р 57941) для компенсации присутствия водяного пара в спектре. Значимость данной проблемы может быть продемонстрирована попыткой обнаружить присутствие следовых количеств карбонильного соединения, когда в спектре наблюдаются полосы поглощения из-за присутствия водяного пара.

6 Компоненты ТГА/ИК с использованием проточной кюветы

6.1 Передающая линия

Внутренняя поверхность передающей линии от системы ТГА к проточной кювете должна быть непористой и инертной по отношению к выделяемому газу. Передающая линия для выделяемого газа должна нагреваться до температур, достаточных для предотвращения конденсации компонентов выделяемого газа. Обычно передающую линию изготовляют из тонкой стальной трубки, снабженной съемным вкладышем (внутренней трубкой) или покрытой изнутри диоксидом кремния. Температуру передающей линии обычно поддерживают постоянной в течение эксперимента на уровне, позволяющем предотвратить конденсацию и разложение выделяемых газов. Обычно используют рабочие температуры в диапазоне от 150 °С до 300 °С. Температуру проточной кюветы поддерживают на несколько более высоком уровне (приблизительно на 10 °С) для предотвращения конденсации выделяемого газа.

Использование системы ТГА/ИК для анализа сложных материалов, таких как полимеры или природные вещества, приведет к накоплению в передающей линии и проточной кювете углеродсодержащих материалов, высокомолекулярных полимеров и прочих высококипящих веществ. Периодическое удаление данных веществ выполняют путем пропускания воздуха (или кислорода) через горячую линию, однако конденсация вещества в конечном итоге приведет к уменьшению потока газа. С этой точки зрения необходимо очищать линию перед тем, как она полностью забьется. Конденсированные вещества можно удалять путем промывки передающей линии одним или несколькими растворителями, например ацетоном, пентаном или хлороформом. В некоторых системах применяются передающие линии со сменными вкладышами, заменяемыми по мере необходимости.

6.2 Инфракрасная проточная кювета

Проточную кювету оптимизируют для обеспечения максимальной оптической пропускающей способности, минимизации разложения и перемешивания потока анализируемого газа, а также для достижения линейного поглощения в инфракрасной области. Размеры проточной кюветы оптимизируют для соответствия дискретному объему и скорости потока, а также для обеспечения достаточной длины оптического пути для сбора спектральных данных с необходимым разрешением по времени. Рекомендуется, чтобы

кювета нагревалась до постоянной температуры, равной или слегка превышающей (на 10 °С или выше) температуру передающей линии, однако не следует превышать максимальную температуру, допускаемую производителем. Необходимо отметить, что повторяющиеся изменения температуры кюветы и передающей линии ускоряют старение уплотнителей и могут привести к возникновению протечек.

Концы проточной кюветы закрываются ИК-прозрачными окнами или комбинациями зеркала и окна. Оптимальная прозрачность для инфракрасного излучения достигается при использовании окон из бромида калия, но этот материал очень чувствителен к действию водяного пара. В процессе использования проточной кюветы небольшие количества водяного пара разъедают поверхности окон, вызывая падение оптической пропускающей способности, пока не наступает момент, когда требуется замена окон. При проведении анализов смесей, содержащих воду, рекомендуется использовать окна, изготовленные из водоустойчивого материала, такого как селенид цинка (ZnSe), однако необходимо учитывать, что использование окон из материалов с высоким коэффициентом преломления, таких как ZnSe, приводит к заметному падению оптического пропускания из-за оптических свойств таких материалов.

Использование проточной кюветы при высоких температурах может привести к постепенному нарастанию на стенках кюветы и на окнах органического кокса. В этом случае пропускание инфракрасного излучения будет соответствующим образом снижаться. В конечном итоге возникнет необходимость очистить и восстановить узел проточной кюветы. Рекомендуется выполнять очистку проточной кюветы и восстановление окон при падении энергии инфракрасного излучения до 80 % исходной интенсивности.

6.3 Оптический интерфейс

Проточную кювету можно расположить в кюветном отделении инфракрасного спектрометра. Однако предпочтительнее размещать проточную кювету в отдельном отсеке с организацией выделенного оптического интерфейса. Данный интерфейс может быть спроектирован таким образом, чтобы вмещать температурные контроллеры для обогреваемой проточной кюветы и передающей линии. Для этого существует несколько причин:

- для проведения эксперимента ТГА/ИК можно использовать детектор специального исполнения (см. 6.4 в случае использования детектора из дейтерированного триглицинсульфата, ДТГС);
- тепло, выделяемое обогреваемой проточной кюветой, может быть изолировано от основной оптики спектрометра для предотвращения ухудшения стабильности спектрометра из-за влияния тепловых потоков;
- между обогреваемой проточной кюветой и детектором может быть расположена оптическая апертурная диафрагма, действующая в качестве холодной диафрагмы (см. примечание);
- основной кюветный отсек впоследствии будет доступен для стандартных нужд ИК спектроскопии без необходимости удаления обогреваемой проточной кюветы.

Как только температура проточной кюветы поднимается выше температуры окружающей среды, она начинает испускать увеличивающееся количество инфракрасного излучения. Данное излучение не модулируется спектрометром и принимается детектором в виде сигнала постоянного тока. При температурах проточной кюветы выше 200 °С сигнал постоянного тока достаточен для уменьшения динамического диапазона детектора. В результате такого эффекта наблюдаемый сигнал переменного тока уменьшается, а наблюдаемый спектральный уровень шума увеличивается. Например, при увеличении температуры проточной кюветы от комнатной температуры до 250 °С уровень шума обычно удваивается. Пользователю рекомендуется построить график зависимости интенсивности интерферограммы от температуры световода для использования с целью сравнения. Некоторые конструкции приборов включают в себя холодную диафрагму между проточной кюветой и детектором для минимизации количества немодулированного постороннего инфракрасного излучения, достигающего детектора.

Примечание — Холодная диафрагма представляет собой металлический экран с отверстием, температура которого поддерживается на уровне комнатной. Модулированный пучок ИК света, расходящийся от проточной кюветы, повторно фокусируется на данной холодной диафрагме. Холодная диафрагма имеет диаметр, соответствующий диаметру повторно сфокусированного луча. Пучок ИК света, проходящий через холодную диафрагму, расходится и заново фокусируется на чувствительном элементе детектора. Холодная диафрагма экранирует детектор от немодулированной тепловой энергии, испускаемой нагретой проточной кюветой.

6.4 Детектор инфракрасного излучения

Для ТГА/ИК обычно используют детекторы КРТ (кадмий-ртуть-теллур) или ДТГС (дейтерированный триглицинсульфат). Детектор для проведения эксперимента ТГА/ИК выбирают в соответствии с требованиями к чувствительности, диапазону измерения и быстродействию. Для достижения наивыс-

шего отношения сигнал/шум важно, чтобы чувствительный элемент детектора по размеру соответствовал холодной диафрагме, выходному отверстию проточной кюветы или источнику ИК излучения, в зависимости от оптической конфигурации спектрометра и интерфейса.

Фоторезисторные детекторы КРТ варьируются от высокочувствительных узкополосных детекторов, нижний предел измерения которых составляет приблизительно 700 $см^{-1}$, до широкополосных детекторов умеренной чувствительности с нижним пределом 400 $см^{-1}$. Детекторы КРТ предпочтительно применять для ТГА/ИК экспериментов, в которых имеют место быстрые потери массы (происходящие в течение нескольких секунд), или при необходимости исключительной чувствительности, например, когда требуется подробно исследовать потери массы менее 1 %. Для сохранения линейности ответного сигнала детектор КРТ не следует эксплуатировать в условиях светового насыщения. Нелинейность детектора будет существенно ограничивать применение методики спектрального вычитания. Данное ограничение может означать, что узкополосные детекторы КРТ не подходят для некоторых приборов или применений ТГА/ИК. Для определения нелинейности работы детектора КРТ исследуют спектр одиночного пучка в области, лежащей ниже спектрального диапазона детектора или границы чувствительности. Если значения, лежащие ниже границы чувствительности, ненулевые, то детектор функционирует в нелинейной области. В этом случае рекомендуется отрегулировать рабочие параметры спектрометра, уменьшив количество пропускаемой к детектору энергии для предотвращения насыщения и нелинейности. Хотя данное явление обычно встречается при работе детекторов КРТ, оно также может возникнуть и при использовании детекторов ДТГС.

Детекторы ДТГС обладают меньшей чувствительностью и требуют применения уменьшенных скоростей сканирования. Однако выбор детектора ДТГС может стать хорошим решением для многоцелевого использования, так как обычно разрешение по времени для регистрации спектров в эксперименте ТГА/ИК составляет порядка 10 с или более, а количество выделяющегося газа достаточно для получения концентраций анализируемого вещества, позволяющих провести полноценное детектирование выделяемых компонентов.

Поскольку детектор ДТГС по принципу работы является пироэлектрическим, он чувствителен к изменению температуры в приборе или оптическом интерфейсе; поэтому перед регистрацией спектров спектрометр, оптический интерфейс и детектор должны находиться в термическом равновесии. Кроме того, чувствительность детектора ДТГС существенно уменьшается при температурах выше 30 °С, так как элемент ДТГС деполяризуется. Данной проблемы можно избежать при использовании детектора, оснащенного термоэлектрическим охлаждающим устройством Пельтье, или установкой перед детектором холодной диафрагмы.

7 Документирование значимых параметров для ТГА/ИК

7.1 Общие положения

Оборудование, используемое для проведения эксперимента ТГА/ИК, регистрируют в лабораторном журнале. Если используется коммерчески доступное оборудование, то необходимо зафиксировать наименования производителей и номера моделей для полной системы ТГА/ИК или для индивидуальных компонентов. Параметры оборудования и программного обеспечения, которые должны быть зарегистрированы, приведены в 7.2—7.4. Кроме того, должны быть четко и подробно отмечены любые модификации, внесенные в серийный измерительный прибор, особенно если они влияют на эксплуатационные характеристики прибора.

7.2 Параметры оборудования (ИК)

7.2.1 Температура проточной кюветы

Температуру проточной кюветы поддерживают на постоянном уровне, чтобы минимизировать конденсацию анализируемых веществ. Всегда следует указывать фактическую температуру кюветы.

7.2.2 Материал окон, используемых в проточной кювете

Необходимо указывать материал окон, используемых в проточной кювете, так как его оптические свойства влияют на пропускание пучка ИК света.

7.2.3 Температура передающей линии

Обычно температуру передающей линии поддерживают на постоянном уровне. Следует указывать фактическую температуру и материал передающей линии.

7.2.4 Детектор

Должен быть указан тип детектора. При использовании детектора КРТ необходимо фиксировать частоту границы чувствительности детектора.

7.3 Параметры оборудования (ТГА)

Успешное проведение эксперимента ТГА/ИК зависит от качества проведения термогравиметрического анализа. Подробное описание порядка работы на приборе ТГА не является целью настоящего стандарта. Ниже для справок приведен перечень важных параметров ТГА, которые необходимо регистрировать. Подробности по работе на приборах ТГА приведены в ГОСТ Р 56721.

7.3.1 Температурная программа ТГА

Необходимо подробно описать температурную программу, включая, при необходимости, периоды начальной или конечной задержки.

7.3.2 Продувочный газ ТГА

Необходимо указать тип среды, используемой во время проведения эксперимента ТГА, а также скорость подачи продувочного газа (мл/мин). Если во время испытания газ меняют, то следует отметить температуру и прошедшее время, при котором это происходит.

7.3.3 Масса образца

Должна быть указана масса образца в начале эксперимента.

7.3.4 Описание образца

Необходимо фиксировать подробное описание характеристик образца.

7.4 Параметры программного обеспечения

7.4.1 Функция аподизации

Для ИК-Фурье-спектрометров рекомендуется, чтобы перед вычислением спектральных данных к интерферограмме применялась функция аподизации. Подходящими функциями аподизации являются: прямоугольная функция, треугольная функция, средняя функция Бира-Нортона, функция Хаппа-Гензеля и косинусоидная функция. Если полученные спектры необходимо сравнить с библиотечными данными, то для повышения качества сравнения функция аподизации полученного спектра должна соответствовать функции аподизации спектра сравнения.

7.4.2 Спектральное разрешение

Нахождение баланса между отношением сигнал/шум и информационным содержанием спектра приводит к оптимальному значению спектрального разрешения для ТГА/ИК спектров 4 $см^{-1}$. Если ожидается быстрая потеря массы, для повышения скорости регистрации спектра рекомендуется разрешение 8 $см^{-1}$. Обычно данные для отобранных образцов регистрируют с разрешением 4 $см^{-1}$. Если способ сбора данных или время позволяет, то для облегчения идентификации компонентов спектров данные могут регистрироваться с повышенным разрешением (2 $см^{-1}$ или выше). Особенно это применимо для низкомолекулярных газов, которые характеризуются большим количеством полос поглощения, соответствующих вращательным колебаниям.

При проведении сбора данных после стадии ТГА с использованием метода остановки потока или улавливания образцов для увеличения информационного содержания спектров данные обычно регистрируют с повышенным разрешением, равным 4 $см^{-1}$ в случае конденсированной фазы или, как минимум, 2 $см^{-1}$ — в случае паровой фазы.

7.4.3 Разрешение по времени

Следует фиксировать время, требуемое для получения каждого индивидуального спектра, а также число усредняемых сканов.

Примечания

1 При сборе данных в режиме реального времени предпочтительно суммировать несколько спектрограмм за некоторый промежуток времени, чтобы увеличить отношение сигнал/шум для итогового спектра. Фактическое количество складываемых спектрограмм зависит от оптимальной скорости сканирования и спектрального разрешения спектрометра. В обычном режиме работы спектрометра перед сохранением данных допустимо складывать от четырех до десяти спектрограмм. Усреднение спектров на более длительных интервалах может быть выполнено при анализе отобранных проб и с использованием операций по обработке данных.

2 Выделение газа из образца зачастую происходит на протяжении длительного времени. В таком случае сложение спектрограмм может быть выполнено для большего количества сканов, например 100 спектрограмм/спектр, для дальнейшего улучшения отношения сигнал/шум спектра без значительной потери разрешения по времени. Это значительно снижает количество хранимых данных и ускоряет их последующую обработку, однако важно помнить, что время регистрации спектра должно соответствовать самой быстрой стадии потери массы или выделения газа и приводить к минимальному увеличению времени полного эксперимента.

7.4.4 Пороговое значение сохранения данных

В случае применения данной функции это должно быть зафиксировано в протоколе испытания (см. 8.2).

7.4.5 Дополнительная обработка

Необходимо фиксировать применение к данным любых сглаживающих функций, алгоритмов коррекции базовой линии или методик спектрального вычитания. Следует подчеркнуть, что некоторые серийные измерительные приборы ТГА/ИК дают оператору лишь ограниченные возможности контроля этих функций, при этом прибор может применять эти функции автоматически. Оператор должен изучить вопрос, включает ли программное обеспечение прибора такие операции.

8 Программная обработка данных ИК спектроскопии

8.1 Ортогонализация Грама-Шмидта

Поскольку регистрируется каждая интерферограмма, с использованием метода, называемого ортогонализацией Грама-Шмидта, можно быстро определить ее информационное содержание. В рамках данного метода наборы интерферограмм обычно регистрируют перед запуском ТГА, как только образец помещают в систему ТГА и стабилизируется поток продувочного газа ТГА. Эти наборы интерферограмм используют для создания ряда базисных векторов, которые представляют базовый профиль эксперимента ТГА/ИК. При проведении эксперимента каждая новая интерферограмма используется для генерации подобного вектора. Сравнение этого и последующих векторов с набором исходных векторов путем ортогонализации дает возможность измерить общую энергию инфракрасного излучения и количество вещества, выделяемого из ТГА. Окончательный график зависимости модуля вектора (интенсивности) от времени показывает, как общая энергия инфракрасного излучения за заданное время меняется в течение эксперимента. Данный график называется профилем ортогонализации Грама-Шмидта (ОГШ) или, что более подходит для ТГА/ИК, профилем выделяемого газа. Данный профиль по внешнему виду подобен первой производной от профиля потери массы из эксперимента ТГА. Профиль выделяемого газа обычно отображается на экране компьютера во время эксперимента и является важным инструментом при последующем анализе данных.

8.2 Пороговое значение сохранения данных

При использовании устаревших компьютерных систем большое количество зарегистрированных спектров во время стандартного эксперимента ТГА/ИК может превысить емкость цифрового запоминающего устройства компьютера. Из-за этого программное обеспечение может контролировать информацию ОПШ и сохранять спектральные данные только тогда, когда изменение интенсивности превышает предварительно установленное пороговое значение. В том случае, если компонент с низким содержанием не обнаруживается в процессе эксперимента, соответствующие спектральные данные сохраняться не будут. При современных емкостях цифровых запоминающих устройств пороговое значение сохранения данных используется редко, так как обычно хранение файлов ТГА/ИК не представляет проблемы.

8.3 Профили функциональной группы

Поскольку регистрируется каждая интерферограмма, она может быть трансформирована в спектр в режиме реального времени.

Значения поглощения в выбранных областях спектра могут быть интегрированы и отображены в виде профилей выделяемого газа. Часто для анализа выбирают следующие области инфракрасного спектра и соответствующие им функциональные группы:

- валентные колебания ненасыщенной/ароматической связи С-Н .....от 3150 до 3000 $см^{-1}$;
- валентные колебания насыщенной связи С-Н .....от 3000 до 2850 $см^{-1}$;
- валентные колебания связи С=О .....от 1800 до 1650 $см^{-1}$;
- валентные колебания связи С-О..... от 1300 до 1000 $см^{-1}$.

Следует отметить, что указанные полосы поглощения не соответствуют всем возможным функциональным группам, которые могут осуществлять поглощение в этих или других областях спектра. Соотнесение полос поглощения должно быть подтверждено с использованием соответствующих эталонных веществ.

8.4 Профили индивидуального газа

Особый тип профиля функциональной группы возникает, когда выбранная область спектра содержит полосы поглощения только одного отдельного газообразного компонента. Данный профиль называется профилем индивидуального газа. Правильный выбор частотных диапазонов позволяет оператору независимо контролировать процесс выделения нескольких важных газов. Необходимо подчеркнуть, однако, что для успешного проведения такого анализа ожидаемые газы и их характеристические частоты поглощения должны быть хорошо известны. Ниже приведены используемые спектральные области для индивидуальных газов:

- диоксид углерода ..... от 2300 до 2200 $см^{-1}$;
- монооксид углерода ..... от 2200 до 2050 $см^{-1}$;
- водяной пар ..... от 1950 до 1800 $см^{-1}$.

Следует отметить, что указанные полосы поглощения спектра не соответствуют всем возможным индивидуальным газам, которые могут осуществлять поглощение в этих областях спектра. Соотнесение полос поглощения должно быть подтверждено с использованием соответствующих эталонных веществ. Возможность использования профилей индивидуального газа возникает из-за того, что во многих ТГА экспериментах выделяются низкомолекулярные газы, такие как диоксид серы, аммиак и оксиды азота, в дополнение к перечисленным ранее газам.

8.5 Спектральный поиск

Обычно цель ТГА/ИК эксперимента состоит в идентификации или определении класса различных компонентов, которые выделяются в ТГА эксперименте. Следует, однако, понимать, что ТГА/ИК эксперимент обычно приводит к образованию ряда веществ. Эти вещества зачастую выделяются в виде одной или нескольких взаимно перекрывающихся групп. Желательно, чтобы профиль температур, используемый для проведения термического анализа, приводил к хорошо различимым потерям массы. Часто выделяемые газы включают в себя большое число членов гомологического ряда или ряд спектроскопически неидентифицируемых веществ, например углеводородов. В этом случае максимальный результат, который может быть получен, — это идентификация ключевых функциональных групп в смеси выделяемых газов.

Спектры поглощения для проведения поиска выбирают на основании исследования профилей выделяемого газа, функциональной группы или индивидуального газа. С помощью одного или нескольких поисковых алгоритмов отдельные спектры сравнивают с библиотекой или базой данных эталонных спектров. Эти базы данных обычно постоянно хранятся в оцифрованном виде на диске компьютера. Алгоритмы сравнения выдают список спектров, которые наиболее близко совпадают со спектром образца, и классифицируют эти спектры в порядке степени совпадения. Кроме того, некоторые поисковые алгоритмы дают возможность выполнять сравнение определенных областей спектра, а не всего спектра целиком. Таким образом, спектральные помехи из-за загрязняющих примесей в других областях спектра образца не оказывают существенного влияния на результаты поиска.

Необходимо подчеркнуть, что на результаты автоматизированного поиска нельзя полагаться как на безоговорочно правильные. Это утверждение верно в отношении инфракрасной спектроскопии в целом, но для специалиста, занимающегося ТГА/ИК, особенно важно понимать это из-за большого ожидаемого числа совместно выделяемых газов. Поиск всегда будет выдавать в качестве наилучшего совпадения спектр отдельного соединения, особенно если используется база данных спектров паров. Например, при исследовании полимера, такого как бутадиен, сложная смесь выделяемых газов даст «усредненный» спектр. Программа спектрального поиска может сообщить, что наилучшим совпадением является 1-бутен, но он может не быть основным компонентом. Данная проблема может быть решена путем изучения показателя качества совпадения для нескольких первых совпадений. Если будет обнаружено, что они очень близки, достоверность результатов будет низкой.

Среди других потенциальных проблем, влияющих на спектральный поиск, можно отметить следующие: наличие ошибок или спектральных помех в спектрах в базе данных, температурные различия между спектром образца и эталонным спектром, различия в физическом состоянии между спектром образца и зарегистрированным эталонным спектром, отсутствие соответствующего образца в базе

данных и низкое отношение сигнал/шум для измеренного спектра. Специалист по анализу всегда должен проверять результаты поиска, визуально сравнивая наиболее совпадающие спектры с каждым спектром образца.

Важным параметром, который должен быть учтен при выполнении спектрального поиска, является поисковый алгоритм. Выбор поискового алгоритма зависит от четкости полос поглощения в спектре образца и эталонном спектре из базы данных. Так как доступно несколько поисковых алгоритмов, то для эффективности осуществления спектрального поиска важно понимать, как каждый из них работает со спектром образца и эталонным спектром.

Поисковые алгоритмы, такие как алгоритм Эвклида, последовательно сопоставляют спектр с каждым элементом базы данных. Алгоритм Эвклида учитывает относительную интенсивность, форму и частоту каждой полосы поглощения, но делает основной упор на интенсивные, широкие полосы поглощения. В ТГА/ИК эксперименте алгоритм Эвклида полезен, когда в выделяемых газах ожидается присутствие относительно крупных молекул.

При сравнении производной спектра с производной каждого элемента базы данных акцент делается на частоты пиков узких полос. Любые смещения частот пиков между спектрами образца и эталонными спектрами приведут к несовпадениям при использовании алгоритма поиска по производным, однако данный алгоритм может проявлять крайнюю чувствительность, когда выделяемые газы включают в себя небольшие молекулы, так как ряд таких газов, как, например, метан, этан, циановодород и хлороводород, характеризуется наличием в спектрах узких пиков.

Широко распространенной практикой пользователей является создание своих собственных баз данных, содержащих спектры образцов, которые они планируют анализировать регулярно. Предпочтительно получать спектры при тех же условиях, которые применяются в ТГА/ИК эксперименте. Наибольшую важность имеют газы, представляющие собой небольшие молекулы, например водяной пар. Их спектры особенно чувствительны к температуре, и поэтому предпочтительно включать в базы данных спектры этих газов, зарегистрированные при определенной температуре проточной кюветы, которая используется в большинстве ТГА/ИК экспериментов.

Примечание — Базы спектральных данных являются коммерчески доступными. Для анализа паровой фазы методом ТГА/ИК наиболее подходят базы данных, содержащие спектры, зарегистрированные для газообразных образцов. Следует, однако, понимать, что эти спектры регистрировались при температуре, наиболее удобной для создателя базы данных. Для летучих соединений обычно используется комнатная температура, но соединения с низким давлением насыщенных паров могут исследоваться в обогреваемой кювете для увеличения поглощения анализируемого вещества до приемлемого уровня. При ТГА/ИК конденсированной фазы данные обычно сопоставляются со спектрами, зарегистрированными для конденсированных образцов. Для методики отбора выделяемого газа при анализе веществ в конденсированной фазе зачастую можно использовать намного более обширные базы данных эталонных спектров веществ в конденсированной фазе, полученные методами прессования таблеток с KBr или суспензий в вазелиновом масле, а также некоторыми другими.

8.6 Спектральное вычитание

Данный математический инструмент используют для повышения качества спектра образца. Особенно данный метод подходит, когда выделяющиеся компоненты газа перекрывают друг друга. В данной ситуации концентрация перекрывающихся выделяемых компонентов должна меняться, что можно определить, сравнивая несколько спектров, полученных за некоторый интервал времени. Вычитание правильно выбранного спектра может дать спектр анализируемого вещества с минимальными помехами от прочих выделяющихся компонентов. Таким образом, может быть получен более репрезентативный спектр отдельного выделяемого анализируемого вещества, однако, данной методикой следует пользоваться с большой осторожностью. Следует остерегаться того, что в результате неправильно выполненного вычитания могут быть получены неверные результаты, особенно если зарегистрированный спектр имеет низкую интенсивность.

При выполнении последующей обработки данных можно устранить спектральные помехи в спектре анализируемого вещества из-за загрязняющих компонентов. Эталонный спектр загрязняющего компонента для использования в методе спектрального вычитания может быть получен путем исследования спектров, собранных в различное время на профиле выделяемого газа. Если интенсивность загрязняющего компонента не меняется в течение анализа, например при постоянном уровне содержания водяного пара в продувочном газе, то эталонный спектр может быть получен в момент проведения эксперимента, когда в проточной кювете не присутствуют выделяемые газы (см. примечание). Если предполагается, что компоненты выделяются после начала потери массы, то этот процесс можно на-

блюдать путем вычитания спектра с момента начала потери массы. Для получения правильных результатов методика вычитания требует наличия высокой квалификации в части обработки данных, а также понимания процесса термического анализа и возможного химического состава.

Примечание — Следует подчеркнуть, что при использовании алгоритма с пороговым значением сохранения данных (см. 8.2) нельзя будет получить спектры поглощения для областей базовой линии с целью выполнения вычитания спектров, так как в это время данные не сохранялись.

Если спектры анализируемых веществ содержат значительные помехи от водяного пара или диоксида углерода, то имеется возможность вычесть эталонный спектр одного из этих или обоих мешающих компонентов (см. примечание). Обычно эти помехи наблюдаются также в области базовой линии ТГА/ИК, таким образом, эталонный спектр может быть с легкостью получен вблизи области выделения анализируемого газа. Некоторые программы позволяют автоматически удалять спектральные помехи от этих компонентов.

Примечание — Важно иметь возможность отличать, когда температура водяного пара, влияющего на спектр, близка к комнатной, т. е. он является компонентом продувочного газа ИК спектрометра, или соответствует температуре проточной кюветы, т. е. является компонентом выделяемых газов. Как указано в 5.3, спектр водяного пара чувствителен к температуре, и попытки вычесть эталонный спектр, зарегистрированный при другой температуре, приведут к плохим результатам.

При нагревании образца зачастую выделяются сложные смеси газов. Особенно это относится к случаям нагревания в инертной среде. Даже для отдельной ступени потери массы, характеризующейся симметричным пиком на кривой производной потери массы, выделяемые газы могут меняться в процессе потери массы. Это может быть вызвано рядом факторов, таких как обратная реакция газов с образцом, и может дать профессионалу важную информацию. Для исследования такого случая следует проводить процесс вычитания спектров, взятых в различные моменты времени на ступени потери массы.

9 Стандартные образцы

Для проверки характеристик прибора и поиска проблем, возникающих с ИК спектрометром, системой ТГА или оптическим интерфейсом, регулярно необходимо использовать стандартный образец для испытаний. Данные испытания также помогут определить засорение передающей линии или прекращение потока газа по каким-то иным причинам. Каждый раз необходимо точно воспроизводить параметры, приведенные в разделе 7. Фактический используемый образец и концентрация смеси для испытаний будут зависеть от типа проводимого анализа. Важно выбирать один испытательный образец «производителя», который используется при установке прибора, а также один испытательный образец «заказчика», который выбирается из материалов, наиболее часто исследуемых в лаборатории.

Испытательный образец «производителя» обычно представляет собой простое вещество, которое демонстрирует несколько хорошо различимых потерь массы в диапазоне температур ТГА. Обычно такими образцами являются оксалат кальция, пентагидрат сульфата меди и карбонат кальция. Образец подобного типа можно испытывать через определенные интервалы времени и можно использовать для контроля уровня шума ТГА, отношения сигнал/шум ИК спектрометра, скорости потока газа-носителя и для измерения времени запаздывания, наблюдаемого между кривой производной потери массы и кривой профиля выделяемого газа.

Испытательный образец «заказчика» обычно представляет собой материал, который при необходимости может быть с легкостью получен в воспроизводимой форме. В добавление к материалам, указанным ранее, еще одним материалом, применимым для этой цели, является стеарат цинка.

Анализ ТГА/ИК стеарата цинка, нагреваемого в атмосфере азота, показывает необычное поведение. Материал плавится при температуре приблизительно 120 °С и выделяет небольшое количество водяного пара. Потеря массы может быть недостаточной для отображения на кривой ТГА, но она должна вызывать различимое поглощение в ИК области спектра. Такие потери массы и выделение газа могут служить в качестве испытания для определения чувствительности. При продолжении эксперимента наблюдаются две значительные потери массы, примерно 380 °С и 440 °С. Обе они связаны с потерей стеариновой кислоты (оставляя оксид цинка), но спектры двух потерь массы различаются. В системе ТГА/ИК с эффективным нагреванием передающей линии на первом этапе потери массы образуются пары стеариновой кислоты, в то время как на втором этапе потери массы некоторое количество стеариновой кислоты выделяется в форме аэрозоля. Эти компоненты характеризуются поглощением

карбонильных групп в ИК области спектра соответственно при 1780 и 1717 $см^{-1}$. Система, имеющая проблему, связанную с холодным участком в передающей линии, не будет демонстрировать полосы поглощения при 1717 $см^{-1}$, так как аэрозоль будет конденсироваться в передающей линии.

Процедура испытания должна позволять осуществлять регистрацию или расчет следующих данных: отношения сигнал/шум для ИК спектра, спектров испытуемого образца, зарегистрированных в режиме реального времени, отношения сигнал/шум для кривой потери массы ТГА, разницы во времени между пиками на графике производной потери массы и на профиле выделяемого газа, а также проводить сравнение ширины пиков производной кривой ТГ и кривой профиля выделяемого газа.

10 Подготовка образцов

Подготовка образцов для различных методик ТГА/ИК зависит от области применения анализа. Преимущества и недостатки каждой методики подготовки образцов приведены в разделе 5. Они могут быть учтены при определении лучшего комбинированного метода разделения и обнаружения для конкретного анализа.

Загрузка образца в тигель ТГА может вызвать необходимость извлечения тигля из печи и весов. Это позволит атмосферным газам (водяному пару и диоксиду углерода) проникнуть в печь, весы и передающую линию. Если во время ТГА/ИК эксперимента требуется исследование этих газов, то потребуется продувка системы в течение достаточного времени до того момента, пока среда в системе ТГА, передающей линии и устройстве для отбора образцов не освободится от этих газов. Поэтому температурная программа ТГА должна допускать соответствующее время задержки, например 10 мин, до начала повышения температуры.

По той же причине, что приведена выше, не следует регистрировать исходный спектр фона инфракрасного излучения, пока данные газы, создающие помехи, не будут удалены продувкой из системы ТГА, передающей линии и устройства для отбора образцов. При недостаточном времени задержки спектры, регистрируемые во время эксперимента, будут показывать отрицательное поглощение из-за воды и диоксида углерода, так как продувочный газ ТГА будет становиться чище.

Анализ ТГА/ИК широко используется для измерения остаточных или захваченных растворителей, таких как вода и летучие органические растворители. В этом случае предварительная продувка, описанная ранее, не используется, потому что, как только печь будет закрыта, летучие пары начнут выделяться из образца. Фоновый спектр необходимо зарегистрировать перед загрузкой образца в тигель для системы, очищенной продувкой, при этом ТГА/ИК эксперимент начинают сразу после загрузки образца.

Количество образца, требуемое для исследования выделяемых газов, зависит от ряда факторов, в частности от объема печи и величины потери массы, сопровождающей выделение исследуемых газов.

Весы для ТГА обычно чувствительны к микрограммовым потерям массы, при этом ИК-Фурье-спектрометр может обнаружить в 10—100 раз меньшее количество пара. Благодаря этому методика ТГА/ИК настолько чувствительна, что выделяемые газы иногда могут быть обнаружены путем тщательного исследования ИК спектра, даже если ТГА не зафиксировал потери массы.

При очень малых потерях массы тигель ТГА может быть заполнен практически полностью, если требуется обеспечить чувствительность к низким уровням содержания летучих соединений.

При исследовании образцов, характеризующихся потерей массы, превышающей несколько процентов, необходимо использовать относительно небольшое количество образца. Это позволяет поддерживать удовлетворительное отношение сигнал/шум как для прибора ТГА, так и для ИК-Фурье-спектрометра, однако предотвращает перенос слишком больших количеств легколетучих и полулетучих продуктов через передающую линию, где они могут сконденсироваться и вызвать ее засорение.

11 Качественная информация

В процессе ТГА/ИК инфракрасный спектрометр действует в качестве детектора выделяемого газа. При использовании ИК-Фурье-спектрометра для сбора данных в реальном времени могут быть получены различные профили, которые помогают при проведении анализа. Профиль выделяемого газа, который имеет сходство с производной кривой потерь массы, может использоваться для обнаружения файлов спектроскопических данных, содержащих спектры каждого компонента. Подобным образом профиль функциональной группы может помочь селективно обнаружить соединение со специфической функциональной группой. Так как различные функциональные группы поглощают инфракрасное из-

лучение с различными частотами, профили функциональной группы, сгенерированные для различных диапазонов частот, могут показывать и разделять процессы выделения нескольких компонентов.

Рекомендуемым шагом в процессе ТГА/ИК анализа является спектральная идентификация путем поиска по базе данных. Наилучшие результаты будут получены, если физическое состояние эталонных соединений, использованных для создания базы данных, совпадает с физическим состоянием анализируемого вещества, то есть эталонные спектры паровой фазы сравниваются со спектром анализируемого вещества в паровой фазе. В частности, ТГА/ИК спектры веществ в паровой фазе должны сравниваться со спектрами из базы данных, зарегистрированными для газообразных эталонных веществ и, в идеальном случае, при близких температурах. Подобным образом наилучшие результаты поиска для анализируемых веществ в конденсированной фазе будут получены при использовании справочной базы данных веществ в конденсированной фазе.

Для более надежной идентификации термогравиметрического пика посредством ТГА/ИК в тех же условиях может исследоваться подходящий эталонный образец или соединение. В данной методике не важно, чтобы совпадало время выделения, так как целью эксперимента является прохождение эталонного материала через оптический интерфейс при тех же температурах, что и для неизвестного материала. Как вариант, для подтверждения идентификации неизвестного образца можно использовать другие аналитические методики, например экстракцию анализируемого вещества растворителем.

12 Количественная информация

Состав и концентрация выделяемого газа ощутимо различаются в процессе измерения, что может привести к искажению спектров. Достаточно точная количественная информация может быть получена путем ТГА/ИК проточной кюветы, при этом достижима точность измеренных значений в пределах 10 % фактического количества с точным воспроизведением параметров эксперимента. Для получения количественных результатов необходимо выполнить сравнение со стандартными образцами, исследуемыми при идентичных условиях.

Количество компонентов, выделяющихся из образца, может быть установлено по кривой ТГА, только если во время каждой ступени потери массы выделяется отдельный компонент.

Для получения количественной информации о компонентах, выделяющихся из образца, могут использоваться разнообразные профили выделяемого газа, особенно профили индивидуального газа. Для этого требуется тщательная калибровка функции ИК отклика прибора (площадь под кривой профиля индивидуального газа) с использованием стандартных образцов. Особенно это подходит при комплексных потерях массы, когда одновременно выделяется более одного компонента.

Количественный анализ с использованием иных методов отбора проб относится к обычным методам ИК спектроскопии. Для некоторых применений также может использоваться интегрирование в соответствующей области спектра (площадь пика) или простое измерение высоты пика. Так как температура образца может повлиять на площадь или высоту пика в инфракрасном спектре, то для получения результатов с высокой повторяемостью при выполнении количественного анализа следует использовать спектры образцов, зарегистрированные при определенной температуре.

При использовании методик отбора выделяемого газа оценка количеств образца может быть осложнена из-за вероятной конденсации/разложения в газовой фазе или возгонки/рекристаллизации образца в конденсированной фазе.

13 Регистрация данных

13.1 Общие положения

При имеющейся возможности рекомендуется хранить первичные спектроскопические данные, а именно, интерферограммы; в противном случае следует хранить преобразованные спектры.

13.2 Хранение первичных данных

Вся современная технология ТГА/ИК основывается на использовании быстросканирующих ИК-Фурье-спектрометров. Некоторые из этих приборов хранят первичные данные в форме интерферограмм, тогда как другие хранят вычисленные (и стандартизованные) данные в формате поглощения или пропускания. В идеальном варианте первичные данные должны храниться на магнитном или оптическом носителе, таком как жесткий диск, магнитная лента или компакт-диск с возможностью считыва-

ния и записи информации. В таком случае вместе с массивом информации ТГА/ИК необходимо хранить соответствующий однолучевой спектр фона, векторы, вычисленные с помощью алгоритма ортогонализации Грама-Шмидта, а также профили функциональной группы и выделяемого газа. Такие дополнительные файлы могут потребоваться программному обеспечению для повторного анализа первичных данных. Очень важно сохранять информационный файл, содержащий не только параметры прибора, указанные в разделе 7, но также идентификационную информацию об образце и описание подготовки образца к испытанию.

13.3 Хранение спектров

Кроме первичных данных в результате ТГА/ИК эксперимента будет получен ряд инфракрасных спектров, соответствующих некоторым или всем выделяемым газам. Такие спектры занимают значительно меньший объем памяти по сравнению с первичными данными и зачастую могут сохраняться на более удобном носителе, например дискете. При этом все параметры прибора, идентификационная информация об образце и т.д. также должны храниться на том же носителе. Эти спектры впоследствии легко доступны для распечатывания, поиска или другого использования. Инфракрасные спектры могут храниться вместе с первичными данными.

13.4 Обмен спектральной информацией

Для цифрового хранения данных был разработан универсальный формат, названный JCAMP-DX. Данный формат обычно используется для обмена индивидуальными спектрами между приборами разных производителей. Невозможно передавать таким образом файлы первичных данных эксперимента ТГА/ИК большого размера из-за ограниченного объема памяти и скорости передачи интерфейса RS232. Все производители приборов разработали или находятся в процессе разработки средства конвертации данных, хранящихся в цифровом виде в собственном формате, в универсальный формат JCAMP-DX для передачи данных. Рекомендуется проводить обработку данных для конвертации в формат JCAMP-DX в соответствии с требованиями производителя конкретного прибора.

13.5 Информация, которую выводят вместе со спектром

Вместе со спектром выводят идентификационную информацию об образце и источнике образца, если он известен. Необходимо указывать количество образца, длину оптического пути, объем, форму и температуру кюветы или подложки для образца. Также должен быть приведен метод подготовки образцов. Следует указать модель спектрометра, а также наименование и номер модели интерфейса ТГА/ИК. Для спектров, зарегистрированных с использованием дисперсионных спектрометров, необходимо указать использованные дифракционные решетки и фильтры, а также волновые числа, при которых проводилась их замена. Также должна быть приведена дата, когда происходила регистрация спектра.

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ

ДА.1

1 Область применения

1.4 В качестве стандартных единиц измерения приняты единицы в системе СИ. В настоящий стандарт не включены другие единицы измерения.

1.5 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

Примечание — Исключение данных подразделов обусловлено тем, что они носят поясняющий или рекомендательный характер.

Приложение ДБ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов стандартам ASTM, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте ASTM

Таблица ДБ.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного стандарта ASTM
ГОСТ 27176—86	NEQ	ASTM E131 «Молекулярная спектроскопия. Терминология»
ГОСТ Р 57939—2017	MOD	ASTM E334 «Стандартная практика общих методов инфракрасного микроанализа»
ГОСТ Р57941—2017	MOD	ASTM E1252 «Стандартная практика общих методов получения инфракрасных спектров для качественного анализа»
ГОСТ Р 56721—2015 (ИСО 11358-1:2014)	NEQ	ASTM E1131 «Метод анализа состава вещества с помощью термогравиметрии»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированные стандарты; - NEQ — неэквивалентные стандарты.		

Приложение ДВ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ

Таблица ДВ.1

Структура настоящего стандарта			Структура стандарта АСТМ Е2105—00(2010)		
Разделы	Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
1	—	—	1	1.1	—
—	—	—		1.2; 1.3*	—
—	—	—		1.4; 1.5**	—
2	—	—	2	2.1	—
—	—	—	3	3.1	—
3	3.1—3.6	—		3.2	3.2.1—3.2.6
4	—	—	4	4.1	—
5	5.1—5.3	—	5	5.1—5.3	—
6	6.1—6.4	—	6	6.1—6.4	—
7	7.1—7.4	—	7	7.1—7.4	—
8	8.1—8.6	—	8	8.1—8.6	—
9	—	—	9	9.1	—
10	—	—	10	10.1—10.4	—
11	—	—	11	11.1—11.3	—
12	—	—	12	12.1—12.5	—
13	13.1—13.5	—	13	13.1—13.5	—
—	—	—	14*	14.1	—
Приложения		ДА	Приложения		—
		ДБ			—
		ДВ			—

* Данный раздел (подраздел) исключен, т. к. его положения размещены в других разделах настоящего стандарта.

** Данный раздел (подраздел) исключен, т. к. его положения носят поясняющий и справочный характер.

УДК 678.01:536.468:006.354 ОКС 83.120

Ключевые слова: полимерные композиты, инфракрасная спектроскопия, термогравиметрия, термогравиметрический анализ, синхронный термический анализ, ТГА/ИК

БЗ 1—2018/48

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *А.А. Ворониной*

Сдано в набор 07.12.2017. Подписано в печать 29.12.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,51. Тираж 21 экз. Зак. 2653.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru