

**И.А. Косско<sup>1</sup>, Д.М. Пашин<sup>2</sup>, М.И. Валитов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> Центр нанотехнологий Республики Татарстан, РФ

## **ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОВМЕЩЕННОЙ СИСТЕМЫ ТГА-ДСК-ИК-ГХМС, ТРАНСФЕРНОЙ ЛИНИИ TL-9000 ДЛЯ АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**



*Использование совмещенной системы термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-Фурье-спектроскопии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии дает возможность осуществлять как идентификацию, так и разделение различных компонент органических объектов. Установка позволяет осуществлять комплексный взаимодополняющий экспресс-анализ объектов при температурах до 1000 °С.*

*Ключевые слова: экспресс-анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия, газовая хроматография, масс-спектрометрия.*

Для анализа образцов различных органических соединений, полимеров, композиционных материалов, сплавов и т. п. нередко используются методы термического анализа, такие, как термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Для экспресс-анализа удобным является использование синхронного термического анализа, когда ТГА, ДСК, ДТА совмещаются в одном приборе ТГА/ДСК (рис. 1). При этом ТГА позволяет определять изменение массы образца под действием температуры, температурную стабильность образца и количество стадий разложения, проводить термокинетический анализ и определять коррозионную устойчивость. ДСК дает возможность определять температуру и теплоту фазовых переходов, степень кристалличности, наличие или отсутствие примесей, а также температуру стеклования.

Преимуществом синхронного термоанализа является идентичные условия исследования для термогравиметрических и калориметрических измерений.

На рис. 2 представлены результаты термоанализа гранулированного полистирола. Нагрев образца производился в термоанализаторе STA6000 (Perkin Elmer) при скорости нагревания 20 °С/мин в атмосфере азота. Из ТГ-кривой видно, что полистирол термостабилен вплоть до 350 °С. При дальнейшем повышении температуры наблюдается интенсивная потеря веса и уже при 470 °С материал полностью разлагается, при этом потеря веса сопровождается эндотермическим пиком на ДСК-кривой.

ТГА/ДСК, однако, не позволяет получить какую-либо информацию о молекулярной структуре материала. Совмещение двух и более инструментов дает взаимодополняющую информацию о материале, недоступную при использовании только одного метода. Информацию о структуре молекул можно получить, например,



Рис. 1. Общий вид установки

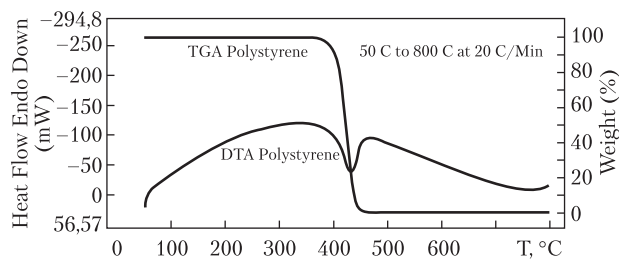


Рис. 2. Результаты термоанализа полистирола: кривая 1 – термогравиметрический анализ (ТГА); кривая 2 – дифференциальная сканирующая колориметрия (ДСК)

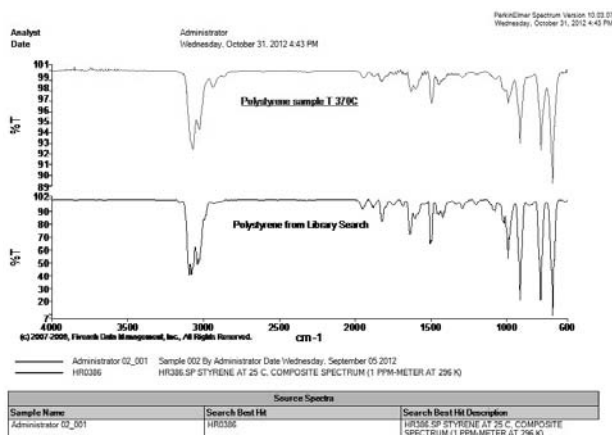


Рис. 3. Результаты ИК-Фурье-спектроскопии. Спектр продуктов пиролиза полистирола, зафиксированный при температуре 370 °С: кривая 1 – экспериментальный спектр, кривая 2 – библиотечный спектр. Сходимость 0,911

используя метод инфракрасной (ИК) спектроскопии либо спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), поскольку они чувствительны к функциональным группам молекул.

Комбинация ТГА/ДСК с ИК-спектрометром (ТГА/ДСК-ИК) – наиболее часто используемый метод анализа газов, выделяющихся при разложении исследуемого материала, поско-

льку при нагревании образца в ТГА/ДСК начиная с определенной температуры исследуемый материал начинает разлагаться с выделением газов (летучие продукты разложения). Если провести анализ продуктов разложения в газовой ячейке ИК-спектрометра, то в дальнейшем их можно идентифицировать, проводя анализ колебательных спектров.

Метод ТГА/ДСК-ИК информативен для таких приложений, где требуется идентификация выделяющихся газов и продуктов разложения при нагревании (например, для определения остаточных растворителей в фармацевтических препаратах, определения компонентов полимеров, пластмасс и резиновых изделий, а также для анализа продуктов разложения при пиролизе).

На рис. 3 показан ИК-спектр продуктов разложения полистирола, зафиксированный при температуре 370 °С. Данный спектр был записан на ИК-Фурье-спектрометре Frontier (Perkin Elmer) с использованием газовой ячейки и трансферной линии TL-9000, позволяющей осуществлять транспорт газообразных продуктов от термоанализатора к ИК-спектрометру.

Поиск по библиотеке ИК-спектров показал, что экспериментальный спектр соответствует полистиролу со сходимостью 0,911.

ИК-спектроскопия, таким образом, позволяет надёжно идентифицировать основные компоненты материалов неизвестного состава.

Еще одним хорошим методом получения информации о химической структуре органических веществ является применение масс-спектрометрии. Сочетание метода ТГА/ДСК с масс-спектрометром (МС) становится все более популярным в связи с его способностью (в отличие от ИК-спектроскопии) детектировать очень низкие количества примесей.

Оба метода ТГ/ДСК-ИК и ТГ/ДСК-МС позволяют осуществлять анализ в режиме реального времени, т.е. в ходе записи ТГ-кривой, однако в этом случае эти методы имеют недостатки. Поскольку оба метода работают в режиме реального времени, то они детектируют

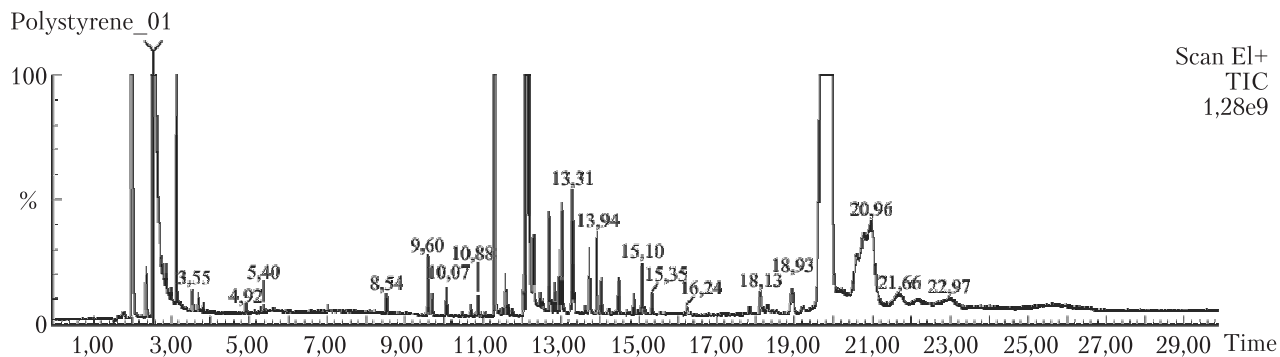


Рис. 4. Полная хроматограмма продуктов пиролиза полистирола, зафиксированная при 370 °С

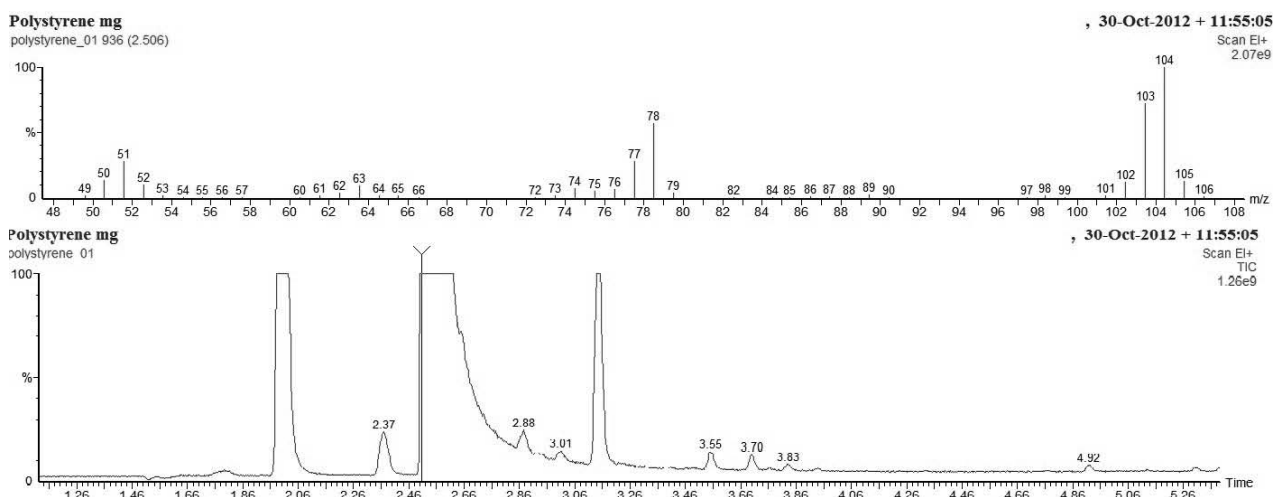


Рис. 5. а – хроматограмма продуктов пиролиза при временах удержания от 1,26 до 5,26 мин; б – масс-спектр, соответствующий пику хроматограммы при 2,506 мин

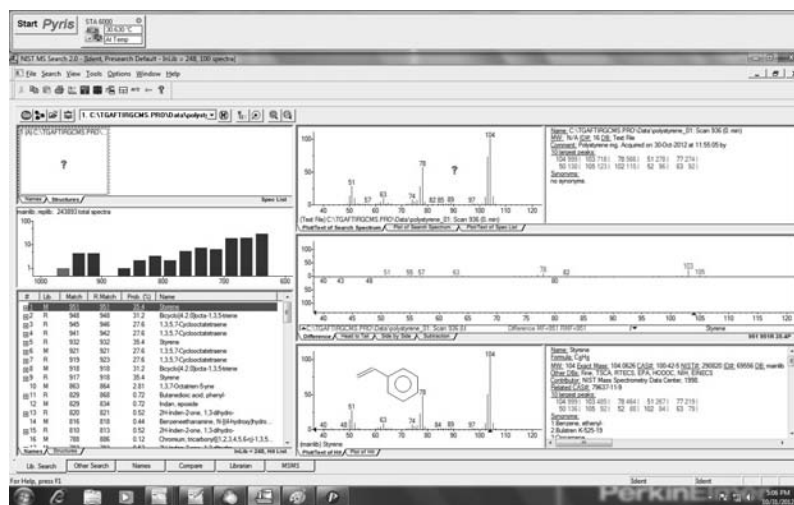


Рис. 6. Сопоставление экспериментального спектра (при  $t = 2,506$  с) с литературными данными

выделенные из образца вещества в определенный момент времени при определенной температуре. В большинстве случаев в ходе термического разложения исследуемого материала в один и тот же момент происходит выделение не одного, а смеси компонентов. Это может вызвать трудности при идентификации из-за перекрытия пиков ионов с одинаковой массой или из-за наложения ИК-спектров от множества компонентов. В таком случае возникают некоторые сложности при необходимости детектирования соединений с низкой концентрацией в смеси.

Оптимальным решением данной проблемы является использование газовой хроматографии (ГХ), которая позволяет осуществлять разделение смеси газообразных продуктов, т.е. газообразные продукты разложения после ТГА/ДСК или ТГА/ДСК-ИК попадают не прямо в масс-спектрометр, а через газовый хроматограф. Такое совместное использование ТГА/ДСК(ИК)–ГХМС позволяет фиксировать и идентифицировать следовые количества материала в комплексной смеси.

На рис. 4 представлена хроматограмма продуктов пиролиза полистирола, полученная при  $t = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$  на хроматографе Clarus 580 (PerkinElmer) с масс-спектроскопическим детектором SQ8S (PerkinElmer). Из рисунка видно, что на хроматограмме присутствует большое количество пиков, которые соответствуют различным фрагментам и различным длинам полимерных цепей полистирола. Очевидно, что наименьшее время удержания будет соответствовать более легким компонентам. В нашем же случае наиболее «легкие» фрагменты полистирола будут десорбироваться в самом начале процесса нагревания. На рис. 5, а представлена хроматограмма при временах удержания от 1,26 до 5,26 мин. При времени удержания 2,506 мин в масс-спектре наблюдается интенсивный пик (рис. 5, б). На данном масс-спектре наиболее интенсивный пик соответствует молекулярному иону с массой 104 а.е.м.

Результаты поиска по базе масс-спектров NIST свидетельствуют о том, что со сходимос-

тью 0,951 данный пик соответствует стиролу ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) (рис. 6).

Анализ других пиков на хроматограмме показал, что в исследуемом тестовом образце полистирола отсутствуют какие-либо наполнители и примеси, а остальные пики соответствуют фрагментам полистирола с различной длиной.

Совместное использование различных методов анализа, ТГА/ДСК(ИК), ТГА/ДСК(ИК)–ГХМС дает возможность осуществлять как идентификацию, так и разделение различных компонентов материала. Это позволяет анализировать материалы со сложным химическим составом и неизвестной предысторией их получения и эксплуатации. Также сочетание нескольких методов позволяет получить взаимодополняющую информацию о материале за относительно короткое время.

*I.O. Kossko, D.M. Pashin, M.I. Valitov*

#### ОСОБЛИВОСТІ ВЖИВАННЯ ПОЄДНАНОЇ СИСТЕМИ ТГА-ДСК-ИК-ГХМС, ТРАНСФЕРНОЇ ЛІНІЇ ТІ-9000 ДЛЯ АНАЛІЗУ ОРГАНІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

Використання поєднаної системи термогравіметричного аналізу, диференціальної скануючої калориметрії, ІК-Фур'є-спектроскопії, газової хроматографії і мас-спектрометрії дає можливість здійснювати як ідентифікацію, так і розділення різних компонент органічних об'єктів. Установка дозволяє здійснювати комплексний взаємодоповнюючий експрес-аналіз об'єктів при температурах до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*Ключові слова:* експрес-аналіз, термогравіметричний аналіз, диференціальна скануюча калориметрія, спектроскопія, газова хроматографія, мас-спектрометрія.

*I.O. Kossko, D.M. Pashin, M.I. Valitov*

#### FEATURES OF USE OF THE COMBINED SYSTEM OF TGA-DSC-IR-GCMS, THE TRANSFER TL-9000 LINE FOR THE ANALYSIS OF ORGANIC OBJECTS

Use of the combined system of thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, IR-Fourier spectroscopy, gas chromatography and mass spectrometry allows both identification and division of various components of organic objects. The installation allows to carry out object complex complementary express analysis at temperatures up to  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*Key words:* express analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, gas chromatography, mass spectrometry.

Стаття надійшла до редакції 20.06.13