



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДЫ ИНФРАКРАСНОГО МНОГОМЕРНОГО
КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

СТ РК ASTM E 168-2011

*ASTM E 168-2006 Standard practices for general techniques of infrared quantitative analysis
(IDT)*

Издание официальное

**Данный государственный стандарт основан на стандарте ASTM E 168-2006
«Standard practices for general techniques of infrared quantitative analysis», авторское
право принадлежит ASTM Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен,
Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением ASTM
Интернешнел.**

**Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и Техническим комитетом по стандартизации № 33 «Нефтегазмаш»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от «4» октября 2011 года № 517-од.

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ASTM E 168-2006 Standard practices for general techniques of infrared quantitative analysis (Стандартная практика для общих методов инфракрасного многомерного количественного анализа), авторское право принадлежит ASTM Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением ASTM Интернешнел.

ASTM E168-2006 разработан подкомитетом E13.03 «Практическая инфракрасная спектроскопия» Комитета ASTM E13 «Научная молекулярная спектроскопия и разделения».

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Сведения о соответствии государственных (межгосударственных) стандартов ссылочным международным стандартам, приведены в дополнительном Приложении Д.А.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

**4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2016 год
5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан.

**СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДЫ ИНФРАКРАСНОГО МНОГОМЕРНОГО
КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

Дата введения 2012-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает стандартные методы инфракрасного многомерного количественного анализа. Настоящий стандарт распространяется на сбор и анализ данных с применением компьютера и без применения компьютера.

Настоящий стандарт не устанавливает требований, связанных с безопасностью применения настоящего метода. Необходимые требования по безопасности, охране здоровья и соответствующие ограничения устанавливает пользователь настоящего стандарта. Особые требования к мерам предосторожности приведены в Разделе 6.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

СТ РК 1.9-2007 «Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан».

ASTM E 131-2010* Standard Terminology Relating to Molecular Spectroscopy (Терминология, относящаяся к молекулярной спектроскопии).

ASTM E 334-01(2007)* Standard Practice for General Techniques of Infrared Microanalysis (Процедуры для общих методов ИК микроанализа).

ASTM E 932-89(2007)* Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Dispersive Infrared Spectrometers (Практика описания и измерения эффективности дисперсионных инфракрасных спектрометров).

ASTM E 1252-98(2007)* Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis (Практика для общих методов получения инфракрасных спектров количественного анализа).

ASTM E 1421-99(2009)* Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests (Практика описания и измерения эффективности Фурье-спектрометров в средней ИК-области (FT-IR): тесты нулевого и первого уровня).

ASTM E 1655-2005* Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis (Практика для инфракрасного многомерного количественного анализа).

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Указатель нормативных документов по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

3 Термины и определения

3.1 В настоящем стандарте применяются термины по АСТМ Е 131.

4 Назначение и применение

4.1 Настоящий стандарт предназначен для всех спектроскопистов в области ИК-спектроскопии.

5 Оборудование

5.1 Оборудование, используемое в инфракрасных методах должно соответствовать требованиям изготовителя. Рассеивающие устройства приведены в АСТМ Е 932. Устройства преобразования Фурье и дисперсионные инструменты приведены в АСТМ Е 1421 и АСТМ Е 932, руководство по микроанализу приведены в АСТМ Е 334.

6 Риски

6.1 В настоящем стандарте присутствует опасность связанная с применением электрического инструмента, инфракрасных клеток, растворителей и других химикатов.

7 Оценка количественных инфракрасных измерений

7.1 Количественный инфракрасный анализ проводится при помощи дифракционной решетки, фильтра, призмы и инструментов интерферометра. Для утверждения аналитической процедуры необходимы следующие руководящие инструкции:

7.1.1 Всегда работать с инструментом в наиболее устойчивых и воспроизводимых условиях.

7.1.2 Значения поглощения аналитических волновых чисел должны быть в рамках приемлемого точного диапазона определенного применяемого спектрометра. Единое измерение поглощения должны находиться в диапазоне от 0,3 до 0,8 единиц поглощения (AU). Чувствительность спектрометров преобразования Фурье такова, что нижние показатели поглощения могут применяться довольно эффективно, при условии, что основа может оцениваться точно (см. Раздел 12). Необходимо избегать поглощений с коэффициентом выше 0,8. Изменение концентрации и длины траектории образца могут применяться для регулирования значений поглощения в оптимальном диапазоне. При определении многочисленных компонентов в определенном образце, приемлемо использовать значения поглощения вне оптимального диапазона, но не более 1,5. Более слабые диапазоны поглощения компонентов высокой концентрации могут отбираться для обеспечения значений поглощения в рамках оптимального диапазона.

7.1.3 Наиболее точные аналитические методы применяются с образцами в растворе. Необходимые результаты не вязких, жидких образцов получают методом фиксированной кюветы.

7.1.4 При загрязнении кюветы с образцами, следует промыть используемый образец. Объем образца, использованного для промывания кюветы, должен быть в пять раз больше объема между точками ввода образца и выходным отверстием камеры.

7.1.5 Для некоторых диапазонов волновые числа максимальных изменений поглощения изменяются как функция концентрации. Подобным образом, положение точек основной линии может изменяться с концентрацией. Отбор основных точек следует проводить тщательно для учета смещения максимального поглощения.

7.1.6 Необходимо работать непосредственно в поглощении. Если спектры невозможно получить в поглощении, тогда применяется Формула (А 12.1) для преобразования данных.

7.1.7 Используют спектральные зоны, с наибольшей информацией на веществе, определяемом при анализе. Отбирают аналитические волновые числа, где компонент имеет относительно большую поглощаемость.

7.1.8 Эксплуатационные характеристики спектрометра должны быть достаточно хорошими, чтобы отклик был достаточно линейным для предназначенного диапазона концентраций. Коэффициент сигнал/шум должен быть приемлемым для назначенной точности.

7.1.9 Отбирают аналитические волновые числа так, чтобы линейность соотношения поглощения к концентрации, по меньшей мере, подвергалась воздействию молекулярного взаимодействия, дисперсии в показателе преломления и нелинейности спектрометра.

8 Теория анализа одной структуры

8.1 Количественная спектрометрия основана на законе Бугера-Ламберта-Бера (далее - закон Бира), выраженном для одно компонентного случая, такого, как:

$$A = abc \quad (1)$$

где,

A - абсорбция образца;

a - поглощаемость компонента при указанном волновом числе;

b - длина пути образца;

c - концентрация компонента.

Так как, спектрометры измеряют коэффициент пропускания радиации T, через образец, необходимо преобразовать T в A по Формуле (2):

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

где,

P₀ – интенсивность света, падающего на образец;

P - интенсивность света, прошедшего через образец.

9 Калибрование для определения единого компонента

9.1 Для количественного анализа необходимо приготовление образца по А.4.

9.1.1 Количественный анализ состоит из двух частей: калибровки и анализа.

9.1.2 Для калибровки, измеряют поглощения, A, аналитического раствора с несколькими известными концентрациями, c. Поглощаемость a, вычисляется по Формуле (1) с поправками Разделов 12, 13, 14.

9.1.3 Вычисляют среднее значение, a, для применения, или подготавливают аналитическую эксплуатационную кривую для постоянной длины (см. Рисунок 1), с применением линейной части кривой для вычисления a. Определения a на месте присутствия кривизны приводится в 18.1 и 18.2.

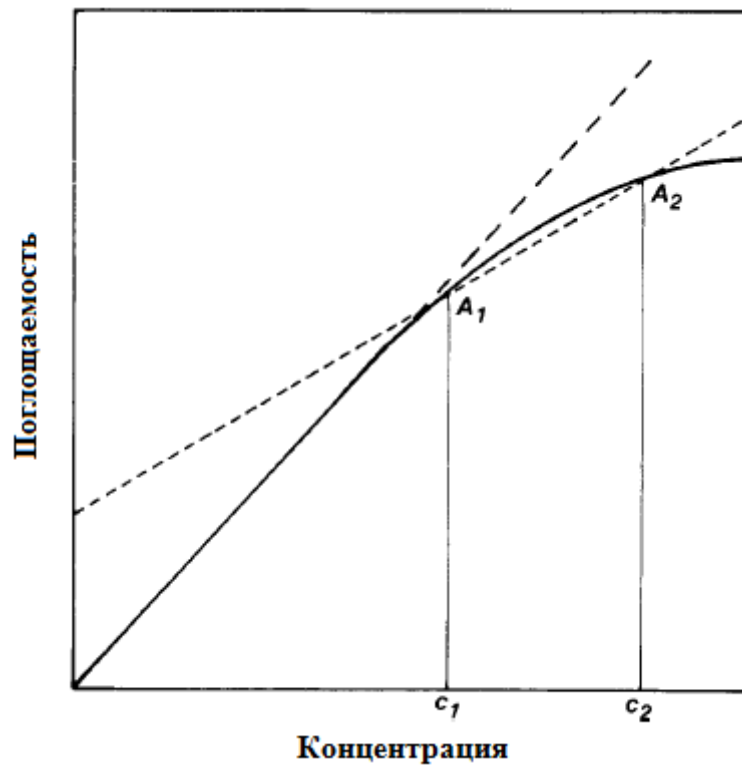


Рисунок 1 - Аналитическая эксплуатационная кривая

ПРИМЕЧАНИЕ 1 На практике, калибровочная кривая не может иметь y пересечения нуля.

9.1.4 Для проведения анализа, растворяют неизвестное вещество в растворителе, измеряют поглощение A , и определяют концентрацию, c , аналитического вещества графически или по вычислению.

9.1.5 Время анализа и возможная погрешность будет меньше, если концентрация неизвестных и длина пути кюветы сохраняются одинаковыми в серии анализов.

10 Теория многокомпонентного анализа

10.1 Закон Бира для смесей свободно поглощающих компонентов n , в одной длине волны и одного волнового числа определяют по Формуле (3):

$$A = a_1bc_1 + a_2bc_2 + \cdots + a_nbc_n \quad (3)$$

Для разрешения концентраций для компонентов n , необходимы свободные уравнения n , содержащие измерения поглощаемости n при волновых номерах n . Это выражается для постоянной длины пути следующим образом:

$$\begin{aligned}
A_1 &= a_{11}bc_1 + a_{12}bc_2 + \cdots + a_{1n}bc_n \\
A_2 &= a_{21}bc_1 + a_{22}bc_2 + \cdots + a_{2n}bc_n \\
&\vdots \\
A_i &= a_{i1}bc_1 + a_{i2}bc_2 + \cdots + a_{in}bc_n \\
&\vdots \\
A_j &= a_{j1}bc_1 + a_{j2}bc_2 + \cdots + a_{jn}bc_n \\
&\vdots \\
A_n &= a_{n1}bc_1 + a_{n2}bc_2 + \cdots + a_{nn}bc_n
\end{aligned}
\tag{4}$$

где,

A_i - общая поглощаемость при волновом числе i ;
 a_{in} - поглощаемость на волновом числе i компонента n ;
 b - длина пути кюветы, в которой отбирается смесь;
 c_n - концентрация компонента, n в смеси.

10.2 При калибровке, концентрации c_n известны и измерены поглощаемость основы A . Затем вычисляются составляющие длины пути поглощаемости $a_{in}b$. При анализе, составляющие длины пути поглощаемости $a_{in}b$ известны и измеряется поглощаемость A . Затем вычисляются неизвестные концентрации (см. Раздел 17). Точная калибровка должна соответствовать следующим требованиям:

10.2.1 Количество стандартов (эталонов) должны быть одинаковыми с подвергаемыми анализу числами, n ;

10.2.2 Количество аналитических волновых чисел i , должно равняться или превышать количество свободных компонентов, n .

ПРИМЕЧАНИЕ Все преобразования поглощаемости используют коэффициент пропускания (т.е. десятичное значение).

10.3 Первое требование допускает использование лаборантом более минимального количества стандартов. Переопределенность стандартов допускает оценку погрешности в аналитическом результате. Второе требование требует применения минимальных количеств пиков для установления химической системы.

10.4 Процедуры, использованные в многокомпонентном анализе приведены в Разделе 11.

11 Анализ многокомпонентного раствора

11.1 Количественный анализ смесей определяется по Формуле (4). Для поглощаемости a_{in} компонентов n смеси на i волновом числе определяются из измерений поглощения, проведенных на каждом отдельно взятом компоненте. Настоящие компоненты должны измеряться при условиях (длина пути образца, температура, давление и разбавитель), идентичных тем, которые применяются для неизвестных и они должны корректировать базовые линии (основу) (см. Разделы 12, 13, 14). Измерения поглощаемости проводятся с концентрациями анализируемого вещества.

11.2 Образцы готовят в качестве разбавленного раствора и помещают в кюветы соответствующей длины в интервале от 0,2 мм до 1,0 мм. Используют нижние концентрации в кюветах с более длинным путем, чем более высокие концентрации в кюветах уменьшенной длины пути для получения значений поглощаемости в диапазоне от 0,3 до 0,8.

11.3 Растворяют известную массу чистого компонента в чистом инфракрасном растворителе. Измеряют поглощаемость на всех аналитических волновых числах и корректируют базовые линии (основу) по Разделам 12, 13, 14. Повторяют процедуру концентраций, предполагаемых в образцах для анализа, при этом концентрации компонентов должны быть линейно независимыми. Наносят на карту поглощаемость по концентрациям. Подобным образом, конструируют аналитические кривые. Повторяют процедуру для каждого из компонента n .

11.4 Количество необходимых стандартных смесей, равная количеству компонентов n . Для каждого аналитического волнового числа, должен быть набор, уравнений n в неизвестных n . Если количества n синтетических смесей применяется в качестве стандартов, метод наименьших квадратов может применяться для вычисления значений

$a_{in}b$. Для получения информации о погрешностях, необходима, еще одна смесь к количеству анализируемых веществ.

12 Общие положения об (основах) базовых линиях

12.1 Любой количественный метод зависит от выбора воспроизводимой базовой линии. Поправка необработанных данных для поглощаемости базовых линий важна в некоторых методах. Главным фактором при подборе базовой линии является воспроизводимость результатов. Методы, использованные для получения базовой линии компьютеризированными инструментами, являются одинаковыми в большинстве случаев с теми данными, что записаны на диаграммной бумаге. Различия поясняются в Приложении А1.

13 Измерение единого волнового числа

13.1 Метод, известный как «кювета внутрь – кювета наружу» часто применяется при работе однолучевого инфракрасного луча. В таком методе, исходная гранула измеряется при фиксированном волновом числе, затем записываются показатели анализируемого вещества. В методе «кювета внутрь – кювета наружу», применяется базовая линия нулевой поглощаемости (см. Рисунок 2). Если спектр невозможно получить в поглощаемости, поглощаемость рассчитывается по Формуле (А 12.1), где, $T_2 = 1,0$ и T_1 - пропускание на анализируемом волновом числе.

14 Базовый метод

14.1 Метод «кювета внутрь – кювета наружу» был методом отбора прежних однолучевых инфракрасных инструментов. После изобретения двулучевых дисперсионных спектрометров, метод базовой линии стал методом отбора.

Существует два общих изменения.

14.2 При выборе одной базовой линии, значение минимума поглощаемости, A_2 , вычитается из максимума поглощаемости, A_1 (см. Рисунок 3). Точка минимальной поглощаемости прилегает или, находится поблизости от рассматриваемого диапазона.

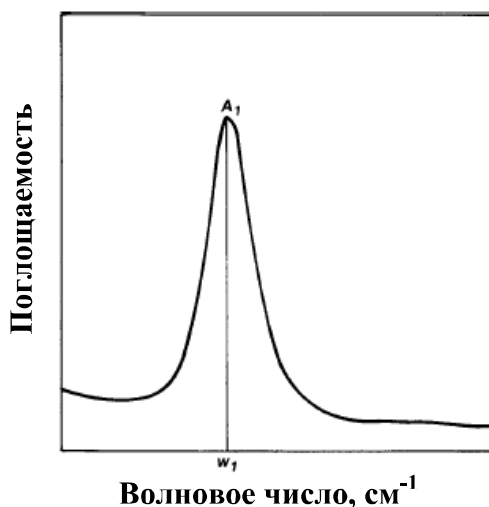


Рисунок 2 - Базовая линия нулевого поглощения

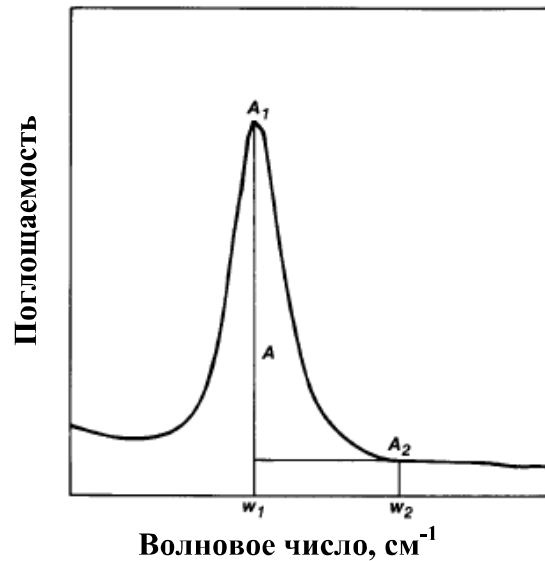


Рисунок 3 - Базовая линия одной точки

14.3 Две точки могут потребоваться, если интересующий диапазон перекрывается на наклонном фоне. Вручную чертят линию с одной стороны к другой стороне (см. Рисунок 4). Поглощаемость диапазона вычисляется в качестве значения на пике максимума A_1 минус минимум поглощаемости базовой линии $A_{2,3}$.

ПРИМЕЧАНИЕ Вышеприведенная процедура поправки базовой линии должна выполняться только, если спектр изображен графически в единицах поглощаемости. Если спектр изображен в пропускании, две базовые линии пропускания и пропускание на аналитическом волновом числе преобразовывают в поглощаемость.

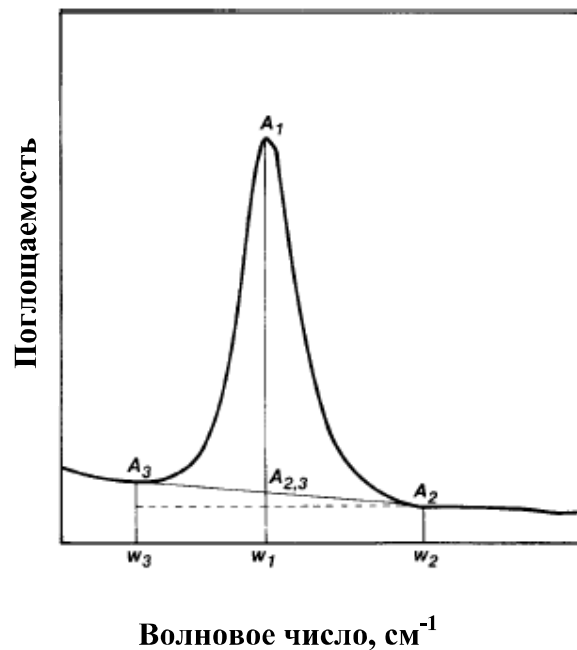


Рисунок 4 - Базовая линия с двумя точками

Поправочная поглощаемость базовой линии вычисляется по Формуле (A12.1). Преобразование поглощаемости требуется вследствие того, что наклонная линейная базовая линия в пропускании становится искривленной в поглощаемости.

15 Неразрешимые (нерастворимые) анализы

15.1 Жидкости:

15.1.1 Проведение анализа жидкой смеси без применения разбавляющего растворителя усложняется межмолекулярными силами. Диапазон поглощения может подвергаться интенсивным изменениям и/или сменам частоты, относительно одного диапазона поглощаемости компонента в растворе. Вклад поглощаемости компонента в смесь может редко вычисляться из его поглощения, измеренного в чистом состоянии. Необходимо определить поглощаемость из известных смесей, имеющих приблизительно такие же пропорции, как и образцы.

15.1.2 Готовят смеси, имеющие известные концентрации различных компонентов, распространяющихся на предполагаемые диапазоны. Измеряют поправочную поглощаемость базовой линии на каждой длине волны выбранной для анализа и приводят в Формулу (4).

15.1.3 Если концентрации в неизвестных варьируются широко, необходимо вычисление второго набора $a_{in}b$. Вычисление второго набора необходимо из-за присутствия взаимомолекулярных влияний.

15.1.4 Один набор поглощаемости не может быть достаточным для анализа смесей по возможным диапазонам компонентов, в таком случае, рекомендуется сужение диапазона концентраций.

15.1.5 Вследствие того, что продукты $a_{in}b$ вычисляются непосредственно в настоящей процедуре, нет необходимости изображать графически аналитические кривые.

15.2 Твердые вещества:

15.2.1 Для отлитых из раствора пленок, прессованных пленок, или гранул, выполняют общую процедуру для жидкостей по 15.1. Измеряют толщину каждой отлитой из раствора пленки и применяют пропорциональную корректировку на отклонения от стандартной толщины.

ПРИМЕЧАНИЕ Спектр пленок и гранул может усложняться присутствием интерферограммы. Для гранул и пленок, выполняют положения в A4.5.1.2 и Примечания A.5.1 соответственно.

15.2.2 В тех случаях, когда все компоненты смеси определяются в 100 %, достаточно определять только соотношения поглощаемости.

ПРИМЕЧАНИЕ В таких случаях, нет необходимости знать толщину слоя образца; необходимо только знать соотношение компонентов. Тем не менее, знание толщины требуется для определения наличия загрязнений (помех).

15.2.3 Вышеприведенная процедура для пленок применяется с порошком, приготовленным для тонкого муслина (марли). Измерение толщины может выполняться внутренним стандартным методом, по A.4.4.2.

15.2.4 При измерении порошков в прессованных пластинах или гранулах, аналитические кривые готовят согласно Разделам 9 и 11.

15.3 Газы:

15.3.1 Все калибровочные измерения для настоящего анализа могут проводиться при фиксированном давлении. Давление должно равняться общему давлению, применяемому в анализе. Анализ может устанавливаться одним из двух способов:

15.3.1.1 Метод 1. Устанавливают фиксированное давление образца, являющегося долей общего давления, полученного при добавлении непоглощаемого разжижающего газа.

15.3.1.2 Метод 2. Фиксированное давление образца применяется в качестве общего (суммарного) давления. Аналитические кривые готовят введением чистого компонента при различных измеренных давлениях, которые захватывают предполагаемые давления компонентов в образце. Разжижающий газ затем добавляется для приведения суммарного давления к установленному значению.

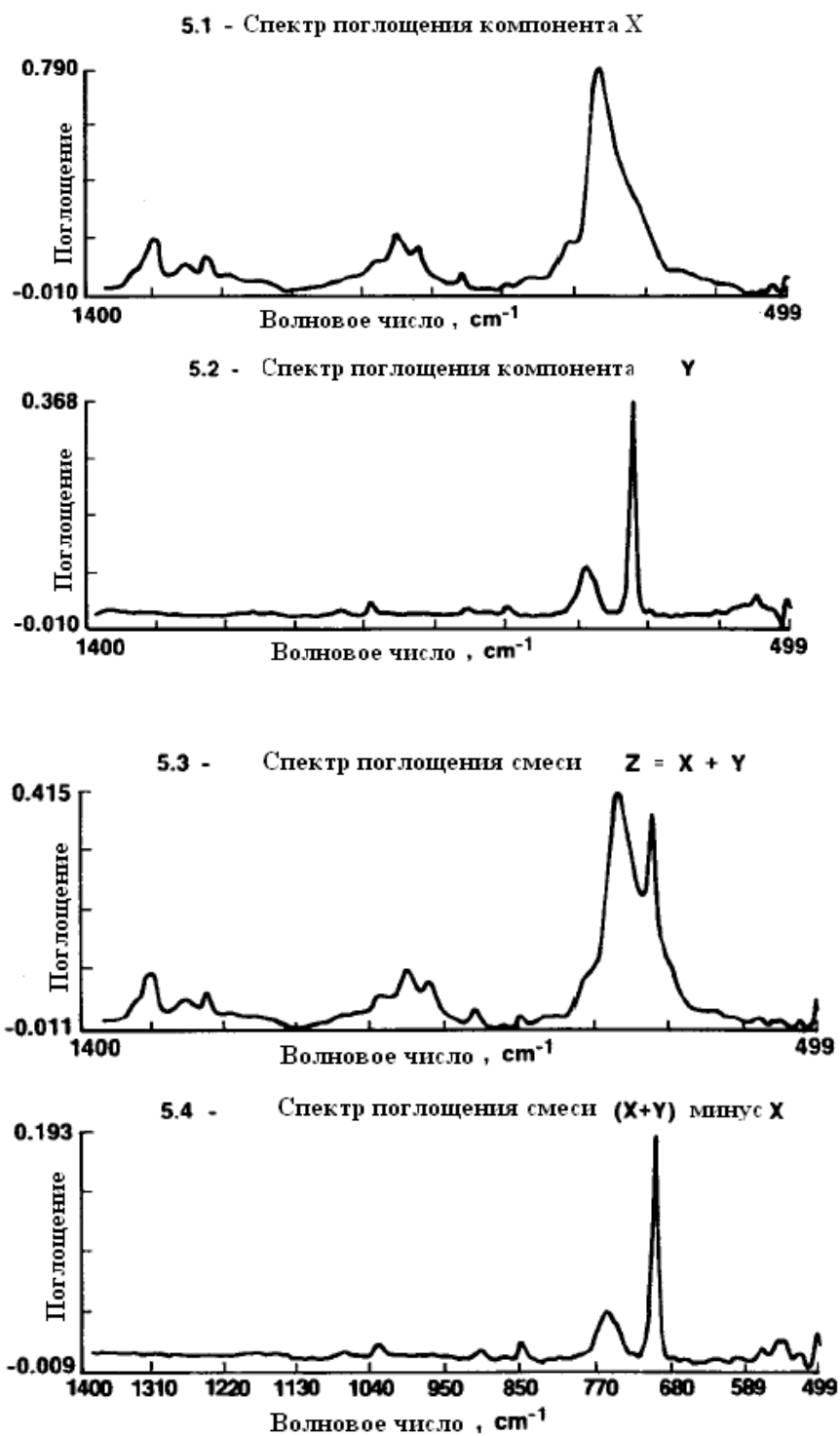
15.3.2 В Методе 2, приготовление аналитической кривой не позволяет возможности расширения диапазона для различных компонентов. Настоящий фактор рассматривается более надлежащим образом в следующем Методе 1, где применяется такой же разжижающий газ для приготовления и калибровки образца. Газы с низкой молекулярной массой проявляют очень сильные характеристики быстрого поглощения. Может потребоваться добавление разжижающего газа и применение давления, менее атмосферного. Поглощаемости измеряются для каждого стандарта при волновых числах, отбираемых для анализа. По возможности, комплексная (общая) поглощаемость предпочтительна для компенсации действия небольших изменений давления. Поглощаемость изображается графически по частичному давлению (или мольным долям) для получения аналитических кривых.

16 Метод различий

16.1 Спектральное вычитание с помощью компьютера является общим методом в качественном инфракрасном анализе. Настоящая техника (метод) также применяется для выполнения количественных инфракрасных анализов. Преимущество спектрального вычитания (метод различий) заключается в том, что малые различия концентрации могут измеряться с большей точностью, чем это возможно на наложенных диапазонах.

16.2 Следует общая процедура и иллюстрируется на Рисунке 5. Все спектры получают при помощи образцов описанной длины пути и концентрации. Рисунок 5(с) приводит спектр Z, неизвестная смесь, содержащая компоненты X и Y. При помощи метода вычитания, спектр X удаляется, при использовании изолированного, в настоящем случае увеличенных диапазонов волновых чисел, X в качестве руководства (11). Концентрация Y устанавливается по Рисунку 5 (d) ссылкой к аналитической кривой или по вычислению, описанному в п.9.1.3

16.3 Одинаковый результат достигается некомпьютеризированным спектрометром с двойным лучом при помещении образца X в эталонный луч, и неизвестную смесь в луче образца. Если образец и эталон находятся в растворе, возможно применение кюветы с переменной длиной пути в эталонном луче для удаления спектральных дополнений благодаря X (7, 12).



- (a) Спектр поглощения компонента X
- (b) Спектр поглощения компонента Y
- (c) Спектр поглощения смеси $Z = X + Y$
- (d) Спектр различия смеси $(X + Y) - X$

Рисунок 5 Образец спектроскопии различия

17 Расчетные методы

17.1 Обращение матрицы:

17.1.1 После определения значений продуктов $a_{in}b$ для определенного набора компонентов n , согласно 10.2, подставляют числовые значения в Уравнение (4). Разрешают уравнения n для концентраций, c_n , в рамках скорректированной поглощаемости, A_n , по обращению матрицы (см. Раздел 6). Обращенные уравнения будут иметь следующую форму:

$$\begin{aligned} C_1 &= A_1F_{11} + A_2F_{12} + \dots + A_nF_{1n} \\ C_2 &= A_1F_{21} + A_2F_{22} + \dots + A_nF_{2n} \\ .. & \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ .. & \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ .. & \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ C_n &= A_1F_{n1} + A_2F_{n2} + \dots + A_nF_{nn} \end{aligned} \quad (5)$$

где, F_{in} - обращенный коэффициент.

17.2 Обращение матрицы является удобным методом для вычисления концентраций по синхронным (одновременным) уравнениям, представленным в уравнении 4. Программы по разрешению синхронных линейных уравнений, при использовании методов обращения матрицы доступны на многих программных калькуляторах и компьютерах и содержатся в большинстве коммерческих программ количественного анализа. Классическая регрессия наименьших квадратов (CLS) является простым усовершенствованным методом обращения матрицы (См. Приложение А8).

18 Поправка кривизны в графиках закона Бира

18.1 В некоторых случаях, аналитическая кривая одного или более анализируемого вещества смеси показывает кривизну такой степени, что значение наклона может значительно отличаться от значений между нижними и высокими концентрациями. Приемлемы два метода: не-линейная регрессия, применяющая компьютер или графический метод как моментально объясняющий. При применении графического метода (см. 9.1.3) и если концентрация анализируемых веществ соответствует линейному и низкому диапазону, тогда используют значения наклона для линейного диапазона. Тем не менее, если концентрация более высокого диапазона, необходима поправка. Рекомендуются следующий метод:

18.1.1 Концентрация рассматриваемого компонента находится в диапазоне в образце от c_1 и c_2 на Рисунке 1. Начертить прямую линию от A_1 до A_2 . Наклон настоящей линии является значением $a_{in}b$, используемым на Рисунке Уравнения 4. Пересечение настоящей линии с осью поглощения производит значение поправочного термина, A_0 , которое вычитается от измеренного поглощения образца на аналитическом волновом числе анализируемого вещества. Настоящий вычитенный результат подставляется для A_2 в Формуле (4) при указанном волновом числе. При выпадении концентрации прорабатываемого компонента за пределы диапазона $c_1 - c_2$, потребуется повторить вышеприведенную процедуру определения наклона и пересечения с новым диапазоном концентрации.

18.2 В определенных бинарных (двойных) смесях отсутствуют чистые диапазоны, представляющие отдельные компоненты. Тем не менее, отдельные диапазоны или группы

диапазонов, в качестве интенсивности или площади можно установить соотношение параметров и графически изобразить в известных концентрациях (13). Настоящие калибровочные кривые почти всегда искривлены, но по пояснению в Ссылке (13), графики кривой поглощаемости/концентрации не являются проблемой, так как доступны многочисленные компьютерные программы для нелинейного регрессионного анализа.

19 Общий анализ статистической оценки

19.1 Статистическая оценка экспериментальных данных и параметров, необходимых для учета статистической достоверности приводятся в настоящем разделе в Приложении А6. Надежность экспериментально измеренного количества является важным фактором, который должен рассматриваться при оценке экспериментального метода. Настоящая надежность описывается двумя терминами: точность и погрешность. Точность метода относится к воспроизводимости повторных измерений; погрешность представляет степень, в которой измеренное количество приближается к верному значению. Источники экспериментальной ограничительной погрешности или точности (или и того и другого сразу) ошибки широко классифицируются как систематическая ошибка или ошибка неопределенности (1, 14, 15).

19.2 Систематическая ошибка является систематической ошибкой, которая может приписываться к определенным причинам. В количественном инфракрасном анализе систематическая ошибка может затронуть такие проблемы, как например, оптическое несовпадение, фотометрическая неточность, мощность рассеянного излучения, плохое спектральное разрешение, несоответствующая обработка образцов, или отклонений от закона Бира. Количественная погрешность зависит от минимизирующей систематической ошибки.

19.3 Ошибка неопределенности, или случайная ошибка происходит в результате неуправляемых переменных и ограничивает точность, с которой может производиться измерение. Часто главные ошибки неопределенности вводятся изменением в положении образца и ошибках в определении базовой линии. Тем не менее, если они случаются (происходят) постоянно, главная ошибка неопределенности часто является помехой детектора, который, как правило, не зависит от сигнала. Таким образом, шум в единицах коэффициента пропускания не зависит от количества света, достигающего детектор. Для обзора источников шума в инструментах преобразования Фурье, см. ссылку (11) и Метод Е 1421.

19.4 Для количественной инфракрасной спектроскопии, оперативным уравнением для определения концентрации из измерений пропускания является закона Бира следующим образом:

$$A = -\log T = abc \quad (6)$$

$$c = A / ab \quad (7)$$

Для определения действия случайной ошибки (в измерении пропускания) (1,12, 15) на концентрацию, необходимо вычислить частную производную следующим образом:

$$\frac{\delta c}{\delta T} = \frac{-\log e}{abT} = \frac{-0,434}{abT} \quad (8)$$

Стандартное отклонение концентрации s_c может приводиться по:

$$s_c = \left(\frac{0,434}{abT} \right) s_T \quad (9)$$

В случаях, когда s_T это стандартное отклонение измерения пропускания. Относительное стандартное отклонение концентрации равняется:

$$\frac{s_c}{c} = \left(\frac{0,434}{\log T} \right) \left(\frac{s_T}{T} \right) \quad (10)$$

и стандартное отклонение пропускания вычисляется из уравнения А6.6 для серии n измерений T . s_T могут определяться из помех в 100% линии, тогда как в общем s_T будет независимо от T .

Приложение А
(информационное)

А 1 Процедуры базовой линии для компьютеризированных инструментов

А 1.1 Получение хорошего спектра для основных процедур

А 1.1.1 Существует два способа получения хорошего спектра (FT-IR). Для первого метода, необходимы три шага. 1) Получают спектр однолучевого фона и однолучевого образца. 2) Составляется пропорция спектра однолучевого образца к однолучевому фону. Это обеспечивает спектр в пропускании и требует обращения в поглощаемость. 3) Преобразовывают в поглощаемость вычислением отрицательного логарифма спектра пропускания. Фон может быть открытым лучом, или устройством диафрагмирования, или как дополнительное устройство, к примеру, ATR или газовая кювета или кювета для жидкости, содержащая растворитель, используемый для растворения анализируемого вещества.

ПРИМЕЧАНИЕ Дисперсионные инструменты с двойным лучом работают как указано выше при помощи эталонного луча для получения фона одновременно. Таким образом, эталонный луч должен содержать подобные ограничивающие дополнения, как использованы в луче образца. В определенных случаях, к примеру, для газовой кюветы вышеприведенный подход является непрактичным. Альтернатива заключается в проведении спектра образца и пустого дополнения отдельно, затем применяется компьютерная программа для вычитания пустого дополнения от образца. Следует иметь в виду, что настоящие спектры должны в поглощаемости.

А 1.1.2 Второй метод, подобный А.1.1 часто применяется, когда спектр образца материала содержит посторонние характеристики поглощения (например, растворители или помехи). В таком подходе, составляются пропорции однолучевого спектра образца и однолучевого спектра растворителя или помех по спектру однолучевого фона. Оба спектра пропускания преобразовывают в поглощаемость. Спектр поглощаемости растворителя или подозреваемые помехи затем взвешиваются при помощи умножения на коэффициент, выбранный для минимизации всех спектральных характеристики, вызванных растворителем или помехами. Спектр помех или растворителя затем вычитается из спектра образца. Настоящий абзац приводит общий метод работы вычитания спектров FT-IR и дисперсионных спектров.

А 1.1.3 Для дисперсионных, оптически нулевых инструментов, отбор инструментальных комплектов или режима (например, разрешения, район сканирования, и т.д.) основаны на характеристиках образца и поглощаемости измеряемой функциональной группы.

А 1.1.4 Как правило, для обоих типов спектрометра, спектральные данные собираются методом «кювета внутрь - кювета наружу» п.14.1. основной метод применяется затем для получения действительных количественных данных. Настоящие методы демонстрируются на Рисунках 2-4.

А 1.2 Процедура вычисления

А 1.2.1 Вычисление данных с одной базовой точкой обсуждается в п.14.2.

А 1.2.2 автоматическое вычисление пикового поглощения с двухточечной основой чаще подвергается ошибке. Вычисления основаны на методе пучка прямых с центром в точке, где гипотенуза правильного треугольника является заданной основой наклона, как показано на Рисунке 4. Наклон основы может быть позитивным или отрицательным. Пиковое поглощение является результатом следующего:

$$A = (A_1 - A_2) - \frac{(A_3 - A_2)(w_1 - w_2)}{(w_3 - w_2)} \quad (\text{A 1.1})$$

где,

A - скорректированное поглощение пика при w_1 ;

A_1 - нескорректированное поглощение при w_1 ;

A_2 - базовая точка поглощения при низком волновом числе w_2 ;

A_3 - базовая точка поглощения при высоком волновом числе w_3 .

А 2 Общий анализ площади диапазона

А 2.1 Все данные выражаются в поглощаемости как функция волнового числа.

А 2.2 Изменения формы диапазона может вызвать нелинейность данных высоты пика. Площадь диапазона, тем не менее, может оставаться в значительной степени не подверженной изменениям в форме диапазона, потому что площадь диапазона является функцией общего числа поглощательных центров в образце. Если изменение формы вызвано изменениями в межмолекулярных силах, даже площадь диапазона не может быть линейной.

А 2.3 Площадь диапазона вычисляется интегрированием (объединением) по ширине диапазона. Площадь диапазона благоприятна при изменении формы диапазона в качестве функции увеличивающейся концентрации. Часто, площадь диапазона определяют как более точные измерения, по сравнению с измерениями высоты пика, потому что один из них, фактически является средним показателем многоточечных данных.

А.2.4 При использовании интегрированной площади для количественного анализа, надежность результатов часто зависит от выбранного базового обращения. Точность по площади диапазона часто улучшается ограничением диапазона поглощаемости. Боковые стороны вносят очень малый сигнал, в то же время внося существенные неопределенности в общую площадь. Полезные инструкции заключаются в ограничении интеграционных пределов до значений поглощения, не менее 20 – 30 % пикового поглощения.

А 3 Вычисление площади диапазона

А 3.1 В ссылке к Рисунку А 3.1, когда базовые точки не применяются для вычисления площади, площадь между нижними и верхними пределами волнового числа следующая:

$$I = A_{w_4}\Delta + A_{w_4+1}\Delta + \dots + A_{w_5-1}\Delta \quad (\text{A.3.1})$$

где,

I - интегрированное поглощение (диапазон);

Δ - интервал отбора образцов в волновых числах;

A - поглощение, измеренное у заданного интервала;

w_4 - нижний предел волнового числа;

w_5 - верхний предел волнового числа.

Количество точек в сумме равняется $n = (w_5 - w_4) / \Delta$

А.3.2 В ссылке к Рисунку А 3.2, для односточечной базовой обработки, w_2 с соответствующим поглощением A_{w_2} , площадь I_1 представлена следующим образом:

$$I_1 = I_0 - I_{1b} \quad (\text{A 3.2})$$

$$I_l = I_0 - (A_{w2}) (w_5 - w_4)$$

$$I_l = I_0 - [(A_{w2}) (np - 1)]$$

где,

I_0 - приводится уравнением А 3.1.

А 3.3 При применении двухточечной базовой обработки с поглощениями A_{w2} при волновом числе w_2 и A_{w3} при волновом числе w_3 , как показано на Рисунке А 3.3. Формулировка следующая:

$$I_2 = I_0 - I_{2b} \quad (\text{А 3.3})$$

$$I_{2b} = \left[\sum_{i=1}^{np} \left(A_{w2} + \frac{(A_{w3} - A_{w2})(w_4 - w_2 + j\Delta)}{(w_3 - w_2)} \right) \right] \Delta \quad (\text{А 3.4})$$

и I_0 приводится уравнением А 3.1.

ПРИМЕЧАНИЕ Вышеприведенные алгоритмы не самые точные, но с уменьшением Δ , все методы (т.е. трапезоидный метод и правило Симпсона приближают одинаковое значение).

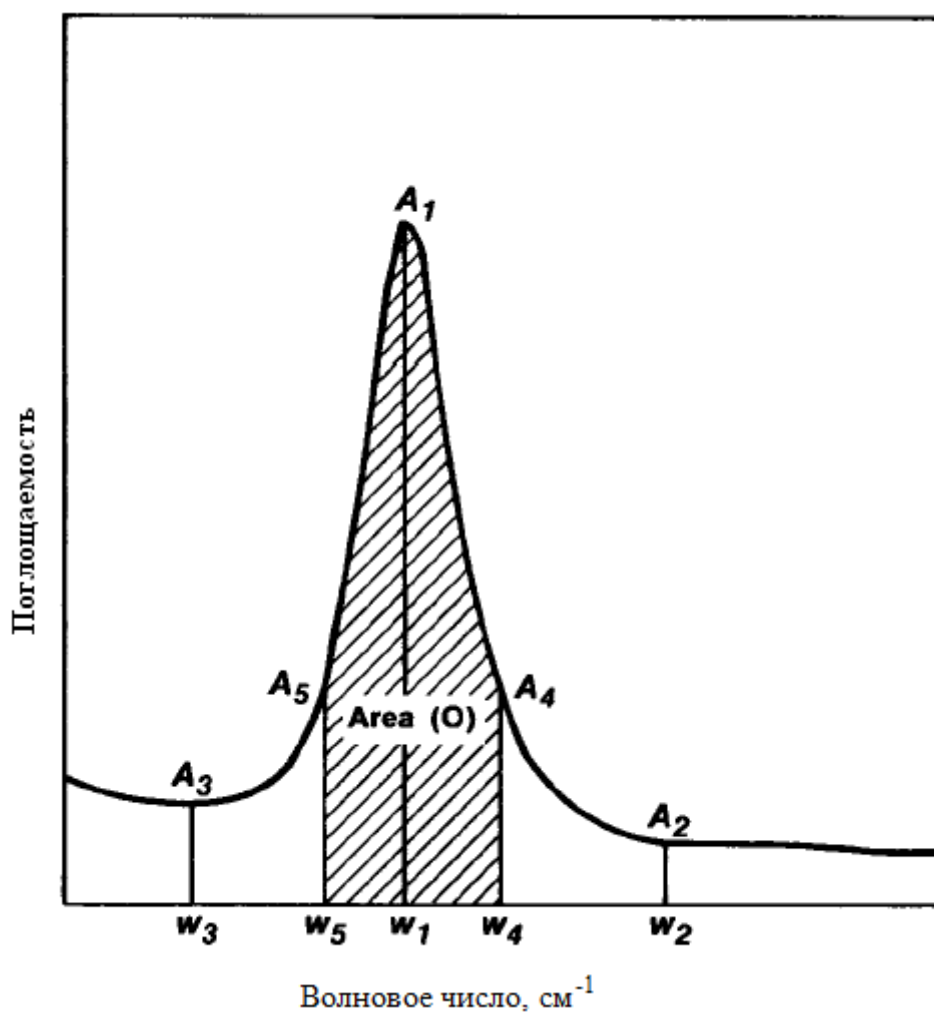


Рисунок А 3.1 – Площадь с базовой линией нулевой поглощаемости

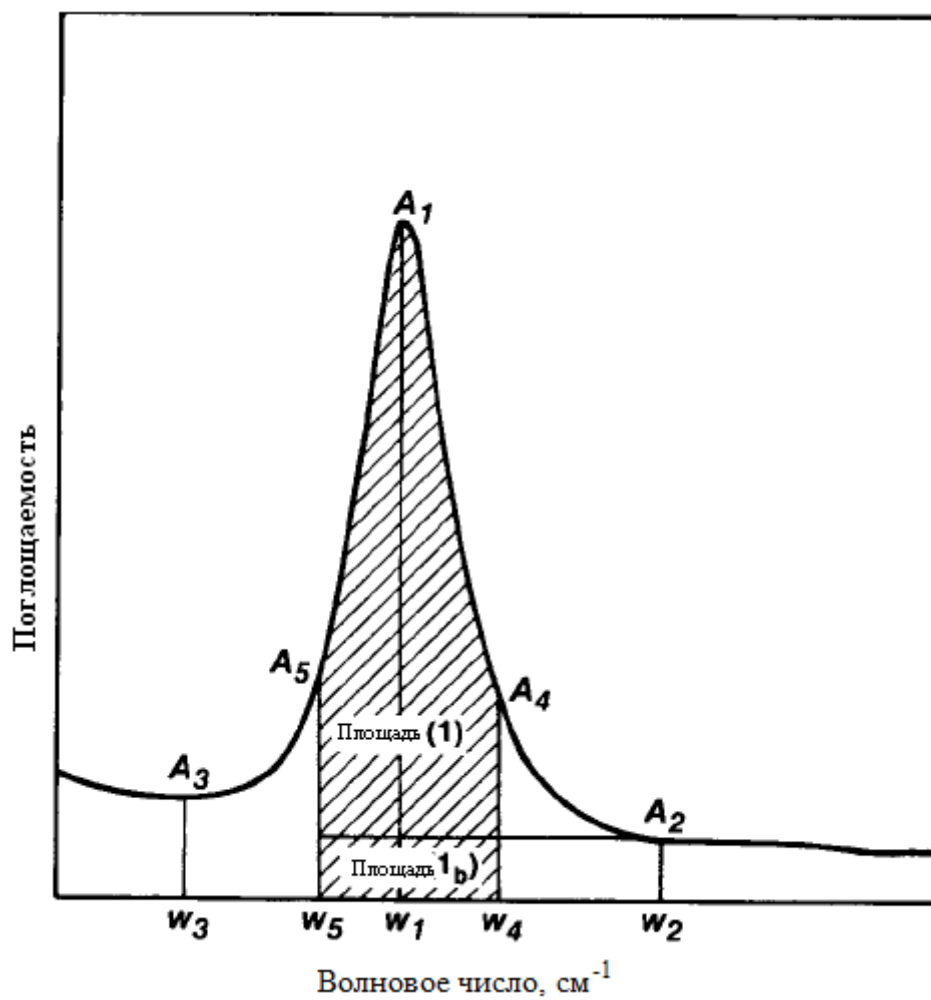


Рисунок А 3.2 – Площадь диапазона с одноточечной базовой линией

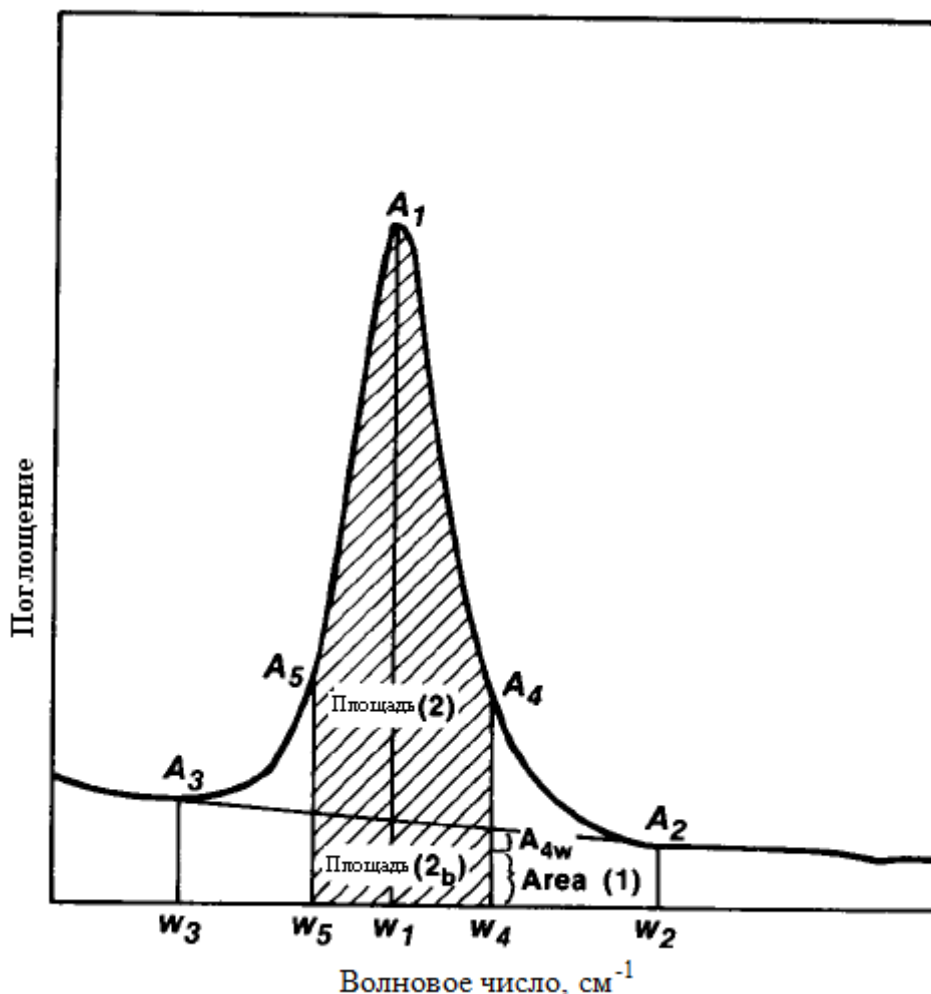


Рисунок А 3.3 – Площадь диапазона с двухточечной основой

А 4 Приготовление образцов

А 4.1 По возможности, рекомендуются методы растворения. Тем не менее, обсуждаются и другие методы.

А.4.2 Жидкости. Жидкости могут измеряться либо чистыми (неразбавленными) или предпочтительнее как растворы в герметичной кювете соответствующей длины волны (15).

А 4.3 Методы растворов:

А 4.3.1 Для жидкости и твердых веществ рекомендуются следующие процедуры, но не могут быть все охватывающими:

А 4.3.2 Выбирают разбавитель, имеющий минимальную поглощаемость при аналитических волновых числах и полностью растворяющийся в образце.

А 4.3.3 Измеряют установленную сумму образца в мерную колбу или другой соответствующий контейнер и добавляют немного растворителя для применения. Анализируемое вещество должно полностью раствориться.

А4.3.4 Позволяют температуре установиться к температуре, применяемой в стандартах.

А 4.3.5 Дополняют объем или нагружают растворителем и тщательно размешивают.

А 4.3.6 Водные растворы могут анализироваться при использовании плоской поверхности или ATR (отклик на сигнал сброса) устройств.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Для других трудных растворенных веществ, таких, как эластомеры и смолы часто более удобно приблизительно взвесить растворенное вещество в соответствующем контейнере, добавить растворитель из градуированного цилиндра, растворить и провести анализ. Концентрация затем получается при изготовлении процентного содержания сухого вещества на аликвотной пробе из остатка раствора.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Влияние растворителя или наложение диапазонов поглощения для измерения должны распознаваться и учитываться при расчетах.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Для наилучших результатов, измеряют неизвестные растворы образцов при концентрациях, которые будут помещать поглощения анализируемого вещества в диапазон использованных для калибровки.

А 4.4 Сухие вещества по методу диспергирования (8, 12):

А 4.4.1 Следующее является рекомендованной процедурой для приготовления сухих веществ методом диспергирования; тем не менее, другие методы также могут соответствовать. Средний размер частиц образца (гранулометрический состав) должен уменьшаться на менее, чем аналитическую длину волны. Уменьшение размера частиц осуществляется относительно легко для многих образцов без внесения изменений в образец. Тем не менее, полиморфные изменения, ухудшение и другие изменения могут произойти при измельчении. При таких случаях и в случае их неуправляемости, метод не будет действенным. При подозрении на изменения, рассматриваются другие методы, такие, как коэффициент ослабленного общего отражения или диффузное отражение (11).

А 4.4.2 Взвешивают чуть больше минимальной количества требуемого образца и затем взвешивают заданное количество соответствующего внутреннего стандарта (эталоны). Тщательно размешивают.

ПРИМЕЧАНИЕ Соответствующий внутренний стандарт (7,11,12) это вещество, которое (а) показывает диапазон в соответствующем районе спектра, по возможности, ближе к волновому числу анализируемого вещества, (б) не присутствует в образце, и (с) химически не реагирует с ли не растворяется в образце или диспергирующем агенте. Альтернатива для отдельного внутреннего стандарта это использовать диапазон в образце, который не изменяется из-за изменений в интересующей части. Такой подход очень полезен в полимерных анализах.

А 4.4.3 Распустить смесь и распределить его по поверхности ступки мягким измельчающим движением пестика. Растереть до состояния очень мелкого порошка сильными движениями вперед-назад до тех пор, пока смесь не станет сгущенной массой и примет гладкую, блестящую светоотражающую поверхность.

А 4.4.4 Добавляют одну каплю диспергирующего агента (см. Примечание А 4.5), измельчают вращательным движением, используя гладкую, твердую ступку и пестик до тех пор, пока вся смесь не будет собрана и подвешена. Суспензия должна быть вязкой, не жидкой.

ПРИМЕЧАНИЕ Минеральное масло (нефтепродукт), фторированный углеводород, или соответствующие вещества могут применяться в качестве диспергирующего вещества. Соответствие показателям отражательной способности, насколько это возможно, приводит к наилучшим результатам.

А 4.4.5 Перемещают образец на чистую, плоскую солевую пластину чистой резиновой палочкой или чистой пластиковой лопаткой.

ПРИМЕЧАНИЕ Описание солевых пластин и материалов окна кюветы рассматривается в ASTM E 1252.

А 4.4.6 Накрывают второй чистой плоской пластиной; сжимают и вращают для получения заданной толщины и для удаления захваченного воздуха.

А 4.4.7 Зрительно наблюдают за рассеиванием света, проходящего через образец. В качестве инструкции, образец может получиться слегка дымчатым, но предметы на дальней стороне должны быть достаточно отчетливы.

А 4.5 Твердые вещества методом выдавливания (прессования) гранул (8, 12):

А 4.5.1 Размер частиц образца должен уменьшаться к менее, чем аналитической длины волны. Это относительно легко для многих образцов без введения и изменения в

СТ РК АСТМ Е 168-2011

образце. Тем не менее, полиморфные изменения, ухудшение и другие изменения могут происходить при измельчении. Если случаются такие изменения и они не управляемы, метод не будет действенным.

А 4.5.1.1 Требования к измельчению устанавливаются для определенного типа образца, так как серьезность измельчения может повлиять на интенсивность диапазона поглощения.

А 4.5.1.2 Взвешивают предварительно измельченный образец и порошкообразный бромид калия (KBr) или другой щелочной галоид в установленных количествах (вес образца должен быть 1% веса KBr; 350 мг KBr достаточно для 13 мм диска во избежание интерференционной полосы) и размешивают вручную в ступке. Это скорее этап размешивания, чем измельчения.

А 4.5.1.3 Помещают смесь в соответствующую транспортабельную пресс-форму, удаляют до 15 мм Hg и прессуют при достаточном давлении, чтобы получить прозрачный диск. Выполняют рекомендации производителя по давлению для определенной пресс-формы. Другие методы, к примеру, мини пресс кюветы также применяются, но эти методы не могут быть удовлетворительными из-за образования волосных трещин, вызванных захваченным воздухом и испарениями воды.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Предупреждение. При прессовании, форму помещают симметрично в прессе, иначе, форма может выскользнуть из-под пресса, вызвав повреждения персоналу или вред окружающему оборудованию. В некоторых лабораториях требуют установления безопасных экранов перед прессами.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Вследствие того, что порошки щелочного галоида не одинаковы, один порошок щелочного галоида должен применяться для образца и заготовки.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 В случае применения дробилки для стальной дробы, рекомендуются чистые сухие нержавеющие стальные чашки и шарики. Заготовка гранулы (7) готовится таким же способом, как и для образца при использовании одного оборудования, размалывающего шарики и одних процедур.

ПРИМЕЧАНИЕ 4 Образцы могут подвергаться полиморфным изменениям или реакциям, таким, как окисление, ионообмен, или солевое формование с материалом щелочного галоида. Настоящие события могут также признавать недействительным метод.

А 4.6.1 Следует позаботиться о том, чтобы не повредить окна кюветы, зеркало или внутреннюю часть.

А 4.6.1.1 Для газового анализа могут применяться кюветы фиксированной или переменной длины пути. Кюветы с длиной пути от 1 см до 20 м легко доступны и другие длины можно также приобрести.

А 4.6.1.2 Кюветы могут наполняться по мере применения вакуумной системы, спаренной с манометром для измерения частичного давления.

А 4.6.1.3 В альтернативном методе для наполнения и применения кюветы с длинной протяженностью пути кювета должна устанавливаться в систему накачки с замкнутым контуром известного объема. Известный или неизвестный образец может впрыскиваться из галлового шприца в закрытую систему, содержащую растворимый газ. Закрытая система значительно уменьшает время размешивания и помогает обеспечить однородный образец для анализа.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Предупреждение. Вопросы безопасности требуют применения клапанов соответствующего уменьшения давления для измеряемых газов в образец бомбы. Следует принимать меры предосторожности при смешивании потенциально опасных или реактивных газов.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Все измерения для калибровки и анализа при данной аналитической системе должны быть при едином воспроизводимом общем давлении, так как интенсивность диапазона является функцией частичного давления анализируемого вещества, общего давления образца, и общего давления в кювете и температуры.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Размешивание не происходит автоматически. Следует обратить внимание для обеспечения полного преобразования равномерного размешивания.

ПРИМЕЧАНИЕ 4 Калибровочные методы должны взаимнопроверяться независимым методом.

А 5 Приготовление полимеров

А 5.1 Полимерные материалы изучаются разнообразными методами; выбор зависит от физических свойств определенного полимера. Термопластика прессуется в горячем виде для образования пленки назначенной толщины. Поперечные эластомеры часто изготавливаются методом микротомы, тогда как другие, в частности, армированные материалы, могут измельчаться и прессоваться в гранулу, при помощи соответствующего спеченного агента, например, KBr или превращенный в тонкий муслин, при помощи взвешенной жидкости, например, нефтепродукта или фтора. Другой метод образования тонкой пленки это разливка из раствора. Это особенно удобно для резины, которая либо не термопластична, либо ломается при температурах прессования. Все эти методы могут успешно применяться для количественного или полуклического анализа. Если вышеприведенные методы неудовлетворительны, могут применяться ATR (см. Раздел 12) или диффузное отражение (см. Раздел 11).

А5.2 Приготовление полимеров методом термопрессования требует соответствующего гидравлического пресса с нагретыми пластинами, способными достичь точки смягчения полимера. В некоторых случаях, охлажденные водой пластины также необходимы для заданных результатов. Зона прессования для ряда простых полимеров приводится в Разделах 18, 19, 20, 21. Для количественных результатов, применение шаблона с отверстием для размещения инфракрасного луча рекомендуется. Как правило, аблоны от 0.3 до 6 миллионных долей (от 7,5 мкм до 150 мкм) легко отрезаются от металлического шупа. Достаточно порошкообразные полимеры или гранулы полимеров для наполнения отверстия размещаются в шаблоне между двумя слоями алюминиевой фольги, которые затем помещаются между двумя более крупными опорными плитами. Небольшое давление применяется до нагревания полимеры до заданной температуры, затем давление быстро увеличивается до заданного значения и отпускается после предопределенного времени. Шаблон и прессованная пленка быстро сжимаются (и осторожно просушиваются, по необходимости). Толщина пленки определяется усредненным значением многократных измерений в микрометрах площади образца в инфракрасном луче. Настоящие измерения могут далее применяться для калибровки толщины со стандартными диапазонами.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Периодически синусоидальный шаблон налагается на спектр. Это именуется окантовкой. Шаблон окантовки вызван многократными внутренними отражениями внутри образца. Настоящее явление может уменьшаться размещением тонкой наждачной бумаги (Степень 6/0) между первым листом алюминиевой фольги и опорной плитой. Наждачная бумага вызывает матовую отделку, рассеивающую отраженный свет, уменьшающий многократные внутренние отражения. Настоящий метод должен применяться осторожно, потому что точность может уменьшаться из-за матовой отделки (7).

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Алюминиевая фольга или другой металл в контакте с жидким полимером может потребовать смазочный разделительный состав для пресс-формы. Многие смазки для форм содержат силиконовые (кремнийорганические) полимеры, которые могут препятствовать интересующим пикам. Эффективно иногда вытирать поверхность растворителем, но предпочтительнее применение покрывающих пластин, облицованных TFE фторуглеродом или немигрирующей (осевшей) смазкой для форм.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 Для очень тонких пленок, шаблоны менее полезны и возможно применение плоских металлических пластин с антиадгезионным покрытием.

ПРИМЕЧАНИЕ 4 Для количественного определения компонентов смешения, рекомендуется увеличить однородность вдавливанием большого образца, 5 г в пленку. Отрезают эту пленку и складывают кусочки так, что внешние края будут находиться в центральной части и затем повторно прессуют. Выбирают меньшие образцы из этой смеси для окончательного прессования.

ПРИМЕЧАНИЕ 5 Методы прессования должны применяться осторожно при изучении кристаллических полимеров, или полимеров с другими порядковыми продуктивными структурами. Настоящие полимеры являются чувствительными к температуре. Некоторых проблем можно избежать отжигом (прокаливанием) при управляемых условиях до проведения количественных измерений.

А 5.3 Метод микротомы. Настоящий метод применяется для поперечных и жестких эластомеров. Ручные и автоматические микротомы доступны при предварительном

отборе размера частиц и толщины для метода анализа. Температура образца и ножа должны контролироваться в рамках диапазона пластичности материала (22).

А 5.4 Хрупкие полимеры можно приготовить для инфракрасного исследования методом прессования гранул как в А 4.5. Измельчение при уменьшенных температурах допускает расширение метода для мягких и резиновых. Избегают загрязнения воды конденсацией. Количественные результаты получают одним из нескольких методов: (а) применение внутреннего стандартного диапазона из одного компонента, (b) добавление известного количества инертного внутреннего стандарта, например, тиоцианат калия, или (с) применение известной концентрации полимеров в матрице гранул и измерение толщины гранул.

А 5.5 Хрупкие полимеры можно также приготовить для инфракрасного исследования методом тонкого муслина (марли) по п.А 4.4. Для количественных измерений, наилучшие результаты, как правило, получены применением внутреннего эталонного диапазона, но добавление внутреннего стандарта является приемлемой альтернативой.

А 5.6 Полимеры могут готовиться как разливка из раствора. Отбор растворителя важен, так как растворимость полимера и летучесть растворителя влияют на полученную пленку (23). Пленка должна отливаться на поверхности ИР прозрачном материале, или отдельная (автономная) пленка должна отливаться на поверхности стекла, металла, воды, ТФЕ фторуглерода, полиэтилена, или ртути (Предупреждение. См. Примечание А 5.6.) Высушенная пленка затем устанавливается непосредственно на инфракрасный луч. Равномерной толщины очень трудно достичь и наилучших количественных результатов можно достичь при помощи калиброванного, предварительно отобранного диапазона внутренней толщины.

ПРИМЕЧАНИЕ Предупреждение. Ртутные испарения токсичны. При использовании ртути, необходимо соблюдать меры предосторожности.

ПРИМЕЧАНИЕ Кристалличность полимера и разделения фазы смеси, как правило, приводят к прогрессированию пленочной сушки. Следует отбирать образцы на многочисленных площадях для испытаний состава и обеспечения средних значений.

А 6 Дополнительная информация о статистике

А 6.1 Распределение Гаусса и доверительный интервал

А 6.1.1 Часто случайная ошибка имеет нормальное (гауссово) распределение (16, 17). Это, как правило верно, когда нет ни одного преобладающего источника ошибок. Мы можем определить совокупность гипотетическим набором наблюдений N , из которого взят образец действительно полученных наблюдений. В нормально распределенной совокупности, вероятность, что измеренное количество имеет значение между $x + dx$ приводится $p(x) dx$ следующим образом:

$$p(x)dx = \frac{(2\pi)^{-1/2}}{\sigma} \exp \left[\frac{-(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx \quad (\text{A6.1})$$

где, μ - является достоверным значением измеренного количества и σ является достоверным значением стандартного отклонения измерений. Σ измеряется следующим образом:

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{N} \right]^{1/2} \quad (\text{A6.2})$$

где, N - является количеством измерений. Стандартное отклонение σ , имеет одинаковые единицы, как и измеряемое количество и выражает степень рассеивания среди измеряемых количеств и связано с точностью измерений. Количество σ^2 называется изменением и имеет дополнительные характеристики. Общее изменение многоступенчатого процесса это просто сума изменений отдельных шагов если отсутствует корреляция между источниками изменений отдельных шагов. Квадратный корень общих изменений производит стандартное отклонение для целого процесса. Для более полной визуализации потребления стандартного отклонения, можно провести следующую подстановку:

$$y = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad (\text{A 6.3})$$

$$p(y)dy = (2\pi) \exp \frac{(-y^2)}{2} dy \quad (\text{A6.4})$$

Площадь кривой распределения представляет вероятность того, что измеренное значение будет находиться в рамках определенного диапазона и доверительный интервал, размещенный на измеренном значении, может приводиться в рамках стандартного отклонения. К примеру, если ошибка распределена нормально, 68.26% времени значение одного измерения будет находиться в диапазоне между $-\sigma$ и σ ; 95.44% времени измерение будет находиться между -2σ и 2σ ; и 99.74% времени измерение будет находиться между -3σ и 3σ .

А 6.2 Гауссово распределение образца:

А 6.2.1 На практике, необходимо обрабатывать ограниченное количество измерений, n (14,24, 25), называемых образцом, полученные из совокупности. Из настоящих наблюдений n, арифметическое среднее, $\bar{x}$, берется за оценку верного среднего значения совокупности, μ , где:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A6.5})$$

А 6.2.2 Рабочее определение стандартного отклонения должно быть модифицировано для образца, и он приводит символ s, где

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (\text{A6.6})$$

s^2 является тогда изменением образца. Интервал доверия среднего значения для образца определяется из распределения Стьюдента (t-распределение) следующим образом:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{n^{1/2}} \quad (\text{A6.7})$$

Таблица распределения Стьюдента (t-распределение) для соответствующих уровней значения и соответствующих значений n (или степеней свободы, n-1) приведены далее (25 - 28).

А 6.3 Критерий значимости:

А 6.3.1 Проверка по критерию Стьюдента. Проверка по критерию Стьюдента (14,25, 26) полезны (1) для сравнения среднего значения экспериментального изучения с принятым значением или (2) для сравнения средних значений двух набором данных. В первом случае t определяется (перестановкой уравнения А 6.7) следующим образом:

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)n^{1/2}}{s} \quad (\text{A6.8})$$

где символы имеют значение. Небольшие модификации необходимы для второго случая следующим образом:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s} \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right)^{1/2} \quad (\text{A6.9})$$

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (\text{A6.10})$$

Где предметы относятся к различным наборам данных.

А 6.3.2 Значение t, вычисленное из экспериментальных данных, сравнивается с табличными значениями. Ясно, что значение t увеличится с увеличением разницы между $\bar{x}$ и μ ($\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$). Большие значение t применяют статистически значимую разницу между сравниваемыми количествами. Табличное значение t избирается в соответствии с необходимым уровнем значимости, и количеством степени свободы (т-1) для первого случая и $n_1 + n_2 - 2$ для второго случая). Если рассчитанное значение t равняется значению в таблице на 95% уровня значимости, тогда только 5% времени случайная ошибка будет являться причиной разницы в сравниваемых количествах.

А 7 Современные статистические методы

А.7 Подробное описание многолинейной регрессии (также называемой методом наименьших квадратов), главных компонентов регрессии и частичного метода наименьших квадратов обсуждаются в ASTM Е 1655. Другие методы многовариантных анализов кратко обсуждаются ниже в качестве классических методов наименьших квадратов, поперечной корреляции, факторного анализа и анализов, использующих производные методы. Вследствие многих возможных изменений настоящих методов и их относительной сложности, только общий характер этих методов представлен здесь.

А 8 Классические методы наименьших квадратов

А 8.1 Когда количественные уравнения, относящиеся к А и с изложены в форме закона Бира (см. Уравнение 4), тогда анализ наименьших квадратов является классической регрессией (часто ссылаемые в инфракрасной спектроскопической литературе как метод К-матрицы) (28-35). Любой одномерный метод может применяться (т.е. каждый эталонный спектр содержит только спектральные характеристики одного компонента в интересующем спектральном районе (28, 29, 31)) или применяются многовариантные

методы (т.е. калибровочные стандарты являются смесью чистых компонентов) (30). Одномерный метод является просто специальным случаем многовариантного метода. При применении многовариантного метода, анализ наименьших квадратов является двухступенчатым анализом, включающим как калибровочную ступень, так и уровень анализа. Калибровочная ступень принимает m известных спектров калибровочной смеси и оценивает спектры чистых компонентов методом наименьших квадратов. Калибровочные уравнения следующие:

$$A = KC + E \quad (A\ 8.1)$$

где A матрица является матрицей $i \times m$ калибровочных спектров при волновых числах i , и C является матрицей $n \times m$ концентраций известного n компонента для каждой смеси m . K является матрицей $i \times n$ спектра чистого компонента n при концентрации единиц и относительной длины пути единицы для каждого из i волновых чисел. E является матрицей $i \times m$ случайных помех или погрешности в значениях поглощаемости калибровочных спектров. K рассчитывается методом наименьших квадратов следующим образом:

$$\hat{K} = AC' (CC')^{-1} \quad (A8.2)$$

где $\hat{K}$ является оценкой наименьших квадратов K , начальные периоды указывают транспонированные матрицы и верхний индекс $^{-1}$ указывает на инверсию матрицы.

Оцененная матрица K , $\hat{K}$ применяется тогда при прогнозе наименьших квадратов концентрации неизвестного образца следующим образом:

$$\hat{C} = (\hat{K}\hat{K}')^{-1} \hat{K}' A \quad (A8.3)$$

где $\hat{C}$ является оценкой наименьших квадратов концентрации неизвестного образца и A сейчас является спектром неизвестного образца при волновых числах i . В одномерном случае, матрица K простая составляется из измеренного спектра чистого компонента.

Соответствие спектра образца основе может также включаться в раствор $\hat{C}$ в уравнении A 8.3, чтобы допустить главные изменения между спектром калибровкой и образца (28, 29). Взвешенный анализ наименьших квадратов может также применяться для придания большего значения тем спектральным данным с большими коэффициентами сигнал / помеха (29, 30). В уравнении A 8.2 и A 8.3, окончательное число одновременных уравнений для решения может уменьшаться до числа компонентов, применяемых в анализе. Это означает, что размер матрицы, который должен быть преобразован, одинаков с числом компонентов. Так как размер независим от количества волновых чисел, применяемых в анализе, сложность инверсии матрицы также не зависит от количества применяемых волновых чисел. Это благоприятствует применению большого количества волновых чисел в анализе, который улучшает отклонения и точность и делает анализы возможными даже когда коэффициенты сигнала к шуму менее одного (28). Следует отметить, что использование большего количества волновых чисел также увеличивает возможность, что анализ будет подвергаться риску неизвестным компонентом. Воздействие неизвестного компонента можно уменьшить, если алгоритм изложен для минимизации влияния тех районов спектров, которые содержат неизвестные помехи (29, 30). Минимальное количество калибровочных стандартов и волновых чисел, необходимого для анализа равняется числу компонентов.

А 9 Методы поперечной корреляции

А 9.1 Применение методов поперечной корреляции в инфракрасной спектроскопии описано недавно и приведено в (20, 32, 33). Методы поперечной корреляции могут оценивать подобие между двумя спектрами, эталона и образца для определения количественно количества одного, содержащегося в другом. Если действителен закон Бира, значение функции корреляции при нулевом смещении является линейной функцией концентрации. Математические детали приведена в (20, 32, 33).

А 10 Методы абстрактного коэффициента

А 10.1 Методы абстрактного коэффициента применяют понятие, представляющее спектральные данные в качестве набора линейных данных. Вместо применения дискретных данных, представляющих изменения в концентрации компонента, анализ коэффициента применяет полный спектр каждого стандарта и преобразовывает данные в линейное представление количественной информации. Методы абстрактного коэффициента включают определение набора главных факторов (например, собственных векторов или нагрузок), необходимых для воспроизведения калибровочных спектров. Отношения между множеством этих главных коэффициентов (факторов) для каждого калибровочного спектра и заданных свойств определяется применением стандартных линейных регрессивных методов.

Анализ неизвестного образца затем выполняется при помощи определения главных факторов для спектра образца. Отношения между множеством и концентрацией, определенной из данных образца затем могут применяться для произведения концентраций образца. Анализ линейной регрессии может выполняться при использовании любого количества фактор-пространств (коэффициентов заполнения) (РСА или PCR) и частичные наименьшие квадраты (PLS). Теории и применение методов анализа фактора представлены в литературе (9.10, 21, 36) и в Методе Е 1655.

А 11 Производные методы

А 11.1 Производные методы полезны, когда диапазон поглощения или анализируемые диапазоны не производят соответствующего выбора основы, как описано в Разделе 12 и 13. Производные методы, как правило, требуют использования изолированных спектральных диапазонов в анализе, несмотря на описание одного производного метода полного спектра наименьших квадратов, допускающего перекрывающиеся пики (31). Производную диапазона или спектра часто можно рассчитать из разницы между поглощениями в спектре при равноудаленных волновых числах. Тем не менее, из-за того, что производные увеличивают спектральные помехи, часто применяется математическое сглаживание (например, сглаживание по Савицкому - Голей) до начала и после окончания вычисления производных.

А 11.1.1 Применение первых производных. Существует три возможных способа, применяемых в первых производных анализах. Они включают применение величины положительной первой производной доли, величины отрицательной производной доли, или разницы между двумя долями. Соотношение вышеприведенных количеств между соответствующим образцом и эталонными диапазонами считается пропорциональным к отношению образца и эталонных концентраций.

А 11.1.2 Применение второй производной. Спектр второй производной может вычисляться из спектра первого производного также, как и спектр первого производного был вычислен из спектра поглощения. Как правило, спектр второго производного имеет положительную долю, отрицательную долю и вторую положительную долю. Величина любого из этих различий может применяться в количественном анализе.

ПРИМЕЧАНИЕ В зависимости от специального применяемого алгоритма, первая производная первой производной может не быть точно идентичной второй производной. Как правило, это не проблема при применении соответствующего метода.

А 12 Примечания по работе с некомпьютеризированными, дисперсионными инструментами

А 12.1 Для некомпьютеризированных, дисперсионных инструментов нулевое значение пропускания должно быть известно в спектральном районе проведения измерений. Проверяют нулевое значение пропускания на аналитическом волновом числе по следующей процедуре:

А 12.1.1 При размещении увеличивающихся толстых образцов в инструмент, диапазоны поглощения будут находиться на само низком уровне в таблице при действительном нулевом пропускании, как показано на Рисунке А 12.1. Если инструмент не записывает настоящую точку как нулевое пропускание, значение T_0 записывается и значения пропускания корректируются при помощи вычитания значения T_0 перед конверсией в поглощаемость. Иногда необходимо блокировать луч образца темным предметом, но это приводит к менее точному нулю. Достоверная поглощаемость A вычисляется следующим уравнением:

$$A = \log [(T_2 - T_0)/(T_1 - T_0)] \quad (A12.1)$$

где,

T_0 - пропускание с очень толстым или концентрированным образцом в луче (или с заблокированным лучом);

T_1 - пропускание, полученное образцом в луче;

T_2 - пропускание без образца в луче.

Если $T_0 = 0$, тогда уравнение А 12.1 сокращено к следующему:

$$A = \log (T_2/T_1) \quad (A12.2)$$

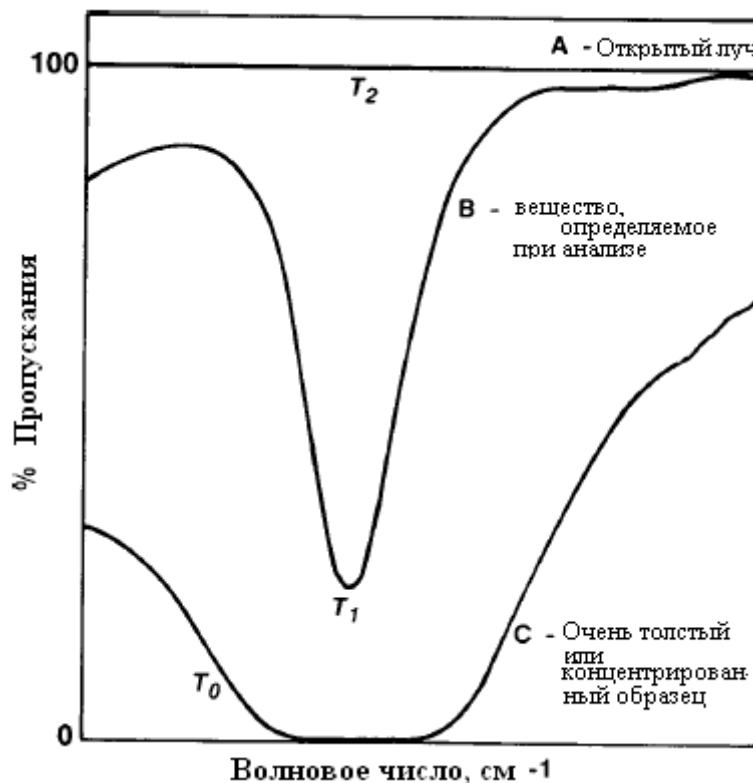


Рисунок А 12.1 – Определение нулевого пропускания

А 13 Установление аналитической процедуры

А 13.1 Записывают промежуток спектра, содержащего диапазон для измерения. Настоящий интервал должен, как правило, включать, по меньшей мере, одно максимальное и одно минимальное пропускание.

А 13.2 Для каждого аналитического волнового числа, установленного в методе следует удостовериться, что все пики для измерения находятся в заданном диапазоне поглощения.

А 13.1 Для инструментов без компьютера, выполняют следующее при избранных волновых числах:

А 13.3.1 Измеряется нулевое пропускание толстым или концентрированным образцом (см. Приложение А 12).

А 13.3.2 Считывают значение пропускания T_1 для образца (см. Рисунок А 12.1)

По возможности, готовят холостой образец, без вещества, определяемого при анализе, затем измеряют T_2 .

А 13.3.4 При помощи предварительно отобранной обработки, определяют вещество для анализа и основные пропускания.

А 13.3.5 Преобразовывают эти значения пропускания в поглощаемость и определяют поглощаемость вещества, определяемого при анализе.

А 13.4 Для компьютеризированных данных, выполняют следующее:

А 13.4.1 Записывают спектр образца вещества, определяемого при анализе.

А 13.4.2 Записывают спектр пустого (холостого) образца, по возможности.

А 13.4.3 Вычитают холостой образец из спектра образца, применяя масштабы соответственно.

А 13.4.4 При использовании предварительно отобранной обработки, определяют поглощение аналитического вещества.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Для дисперсионных инструментов, глушители эталонного луча используются для переменного очевидного нулевого поглощения для образцов с высокой поглощаемостью. Для оптических нулевых инструментов, изменение положения глушителя потребует настраивания увеличения максимальной чувствительности.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Наиболее компьютеризированные инструменты имеют программные обеспечения для количественного анализа, дающие пошаговую помощь и в калибровке и в анализе. Общая процедура, тем не менее, изложена в А.13.1 – А 13.4.4

Библиография

- (1) Ингл Дж.Д и Крауч С.П., Спектрохимический анализ. Презентис Холл. Энглвуд Клифс. N.J.1988
- (2) Рамсей, Д.А. Журнал американского химического общества, Т.74, 1952, стр 72.
- (3) Андерсон, Р.Дж. и Гриффитс, П.Р. Аналитическая химия, Т. 47, 1975, стр 2339.
- (4) Жу С, и Гриффитс П.Р., Прикладная спектроскопия, Т. 47, 1988, стр 1403-1409
- (5) Хайфтжи, Дж.М., Дехонигс, Д., Хиршвельд Т, Прикладная спектроскопия, т. 39, №2, стр 253.
- (6) Бауман Р.П. Спектроскопия поглощения, Дж.Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1962.
- (7) Потс, У.Дж Химическая инфракрасная спектроскопия: Т. 1, Методы, Дж.Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1963.
- (8) Конли, Р.Т. Инфракрасная спектроскопия, 2-е издание, Алин и Бейкон. Бостон, 1972.
- (9) Крэмер, Р. Хемометрические методы для количественного анализа. Марсель Декер, Нью Йорк, 1998.
- (10) Бииби, К.Р. Пель Р. Дж. Сишёлц М.Б.. Хемометрия. Практическое руководство, Дж.Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1998.
- (11) Гриффитс, П.Р. и деХазет, Дж.А. Преобразовательная инфракрасная спектроскопия Фурье. Дж.Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1986.
- (12) Смит А.Л. Прикладная инфракрасная спектроскопия, Дж.Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1979.
- (13) Коул, К.С., Томас И, Пелерин Е, Даноулин М.М., и Пароли Р.М. Прикладная спектроскопия, Т.50, №6, 1996, стр 774-780
- (14) Скоог Д.А. и Вест Д.М. Принципы инструментального анализа, 2-е издание, Сондерс, Филадельфия, 1980.
- (15) Ротман Л.Д., Крауч С.Р. и Ингл Дж.Д. Аналитическая химия, Т. 47, 1975.
- (16) Исследование инфракрасного применения, № 10, Корп. Перкин. Эльмер.
- (17) Фераро Дж.Р и Басил Л.Д. Преобразовательная инфракрасная спектроскопия Фурье. Т.2, Академическая Пресса, Нью-Йорк, Глава 2, 1979.
- (18) Хеникер Дж.С., Инфракрасная спектроскопия и промышленные полимеры, Академическая Пресса, 1967.
- (19) Брендрап, Дж. И Иммергут Е.Х.Справочник полимеров, 2-е издание, Дж.Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1975, стр III-51.
- (20) Манн С.К., Голениевский Дж.Р. и Сисманмдмс С.А.. Прикладная спектроскопия, Т. 36, 1982, стр 223.
- (21) Малиновский Е.Р. и Хауэри Д.Г. Анализ фактора в химии. Дж.Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1980.
- (22) Сейслер Х.В. и Холланд – Мориц. К. Инфракрасная и Рамановская спектроскопия полимеров. Т.4, Марсель Декер, Нью-Йорк, 1980, стр 116.
- (23) Атлас по инфракрасному спектру для лакокрасочной промышленности, Общественная Федерация лакокрасочной технологии, Филадельфия, 1980, с. 17.
- (24) Мейер С.Л.. Анализ данных для Общества инженеров, John Wiley and Sons, Нью-Йорк 1975.
- (25) Фишер Р.А.. Разработка экспериментов, Хафнер, Нью-Йорк, 1971.
- (26) Селби С.М., ред., Стандартные математические таблицы, 15 издание, Chemical rubber Co., Клеванд, 1967.
- (27) Фишер Р.А. и Ятес Ф., Статистические таблицы, Хафнер, Дариен, СТ, 1970.

СТ РК АСТМ Е 168-2011

- (28) Хааланд Д.М. и Истерлинг Р.Г., Прикладная спектроскопия, том 34, 1980, с. 539.
- (29) Хааланд Д.М. и Истерлинг Р.Г., Прикладная спектроскопия, том 36, 1982, с. 665.
- (30) Хааланд Д.М., Истерлинг Р.Г. и Волика Д.А., Прикладная спектроскопия, том 39, 1985, с. 73.
- (31) Киснер Х.Дж., Браун С.У., Каварнос Г.Дж., Аналитическая химия, том 54, 1982, с. 1479.
- (32) Тайсон Л.Л., Линг И.С. и Манн С.К., Прикладная спектроскопия, том 38, 1984 г., с. 663.
- (33) Тайсон Л.Л., Виккерс Т.Дж. и Манн С.К., Прикладная спектроскопия, том 38, 1984 г., с. 697.
- (34) Антун М.К., Кеониг Дж.Х. и Коениг Дж.Л., Прикладная спектроскопия, том 31, 1977, с. 518.
- (35) Браун С.У., Линч П.Ф., Обремски Р.Дж. и Лавери Д.С., Аналитическая химия, том 54, 1982, с. 1472.
- (36) Марк Х. и Воркман Дж., Статиска в спектроскопии, Academic Press, Бостон, 1991.

Приложение Д.А
(информационное)

**Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным
международным стандартам (международным документам)**

**Таблица Д.А - Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным
международным стандартам (международным документам)**

Обозначение и наименование международного стандарта, международного документа	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ASTM E 334-01(2007)* Standard Practice for General Techniques of Infrared Microanalysis (Процедуры для общих методов ИК микроанализа)	IDT	СТ РК АСТМ Е 334* Руководство по применению общей методики по инфракрасному микроанализу
ASTM E 932-89(2007)* Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Dispersive Infrared Spectrometers (Практика описания и измерения эффективности дисперсионных инфракрасных спектрометров)	IDT	СТ РК АСТМ Е 932* Спектрометры инфракрасные. Описание и определение эксплуатационных показателей
ASTM E 1252-98(2007)* Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis (Практика для общих методов получения инфракрасных спектров количественного анализа)	IDT	СТ РК АСТМ Е 1252* Спектрометрия инфракрасная. Метод получения инфракрасных спектров для качественного анализа
*Подлежит публикации		

УДК 664.1.543.573:006.354

МКС 71.040.50

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия; молекулярная спектроскопия; количественный анализ.
