

УДК 544.173, 519.6

DOI: 10.17212/2782-2001-2026-1-85-96

## Эффект отставания сигнала ионного тока при капиллярном соединении прибора термического анализа с масс-спектрометром<sup>\*</sup>

М.А. КОЗЛОВА<sup>а</sup>, А.Н. КОЗЛОВ<sup>б</sup>, М.В. ПЕНЗИК<sup>с</sup>

664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 130, Институт систем энергетики  
им. Л.А. Мелентьева Сибирского отделения Российской академии наук

<sup>а</sup> kma95@isem.irk.ru <sup>б</sup> kozlov@isem.irk.ru <sup>с</sup> penzik@isem.irk.ru

Метод синхронного термического анализа, сочетающий в себе термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию, широко используется для изучения различных процессов и свойств материалов. Этот метод основан на одновременной регистрации изменений характеристик образца при нагревании. Для анализа выделяющихся газов чаще всего используют масс-спектрометрию, что существенно расширяет возможности этого метода. В данной работе в экспериментах по термическому разложению гидрокарбоната натрия был выявлен эффект отставания сигналов масс-спектрометра для массовых чисел 18 (вода) и 44 (углекислый газ) от сигнала потери массы образца. Этот эффект, предположительно, связан с тем, что необходимо некоторое время для прохождения газообразных продуктов через капилляр до их поступления в источник ионов масс-спектрометра. Несмотря на то что такое запаздывание является незначительным относительно всего времени эксперимента, существуют работы по учету этого эффекта. В настоящей работе на основе серии измерений термического разложения образцов гидрокарбоната натрия было рассчитано время запаздывания. Среднее время отставания сигнала ионного тока воды составило 21,68 с, углекислого газа – 8,64 с. Эти результаты согласуются со значениями скоростей, характерными для движения газов в капиллярных колонках. Также было выяснено, что значение запаздывания сигнала не зависит от начальной массы образца. Результаты этой работы можно дополнить существующие программные комплексы обработки экспериментальных данных, полученных с помощью такой системы.

**Ключевые слова:** масс-спектры, система ТА-МС, термический анализ, термическое разложение, капиллярное соединение, запаздывание сигнала, сопоставление сигналов, численный метод, гидрокарбонат натрия, анализ данных, разработка алгоритмов

---

<sup>\*</sup> Статья получена 03 октября 2025 г.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания (№ FWEU-2026-0010) программы фундаментальных исследований РФ на 2021-2030 гг. с использованием ресурсов ЦКП "Высокотемпературный контур".

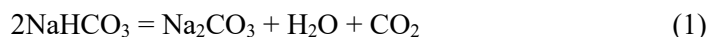
## ВВЕДЕНИЕ

Сочетание методов термического анализа и масс-спектрометрии (ТА-МС) широко используется при исследовании газовой фазы, образующейся в результате термического воздействия на различные вещества и материалы, такие как биомасса [1, 2], осадки сточных вод [3], каучуки [4], пластмассы [5], тонкие пленки [6], а также их адсорбционных свойств [7]. Применение такой системы предоставляет возможность одновременной регистрации потери массы вещества и продуктов, образующихся при нагревании исследуемого вещества. Часто в сочетании с методом ТА-МС применяют дополнительные спектроскопические методы [8–10]. Анализ кривых, полученных на приборе термического анализа, позволяет определить температуры фазовых переходов, тепловые эффекты и кинетические параметры процессов, протекающих при нагревании. Масс-спектрометрические данные используются для идентификации состава выделяющихся газов и определения механизмов термического разложения.

Во многих термических реакциях происходит выделение воды и углекислого газа [11–14]. Для системы ТА-МС при исследовании термического разложения гидрокарбоната натрия было обнаружено временное запаздывание сигналов ионных токов  $I_{m/z=18}$  (вода) и  $I_{m/z=44}$  (углекислый газ) относительно сигнала скорости потери массы образцом.

Такое запаздывание может быть обусловлено временем, необходимым для преодоления капилляра газообразными продуктами до попадания в источник ионов масс-спектрометра. Такое запаздывание не критично, если для полуколичественного анализа ограничиться площадью пика кривой масс-спектра, как это делается во многих работах, например [13, 15, 16]. Однако в некоторых случаях это запаздывание может привести к некорректному определению последовательности стадий, что, в свою очередь, может привести к неточному определению кинетических коэффициентов. Например, в работе [17] для поиска калибровочных коэффициентов решается задача квадратичного программирования, и это решение может оказаться чувствительным к сравнительно небольшому смещению исходных данных относительно друг друга. В работе [18] упомянут данный эффект, зависящий от термодинамических свойств каждого продукта термического разложения, и предложен алгоритм, основанный на методе наименьших квадратов, с учетом запаздывания сигналов ионного тока по отношению к сигналу потери массы. Однако алгоритм, представленный в указанной работе, не дает возможности получить явные значения запаздывания сигнала. В настоящей работе разработана методика, которая также основана на методе наименьших квадратов, но, в отличие от работы [18], позволяет количественно оценить время запаздывания сигналов ионного тока.

Методика была применена к процессу разложения гидрокарбоната натрия в качестве модельного соединения, так как при его разложении



происходит одновременное выделение углекислого газа и воды, что позволяет выявить эффект отставания сигнала ионного тока воды ( $m/z = 18$ ) и углекислого газа ( $m/z = 44$ ) от термогравиметрического сигнала (ТГ-сигнала).

## 1. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Исследования выполнены с использованием прибора синхронного термического анализа STA449F1, соединенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS403С. На рис. 1 представлена схема установки ТА-МС.

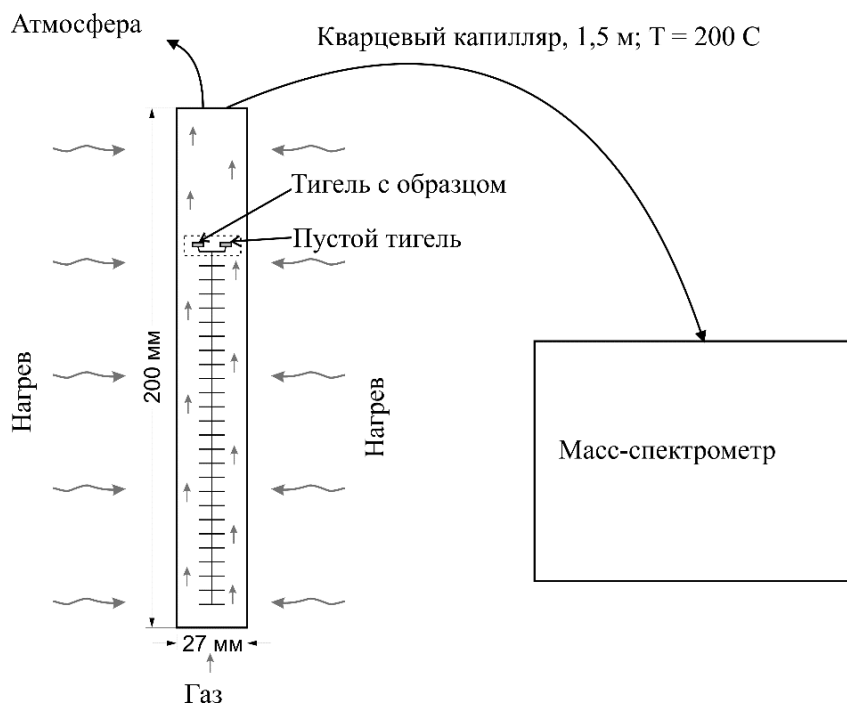


Рис. 1. Схема установки ТА-МС с капиллярным соединением

Fig. 1. Scheme of the TA-MS installation with a capillary connection

В камере термического анализа расположено два тигля: один содержит образец, а другой является эталоном (чаще всего пустым тиглем). Стенки камеры нагреваются равномерно с заданной скоростью. Высота камеры 200 мм, диаметр 27 мм. Тигли обдуваются снизу смесью «воздух – аргон» с заданной скоростью. Держатель с тиглями установлен на весовой платформе для постоянного измерения потери массы образцом во время измерения. Часть образующихся в ходе термического анализа газообразных продуктов попадает в масс-спектрометр через обогреваемый кварцевый капилляр (температура капилляра 200 °С), другая часть уходит в атмосферу. Внутренний диаметр капилляра составляет 70 мкм, длина капилляра 1,5 м. Под действием электронной ионизации анализируемые соединения ионизируются и далее в масс-анализаторе полученные ионы разделяются по соотношению массы иона к его заряду ( $m/z$ ).

В работе были использованы стандартные корундовые тигли диаметром 5 мм и высотой 4 мм. Проведено три параллельных измерения для образцов гидрокарбоната натрия массой  $20 \pm 0,14$  мг,  $50 \pm 0,68$  мг и  $100 \pm 0,49$  мг при скорости нагрева  $10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Выбранные диапазоны навесок позволяют получить представления о влиянии массы образца на значение времени отставания.

На рис. 2, *а* представлен пример исходных данных образца массой 100,5 мг: ТГ-сигнал потери массы образцом и сигналы ионных токов на массовых числах  $m/z = 18$  и  $m/z = 44$ . На рис. 2, *б* представлен перерасчет исходных данных в моли для сопоставления с уравнением реакции (1).

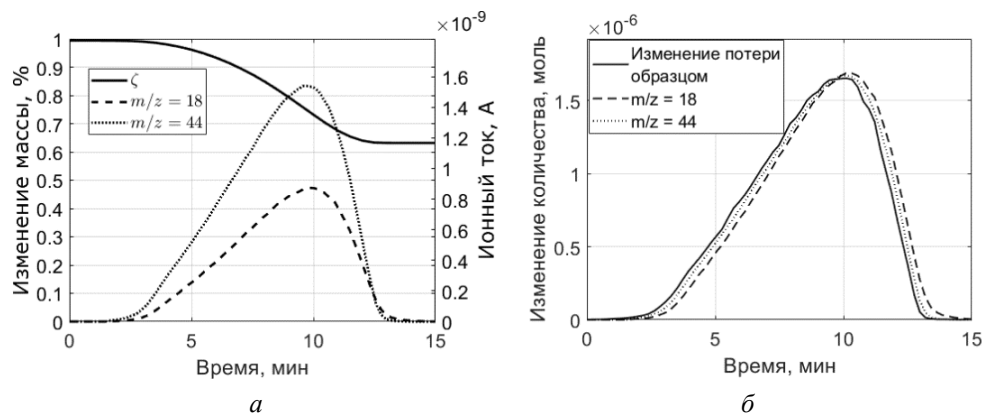


Рис. 2. Исходные данные для образца массой 100,5 мг:

*а* – ТГ-сигнал  $\xi$  и сигналы ионных токов воды ( $m/z = 18$ ) и углекислого газа ( $m/z = 44$ ); *б* – скорость потери количества образцом, рассчитанное по ТГ-сигналу, и изменение количества газообразных продуктов, регистрируемое масс-спектрометром

Fig. 2. Initial data of a sample, mass 100,5 mg:

*a* is TG-signal  $\xi$  and ion current signals of water ( $m/z = 18$ ) and carbon dioxide ( $m/z = 44$ ); *b* is change in the loss of quantity of the sample calculated from the TG signal and change in the quantities of gaseous products recorded by the mass spectrometer

Теоретически кривые скорости потери количества вещества и кривые количества веществ, поступивших в масс-спектрометр, должны совпадать. Однако на рис. 2, *б* видно отставание ионного тока газообразных продуктов после расчета количества выделенных веществ.

## 2. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЗАДЕРЖКИ ПО ВРЕМЕНИ

Для оценки задержки по времени была предложена следующая методика. Так как отставание по времени в данном случае значительно меньше времени разложения, была сделана аппроксимация значений потери количества образцом  $n_j^{\text{потеря}}$  скоростью образования газообразных продуктов  $n_j^{\text{газ}}$  методом наименьших квадратов:

$$F = \sum_{j=1}^N \left[ n_j^{\text{потеря}} - n_j^{\text{газ}} \right]^2 \Rightarrow \min, \quad (2)$$

где  $N$  – число точек;  $n_j^{\text{потеря}}$  – скорость потери количества образцом, моль  $\cdot$  с $^{-1}$ ;  $n_j^{\text{газ}}$  – скорость образования газообразного продукта, моль  $\cdot$  с $^{-1}$ .

При этом

$$n_j^{\text{газ}} = n_j^z + \sum_{i=1}^p \Delta t^i x_{ij}, \quad (3)$$

где  $x_{ij} = n_j^{(i)} / i!$ ,  $n_j^{(i)}$  –  $i$ -я производная от скорости потери газообразного продукта в  $j$ -й момент времени;  $z$  – рассматриваемое отношение  $m/z$ ;  $\Delta t$  – время отставания ионного тока, с. Потеря количества гидрокарбонатом натрия  $n_j^{\text{потеря}}$  и ТГ-сигнал  $\zeta$  связаны соотношением

$$n_j^{\text{потеря}} = \frac{-m_0^{\text{образец}} \zeta'_j}{M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}_2}}, \quad (4)$$

где  $m_0^{\text{образец}}$  – начальная масса образца, г;  $\zeta'_j$  – численная производная ТГ-сигнала,  $\% \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $M_{\text{CO}_2}$  – молярная масса воды и углекислого газа соответственно,  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Минус в соотношении (4) означает потерю массы образца.

В случае термического разложения гидрокарбоната натрия сигнал с массовым числом  $m/z = 18$  связан только с водой, сигнал с массовым числом  $m/z = 44$  связан только с углекислым газом. Предположительно значения этих сигналов связаны с их количествами через соответствующие калибровочные коэффициенты по формуле (5) [4]:

$$n_j^z = k^z I_j^z, \quad z = 18; 44, \quad (5)$$

где  $n_j^z$  – количество газообразного продукта,  $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $k^z$  – калибровочный коэффициент;  $I_j^z$  – ионный ток масс-спектрометра, А.

Для  $N$  точек с учетом (3)–(5) при  $\partial F / \partial \Delta t_l = 0$  была получена следующая система уравнений:

$$l = 0: N + \sum_{i=1}^p \Delta t^i \sum_{j=1}^N x_{ij} = \sum_{j=1}^N y_j, \quad (6)$$

$$l > 0: \sum_{j=1}^N x_{lj} + \sum_{i=0}^p \Delta t^i \sum_{j=1}^N x_{lj} x_{ij} = \sum_{j=1}^N y_j x_{lj}, \quad (7)$$

где  $y_j = -m_0^{\text{образец}} \zeta'_j / (M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}_2})$ ;  $x_{kj} = k^z I_j^{z(i)} / i!$ .

Ввиду того, что время отставания в нашем случае очень мало по сравнению со всем временем разложения, можно ограничиться первыми двумя членами разложения (3). Преобразовывая выражения (6) и (7), получаем систему уравнений относительно  $(1, \Delta t)$ :

$$(1, \Delta t) \begin{pmatrix} N & \sum_{j=1}^N x_{1j} \\ \sum_{j=1}^N x_{1j} & \sum_{j=1}^N x_{1j}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^N y_j \\ \sum_{j=1}^N y_j x_{1j} \end{pmatrix}^T. \quad (8)$$

Система уравнений (8) была использована в настоящей работе для нахождения времени отставания сигнала ионного тока.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Полученные значения  $m_j$  и  $I_j$  обработали по представленному выше алгоритму и рассчитали время отставания сигналов ионного тока. Данные образцов и рассчитанное время отставания представлены в таблице.

**Исходные данные образцов и рассчитанное время отставания**  
**Sample raw data and calculated lag time**

№ п/п	Масса, мг	Время отставания, с	
		$m/z = 18$ (H <sub>2</sub> O)	$m/z = 44$ (CO <sub>2</sub> )
1	19,68	21,97	8,05
2	19,86	23,82	9,75
3	19,96	21,68	7,98
4	49,20	23,52	10,28
5	49,95	20,77	7,65
6	50,55	20,80	7,80
7	99,65	21,39	9,54
8	100,50	22,56	10,45
9	100,51	18,66	6,36

На рис. 3 показаны результаты расчета времени запаздывания сигнала ионных токов относительно термогравиметрического сигнала.

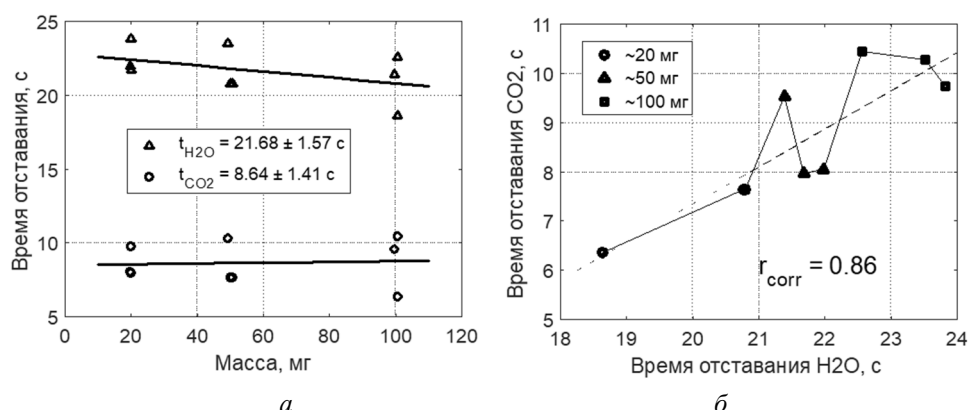


Рис. 3. Полученные результаты:

*a* – зависимость времени отставания от массы образца; *b* – зависимость между временем отставания сигналов воды и углекислого газа

Fig. 3. Results obtained:

*a* is dependence of the lag time on the sample mass; *b* is relationship between the lag times of water and carbon dioxide signals

Среднее время отставания сигнала ионного тока воды ( $m/z = 18$ ) составило  $\Delta t = 21,68 \pm 1,57$  с, углекислого газа ( $m/z = 44$ ) –  $\Delta t = 8,64 \pm 1,40$  с, и эти значения положительно коррелируют между собой. Для того чтобы исключить влияние сушки образца на результат вычислений, был выбран диапазон времени, который соответствовал температуре разложения гидрокарбоната натрия – выше  $330$  °С.

Из рис. 3, *b* видна зависимость между временем отставания сигнала воды и углекислого газа, коэффициент корреляции составляет  $0,86$ , при этом можно сгруппировать образцы с примерно одинаковой массой: образцам с наименьшей массой (около  $20$  мг) соответствует наименьшее время запаздывания сигналов. Образцам с массой около  $100$  мг соответствует наибольшее время запаздывания. Однако на рис. 3, *a* такой корреляции не наблюдается ( $-0,43$  и  $0,06$  для воды и углекислого газа соответственно), из чего можно сделать вывод, что масса не оказывает сильного влияния на значение времени запаздывания сигнала ионного тока.

При скорости нагрева  $10$  К·мин<sup>-1</sup> время запаздывания практически не зависит от массы исходного образца. С учетом длины капилляра  $1,5$  м средняя скорость движения паров воды и углекислого газа составляет  $6,95 \pm 0,53$  см·с<sup>-1</sup> и  $17,8 \pm 3,04$  см·с<sup>-1</sup> соответственно. Эти значения скоростей характерны для движения газов в капиллярных колонках, в частности в хроматографических системах [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выявлен эффект запаздывания сигнала масс-спектрометра относительно сигнала потери массы образцом, что также упоминается в немногих работах. На основе метода наименьших квадратов была

проведена численная оценка этого эффекта по данным термического разложения гидрокарбоната натрия, полученным в системе ТА-МС.

Рассчитанное в работе время отставания сигналов ионных токов воды ( $21,68 \pm 1,57$  с) и углекислого газа ( $8,64 \pm 1,40$  с) мало по сравнению с временем полного разложения гидрокарбоната натрия. Такие задержки имеют принципиальное значение в условиях быстрых термических процессов, когда запаздывание сигнала становится сопоставимым со всей продолжительностью реакции или критически важно учитывать последовательность этапов термического разложения.

Также было выявлено, что начальная масса образца не оказывает существенного влияния на значение запаздывания сигнала. Это позволяет утверждать, что динамика формирования газовых компонентов определяется преимущественно химическими процессами, происходящими внутри материала, а не массой исходного вещества.

На время отставания могут повлиять природа образца, скорость нагрева, условия проведения эксперимента. Для исследования зависимости запаздывания сигнала на определенных отношениях  $m/z$  от указанных факторов необходимы дополнительные исследования для последующего внедрения написанных на основе этих исследований алгоритмов в существующие программные комплексы обработки экспериментальных данных. Эти алгоритмы должны учитывать комплекс взаимосвязанных факторов, влияющих на динамику регистрируемых сигналов, обеспечивая таким образом адекватную коррекцию временных сдвигов и повышение точности оценки кинетических характеристик исследуемых процессов.

Полученные результаты могут повысить точность получаемых данных с помощью метода ТА-МС, которые могут найти практическое применение при разработке новых и усовершенствовании существующих математических моделей, описывающих кинетику процессов при термическом разложении различных материалов, в частности традиционных и перспективных видов топлив. Данное направление исследований является актуальным в рамках существующей мировой энергетической повестки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of rice straw / S. Paniagua, M. Otero, R.N. Coimbra, C. Escapa, A.I. García, L.F. Calvo // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – Vol. 121 (2). – P. 603–611. – DOI: 10.1007/s10973-015-4632-y.
2. Мамлеева Н.А., Шумянцева А.В., Лукин В.В. Термический анализ озонированной древесины сосны // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94, № 3. – С. 404–410. – DOI: 10.31857/S0044453720030218.
3. Nowicki L., Ledakowicz S. Comprehensive characterization of thermal decomposition of sewage sludge by TG–MS // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 110. – P. 220–228. – DOI: 10.1016/j.jaap.2014.09.004.
4. TG–MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC) / A. Pappa, K. Mikedi, A. Agapiou, S. Karma, G.C. Pallis, M. Statheropoulos, M. Burke // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2011. – Vol. 92 (1). – P. 106–110. – DOI: 10.1016/j.jaap.2011.05.003.
5. TG–MS study of the thermo-oxidative behavior of plastic automobile shredder residues / Q. Guo, X. Zhang, C. Li, X. Liu, J. Li // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – Vol. 209–210. – P. 443–448. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.051.

6. Thermal kinetic analysis of InN by TG–MS combined with PulseTA / H.-M. Yu, Q.-H. Zhang, L.-J. Qi, C.-W. Lu, T.-G. Xi, L. Luo // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 451 (1–2). – P. 10–15. – DOI: 10.1016/j.tca.2006.07.014.

7. *Jänchen J., Feist M., Möhlmann D.T.F.* Adsorption and thermoanalytical studies on the CI chondrite Orgueil as case of early preplanetary matter // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 614. – P. 177–184. – DOI: 10.1016/j.tca.2015.06.025.

8. Thermoanalytical studies on ureasil-type gels filled with electrolytes containing 1-methyl-3-propylimidazolium iodide for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by TG and coupled methods of evolved gas analysis / V. Nagygyörgy, E. Stathatos, G. Pokol, J. Madarász // *Thermochimica Acta*. – 2017. – Vol. 651. – P. 11–21. – DOI: 10.1016/j.tca.2017.02.009.

9. *Tönsuaadu K., Bogdanoviciene I., Traksmas R.* Purity test of precipitated apatites by TG/DTA/EGA–MS // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol. 125 (2). – P. 919–925. – DOI: 10.1007/s10973-016-5447-1.

10. Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистых летучих неорганических гидридов / А.Ю. Созин, В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, А.И. Скосырев, Г.В. Пушкарев // *Журнал аналитической химии*. – 2021. – Т. 76, № 5. – С. 387–398. – DOI: 10.31857/S0044450221030129.

11. TSA-MS characterization and kinetic study of the pyrolysis process of various types of biomass based on the Gaussian multi-peak fitting and peak-to-peak approaches / B. Janković, N. Manić, D. Stojiljković, V. Jovanović // *Fuel*. – 2018. – Vol. 234. – P. 447–463. – DOI: 10.1016/j.fuel.2018.07.051.

12. Comparative study on the pyrolysis behaviors of corn stalk and pine sawdust using TG-MS / Y. Zhao, M. Din, Y. Dou, X. Fang, Y. Wang, X. Wei // *Transactions of Tianjin University*. – 2014. – Vol. 20 (2). – P. 91–96. – DOI: 10.1007/s12209-014-2233-7.

13. Ageing and thermal stability studies on quasi-solid composite electrolytes for Grätzel-type solar cells: Part 1. Application of thermogravimetry and coupled methods of evolved gas analysis (TG/DTA–MS and TG–FTIR) / J. Madarász, V. Nagygyörgy, E. Stathatos, G. Pokol // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – Vol. 113 (3). – P. 1055–1062. – DOI: 10.1007/s10973-012-2904-3.

14. *Donskoy I.G., Kozlov A.N.* Thermogravimetric study of the kinetics of the reaction  $C + CO_2$  under pore-diffusion control // *Energies*. – 2021. – Vol. 14 (7). – P. 1886. – DOI: 10.3390/en14071886.

15. Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate: New insights by a combined thermal and kinetic analysis / M.J.G. Fait, E. Moukhina, M. Feist, H.-J. Lunk // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 637. – P. 38–50. – DOI: 10.1016/j.tca.2016.05.009.

16. *Hotová G., Slovák V.* Quantitative TG-MS analysis of evolved gases during the thermal decomposition of carbon containing solids // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 632. – P. 23–28. – DOI: 10.1016/j.tca.2016.03.012.

17. *Kozlova M.A., Penzik M.V., Shamansky V.A.* Algorithm for the interpretation of mass spectra in the study of thermochemical conversion of lignocellulosic raw materials using complex combined thermal analysis // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – Vol. 114. – P. 06010. – DOI: 10.1051/e3sconf/201911406010.

18. *Zerega Y., Tortet L., Wernert V.* New method for quantitative thermal gravimetric analysis per compound – model and numerical processing of TG and MS data // *Thermochimica Acta*. – 2025. – Vol. 753. – P. 180127. – DOI: 10.1016/j.tca.2025.180127.

19. *Dettmer-Wilde K., Engewald W.* Practical gas chromatography: A comprehensive reference. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. – 902 p. – ISBN 978-3-642-54640-2.

*Козлова Мария Александровна*, младший научный сотрудник лаборатории термодинамики № 72 Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева Сибирского отделения Российской академии наук. Основное направление научных исследований – математическое моделирование, численные методы, термодинамика. Имеет 12 печатных работ. E-mail: kma95@isem.irk.ru

*Козлов Александр Николаевич*, кандидат технических наук, заведующий лабораторией термодинамики № 72 Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева Сибирского отделения Российской академии наук. Основное направление научных исследований – сжигание гетерогенных твердых топлив, разработка инженерных методов расчета процесса газификации. Имеет более 70 печатных работ. E-mail: kozlov@isem.irk.ru

*Пензик Максим Владиславович*, старший научный сотрудник лаборатории термодинамики № 72 Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева Сибирского отделения Российской академии наук. Основное направление научных исследований – газификация, химия твердых топлив, физические методы анализа, возобновляемые источники энергии. Имеет более 50 печатных работ. E-mail: penzik@isem.irk.ru

*Kozlova Maria A.*, junior researcher in the laboratory Thermodynamics No. 72, the Melentiev Energy Systems Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. Her research interests are currently focused on mathematical modeling, numerical methods and thermodynamics. She has 12 publications. E-mail: kma95@isem.irk.ru

*Kozlov Alexander N.*, PhD (Eng.), Head of the laboratory Thermodynamics "No. 72, Melentiev Energy Systems Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. His research interests are currently focused on the combustion of heterogeneous solid fuels, development of engineering methods for calculating the gasification process. He has more than 70 publications. E-mail: kozlov@isem.irk.ru

*Penzik Maxim V.*, researcher at the laboratory Thermodynamics No. 72, Melentiev Energy Systems Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. His research interests are currently focused on gasification, solid fuel chemistry, physical methods of analysis, renewable energy sources. He has more than 50 publications. E-mail: penzik@isem.irk.ru

DOI: 10.17212/2782-2001-2026-1-85-96

### ***Effect of ion current signal lag in capillary connection of thermal analysis instrument to mass spectrometer\****

M.A. KOZLOVA<sup>a</sup>, A.N. KOZLOV<sup>b</sup>, M.V. PENZIK<sup>c</sup>

*Melentiev Energy Systems Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 130 Lermontova Street, Irkutsk, 664033, Russian Federation*

<sup>a</sup> kma95@isem.irk.ru <sup>b</sup> kozlov@isem.irk.ru <sup>c</sup> penzik@isem.irk.ru

#### **Abstract**

The method of synchronous thermal analysis, combining thermogravimetry and differential scanning calorimetry, is widely used to study various processes and properties of materials. This method is based on the simultaneous recording of changes in sample characteristics upon heating. Mass spectrometry is most often used to analyze the evolved gases, which significantly expands the capabilities of this method. In this study a lag in the mass spectrometer signals for mass numbers 18 (water) and 44 (carbon dioxide) from the sample mass loss signal was detected in experiments on the thermal decomposition of sodium bicarbonate. This effect is presumably due to the time required for gaseous products to pass through the capillary before entering the ion source of the mass spectrometer. Although this lag is insignificant relative to the overall experimental time, some studies have taken this effect into account. In this study, this lag time was calculated based on a series of measurements of the thermal decomposition of sodium bicarbonate samples. The average ion current signal lag time for water was 21.68 s, while for carbon dioxide it was 8.64 s. These results are consistent with the velocity values typical of gas movement in capillary columns. It was also found that the signal lag time is independent of the initial sample mass. The results of this study can be used to supplement existing software packages for processing experimental data obtained using the system.

**Keywords:** mass spectra, TA-MS system, thermal analysis, thermal decomposition, capillary junction, signal delay, signal comparison, numerical method, sodium bicarbonate, data analysis, algorithm development

\* Received 03 October 2025.

The research was carried out in MESI SB RAS under State Assignment Project (no. FWEU-2026-0010) of the Fundamental Research Program of Russian Federation 2021-2030 using the resources of the High-Temperature Circuit Multi-Access Research Center.

## REFERENCES

1. Paniagua S., Otero M., Coimbra R.N., Escapa C., García A.I., Calvo L.F. Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of rice straw. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, vol. 121 (2), pp. 603–611. DOI: 10.1007/s10973-015-4632-y.
2. Mamleeva N.A., Shumyantsev A.V., Lunin V.V. Termicheskiy analiz ozonirovannoi drevesiny sosny [Thermal analysis of ozonized pinewood]. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol. 94, no. 3, pp. 404–410. DOI: 10.31857/S0044453720030218. (In Russian).
3. Nowicki L., Ledakowicz S. Comprehensive characterization of thermal decomposition of sewage sludge by TG–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 110, pp. 220–228. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.09.004.
4. Pappa A., Mikedi K., Agapiou A., Karma S., Pallis G.C., Statheropoulos M., Burke M. TG–MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, vol. 92 (1), pp. 106–110. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.05.003.
5. Guo Q., Zhang X., Li C., Liu X., Li J. TG–MS study of the thermo-oxidative behavior of plastic automobile shredder residues. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 209–210, pp. 443–448. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.051.
6. Yu H.-M., Zhang Q.-H., Qi L.-J., Lu C.-W., Xi T.-G., Luo L. Thermal kinetic analysis of InN by TG–MS combined with PulseTA. *Thermochimica Acta*, 2006, vol. 451 (1–2), pp. 10–15. DOI: 10.1016/j.tca.2006.07.014.
7. Jänchen J., Feist M., Möhlmann D.T.F. Adsorption and thermoanalytical studies on the CI chondrite Orgueil as case of early preplanetary matter. *Thermochimica Acta*, 2015, vol. 614, pp. 177–184. DOI: 10.1016/j.tca.2015.06.025.
8. Nagygyörgy V., Stathatos E., Pokol G., Madarász J. Thermoanalytical studies on ureasil-type gels filled with electrolytes containing 1-methyl-3-propylimidazolium iodide for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by TG and coupled methods of evolved gas analysis. *Thermochimica Acta*, 2017, vol. 651, pp. 11–21. DOI: 10.1016/j.tca.2017.02.009.
9. Tönsuaadu K., Bogdanoviciene I., Traksmas R. Purity test of precipitated apatites by TG/DTA/EGA–MS. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, vol. 125 (2), pp. 919–925. DOI: 10.1007/s10973-016-5447-1.
10. Sozin A.Y., Chernova O.Y., Sorochkina T.G., Krylov V.A., Kotkov A.P., Grishnova N.D., Skosyrev A.I., Pushkarev G.V. Khromato-mass-spektricheskiy analiz vysokochistyykh letuchikh neorganicheskikh gidridov [Gas chromatography–mass spectrometry analysis of high-purity volatile inorganic hydrides]. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 2021, vol. 76, no. 5, pp. 387–398. DOI: 10.31857/S0044450221030129. (In Russian).
11. Janković B., Manić N., Stojiljković D., Jovanović V. TSA-MS characterization and kinetic study of the pyrolysis process of various types of biomass based on the Gaussian multi-peak fitting and peak-to-peak approaches. *Fuel*, 2018, vol. 234, pp. 447–463. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.07.051.
12. Zhao Y., Din M., Dou Y., Fang X., Wang Y., Wei X. Comparative study on the pyrolysis behaviors of corn stalk and pine sawdust using TG–MS. *Transactions of Tianjin University*, 2014, vol. 20 (2), pp. 91–96. DOI: 10.1007/s12209-014-2233-7.
13. Madarász J., Nagygyörgy V., Stathatos E., Pokol G. Ageing and thermal stability studies on quasi-solid composite electrolytes for Grätzel-type solar cells: Part 1. Application of thermogravimetry and coupled methods of evolved gas analysis (TG/DTA–MS and TG–FTIR). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 113 (3), pp. 1055–1062. DOI: 10.1007/s10973-012-2904-3.
14. Donskoy I.G., Kozlov A.N. Thermogravimetric study of the kinetics of the reaction C + CO<sub>2</sub> under pore-diffusion control. *Energies*, 2021, vol. 14 (7), p. 1886. DOI: 10.3390/en14071886.
15. Fait M.J.G., Moukhina E., Feist M., Lunk H.-J. Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate: New insights by a combined thermal and kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 2016, vol. 637, pp. 38–50. DOI: 10.1016/j.tca.2016.05.009.
16. Hotová G., Slovák V. Quantitative TG–MS analysis of evolved gases during the thermal decomposition of carbon containing solids. *Thermochimica Acta*, 2016, vol. 632, pp. 23–28. DOI: 10.1016/j.tca.2016.03.012.
17. Kozlova M.A., Penzik M.V., Shamansky V.A. Algorithm for the interpretation of mass spectra in the study of thermochemical conversion of lignocellulosic raw materials using complex combined thermal analysis. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 114, p. 06010. DOI: 10.1051/e3sconf/201911406010.

18. Zerega Y., Tortet L., Wernert V. New method for quantitative thermal gravimetric analysis per compound – model and numerical processing of TG and MS data. *Thermochimica Acta*, 2025, vol. 753, p. 180127. DOI: 10.1016/j.tca.2025.180127.

19. Dettmer-Wilde K., Engewald W. *Practical gas chromatography: A comprehensive reference*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2014. 902 p. ISBN 978-3-642-54640-2.

Для цитирования:

Козлова М.А., Козлов А.Н., Пензик М.В. Эффект отставания сигнала ионного тока при капиллярном соединении прибора термического анализа с масс-спектрометром // Системы анализа и обработки данных. – 2026. – № 1 (101). – С. 85–96. – DOI: 10.17212/2782-2001-2026-1-85-96.

For citation:

Kozlova M.A., Kozlov A.N., Penzik M.V. Effekt otstavaniya signala ionnogo toka pri kapillyarnom soedinenii pribora termicheskogo analiza s mass-spektrometrom [Effect of ion current signal lag in capillary connection of thermal analysis instrument to mass spectrometer]. *Sistemy analiza i obrabotki dannykh = Analysis and Data Processing Systems*, 2026, no. 1 (101), pp. 85–96. DOI: 10.17212/2782-2001-2026-1-85-96.