ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57939— 2017

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Инфракрасная спектроскопия. Общие принципы

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 декабря 2017 г. № 1878-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Е334-01(2013) «Стандартная практика общих методов инфракрасного микроанализа» (ASTM E334-01(2013) «Standard practice for general techniques of infrared microanalysis», MOD) путем включения дополнительных положений, фраз, слов, ссылок, показателей, их значений и/или внесения изменений по отношению к тексту применяемого стандарта АСТМ, которые выделены курсивом.

Объяснения причин внесения технических отклонений, а также оригинальный текст модифицированных структурных элементов стандарта АСТМ приведены в дополнительном приложении ДА.

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

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного стандарта АСТМ Е334-01(2013) приведено в дополнительном приложении ДВ.

В настоящем стандарте исключены ссылки на стандарты АСТМ Е168, АСТМ Е573, АСТМ Е1642 и АСТМ Е2106, так как они носят справочный характер.

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

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2017

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Особенности анализа микрообразцов 2
5 Анализ полимерных композитов 3
6 Анализ других видов материалов 5
7 Особые виды анализа 6
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст модифицированных структурных элементов примененного стандарта АСТМ 17
Приложение ДБ (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ 18
Приложение ДВ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ 19
Приложение ДГ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ 20

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Инфракрасная спектроскопия. Общие принципы

Polymer composites. Infrared spectroscopy. General principles

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к анализу полимерных композитов методом инфракрасной спектроскопии. *Особое внимание уделено особенностям анализа микрообразцов.*

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

Более полные сведения по конкретным методам анализа приведены в ГОСТ Р 57941 и ГОСТ Р 57988.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 27176—86 Приборы спектральные оптические. Термины и определения

ГОСТ Р 57941—2017 Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ

ГОСТ Р 57988—2017 Композиты полимерные. Термогравиметрический анализ, совмещенный с анализом методом инфракрасной спектроскопии (ТГА/ИК)

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

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 27176, а также следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **световой конденсор** (beam condenser): Специализированное приспособление, предназначенное для анализа микрообразцов диаметром 2,0 мм или меньше.

Издание официальное

4 Особенности анализа микрообразцов

4.1 Общие положения

Методы спектроскопии, используемые для изучения микрообразцов, как правило, являются модификациями аналогичных макрометодов. Особой проблемой микроанализа является сильное воздействие загрязнителей. Например, незначительные примеси в растворителе могут стать основными компонентами осадка, остающегося после испарения растворителя. Вещества, извлекаемые из материалов для тонкослойной хроматографии, из бумаги, используемой в бумажной хроматографии, и других твердых адсорбентов, могут содержать примеси, требующие особенно внимательного отношения. К значительному загрязнению может приводить также неподвижная фаза для газовой хроматографии. При интерпретации результатов микроанализа необходимо учитывать эти факторы, а также другие источники загрязнения. Вероятность получения ошибочных результатов можно минимизировать, используя чистые реактивы, соблюдая осторожность при обращении с образцами, а также регулярно используя контрольные пробы при разделении и последующей регистрации спектров.

4.2 Использование компьютерной обработки

В компьютеризированных дисперсионных спектрометрах или инфракрасных спектрометрах с преобразованием Фурье для повышения наблюдаемого отношения сигнал-шум слабых полос и повышения чувствительности используют компьютерные процедуры многократного сканирования, усреднения сигнала, вычитания спектров и растяжки по ординате. Вычитание спектров используют также для устранения интерференционных полос из спектра образца, что позволяет понизить предел обнаружения.

4.3 Использование экранирующих диафрагм

Отверстие держателей образцов, применяемых при микроспектроскопии (без использования инфракрасного микроскопа), обычно меньше ширины луча образца. Из-за таких небольших размеров диафрагм необходимо принимать меры для получения спектров наилучшего качества, а применяемые методы будут зависеть от типа используемого спектрометра. Обычно существенно улучшить результаты удается при использовании приспособления для уменьшения диаметра светового пучка (см. 4.4).

При использовании двухлучевого дисперсионного спектрометра, не снабженного компьютером, луч сравнения также необходимо ограничивать до соответствующей диафрагмы. Это можно сделать с помощью непрозрачного листа из плотного материала с отверстием подходящего размера, а также специальных шторок или ослабителей. Ослабление луча сравнения влияет на характеристики измерительного прибора, поэтому для получения надежных спектров при менее высоких уровнях излучения необходима соответствующая регулировка параметров прибора (т. е. увеличение ширины щели или повышение усиления). Чувствительность можно повысить с помощью растяжки по ординате, доступной на большинстве спектрометров.

При использовании однолучевого спектрометра фоновый спектр необходимо регистрировать через диафрагму в держателе образца, размеры которой не превышают размеров образца. Обычно это можно сделать, используя пустой держатель образца.

На некоторых спектрометрах с преобразованием Фурье установка диафрагмы в держатель образца приводит к небольшому изменению наблюдаемых частотных положений полос в результате изменения оптического пути. Следовательно, положение диафрагмы должно быть одинаковым при получении спектров образца и сравнения, особенно при использовании компьютерного вычитания спектров.

При использовании инфракрасного микроскопа спектр сравнения обычно регистрируют через ту же диафрагму, которая использовалась для анализа образца. Размеры диафрагмы выбирают визуально, наблюдая анализируемую область образца. Регистрируют однолучевой спектр данной области образца, после чего регистрируют однолучевой спектр сравнения. Спектр пропускания или поглощения образца получают, используя программное обеспечение спектрометра для расчета отношения двух однолучевых спектров.

4.4 Использование светового конденсора

Больших потерь энергии вследствие ослабления луча можно избежать, используя приспособление для концентрирования светового пучка. Это приспособление используется для фокусировки пучка излучения на анализируемой области размером 2 мм или менее, позволяя исследовать микрообразцы

меньшего размера. В большинстве случаев достаточно светового конденсора, уменьшающего размеры светового пучка в 4 раза.

Тепло, производимое концентрированным пучком, может повредить некоторые образцы, особенно при использовании ряда дисперсионных приборов. При возникновении этой проблемы защиту образца можно обеспечить, установив тонкую пластинку из германия между источником света и образцом, либо охлаждая образец потоком воздуха.

5 Анализ *полимерных композитов*

5.1 Анализ полимерных композитов проводится так же, как и анализ любых других твердых веществ, однако имеет некоторые особенности. Полимерные композиты, как правило, являются неплавкими и нерастворимыми веществами, что сильно ограничивает возможные методы исследования. Структура полимерных композитов неоднородна, поэтому результаты анализа могут существенно зависеть от выбранного метода анализа и пробоподготовки, особенно при анализе микрообразцов. Наличие в составе полимерного композита армирующего наполнителя может потребовать увеличения времени измельчения образца. Из-за интенсивного поглощения графита и подобных ему материалов в ИК области анализ полимерных композитов, содержащих такие наполнители как углеродное волокно или технический углерод, требует повышенного внимания к выбору метода анализа и пробоподготовки.

Примечание — Методы, описанные в данном разделе, применимы для анализа любых твердых веществ.

5.2 Для регистрации качественных спектров микрообразцов твердых веществ необходимо вводить поправку на ослабление луча образца или использовать световой конденсор; для повышения чувствительности может потребоваться растяжка по ординате, многократное сканирование или усреднение сигнала.

Примечание — Для анализа микроколичеств твердых веществ существуют специальные приспособления, такие как микродержатели суспензий, таблеток и т. д. Некоторые из них предназначены для конкретных приборов, а другие являются универсальными.

5.3 Небольшое количество мелко измельченного порошка смешивают с суспендирующим агентом, например, вазелиновым маслом, и наносят на небольшую пластину для образца размерами 3×5×1 мм. Пластину устанавливают в держатель максимально близко к фокусу сужающегося пучка излучения или в модуль светового конденсора.

5.4 При анализе микрообразцов может использоваться метод взвесей в галогенидах щелочных металлов (прессования таблеток). Предпочтительно использовать галогенид щелочного металла, выдержанный в сушильном шкафу при температуре от 105 °С до 110 °С. Для получения спектров сравнения используют свежеприготовленные контрольные таблетки, чтобы контролировать возможное загрязнение.

Серийные пресс-формы для микротаблеток обычно позволяют получать диски диаметром 0,5 или 1,5 мм. Пресс-форму стандартного размера 13 мм можно использовать для получения микротаблеток, проделав небольшое отверстие в диске, например, из оловянной фольги, манильской бумаги, промокательной или фильтровальной бумаги толщиной около 0,1 мм. Оловянная фольга или бумага обычно служит в качестве держателя таблетки и может размещаться за отверстием держателя микротаблетки или на световом конденсоре. Допускается использование свинцовых микродисков.

Примечания

1 Отверстия для микротаблеток могут быть выполнены с использованием дыроколов для бумаги.

2 Для правильной работы некоторых дисперсионных спектрометров необходима апертура размером 1 на 4 мм и более. При использовании светового конденсора минимально допустимая апертура уменьшается до размера от 0,5 до 1 мм в диаметре. Спектрометры с преобразованием Фурье при необходимости позволяют получать спектры через апертуру диаметром 0,5 мм без использования светового конденсора.

Образец очень маленького размера можно сделать пригодным для перемещения путем перетирания с сухим порошком бромида калия (KBr). Необходимо использовать спектроскопически чистый KBr, а время перетирания должно быть минимально необходимым для равномерного распределения образца в таблетке. Этот способ также используют при анализе тонкого поверхностного слоя, снятого с твердого объекта.

Образец материала тонкого покрытия можно получить, обрабатывая поверхность наждачной бумагой на основе стекла или карбида кремния. Спектр образца на поверхности наждачной бумаги можно получить методом диффузного отражения, используя в качестве эталона чистый кусок соответствующей наждачной бумаги.

5.5 Анализ твердых веществ можно проводить, растворив их в растворителе (см. 6.2). Полученный раствор можно анализировать напрямую или использовать для перевода растворенного вещества в состояние, более пригодное для анализа, например, изготовив тонкую пленку или порошок из галогенида металла с нанесенным веществом для приготовления таблеток с KBr или анализа методом диффузного отражения. Для получения спектра сравнения необходимо использовать тот же растворитель и те же условия пробоподготовки.

Примечание — Перекристаллизация из раствора или расплава, а также прикладываемое к образцам давление может вызывать изменения в кристаллической структуре материала и привести к изменению наблюдаемого спектра.

5.6 Некоторые твердые вещества можно размягчить или расплавить, сжав между двумя небольшими нагреваемыми пластинами из KBr, а затем исследовать в съемном держателе. Сжатие образца может быть выполнено сначала между двумя листами алюминиевой фольги, чтобы приложить более высокое давление. Затем тонкую пленку отделяют от фольги и анализируют между солевыми окнами. Некоторые твердые образцы можно нарезать тонкими пластинками, которые затем устанавливают в держатель для микротаблеток для дальнейшего анализа.

5.7 Анализ небольших пластинок материала можно проводить, помещая их на солевую пластину и размещая диафрагму над образцом. При этом и солевая пластина, и диафрагма располагаются на пути одного луча. Для удерживания очень небольших образцов внутри точечной диафрагмы можно использовать статические силы. В обоих случаях установки образцов может наблюдаться рассеянное излучение, поскольку обычно образцы не закрывают диафрагму полностью. Более высокого качества спектральных данных можно добиться при использовании светового конденсора (см. 4.4) или ИК-микроскопа (см. 7.4).

5.8 Образцы можно помещать не на поверхность солевой пластины, а удерживать между двух тонких листов полимерного материала с низким поглощением инфракрасного излучения на изучаемых частотах. Для получения спектров в большей части средней ИК-области можно использовать фторопластовую ленту, в то время как для измерений в дальней ИК-области используют полиэтиленовую пленку. Оба материала устойчивы к действию многих коррозионных образцов.

5.9 Также небольшие образцы твердых материалов можно удерживать на пути луча, приклеив их к полупрозрачной клейкой ленте и установив диафрагму над образцом. В этом случае необходимо вносить поправку на спектр клейкой ленты, либо установив аналогичную диафрагму, закрытую клейкой лентой, на пути луча сравнения, либо методом компьютерного вычитания спектра клейкой ленты, полученного в условиях, аналогичных условиям получения спектра образца.

Чтобы избежать необходимости компьютерного вычитания спектра клейкой ленты, для установки микрообразцов возле диафрагмы можно использовать маленькие кусочки солевого окна. От использованного кристалла соли с помощью лезвия откалывают кусочки размером от 1 до 2 мм^2 и менее. С помощью зонда переносят несколько частиц клея с кусочка клейкой ленты (желательно старого) на противоположные края этой солевой покровной пластинки. Образец помещают над диафрагмой и накрывают солевой пластинкой. Солевую покровную пластинку придавливают к диафрагме так, чтобы она держалась на клею. Клей из использованного фрагмента ленты облегчит снятие покровной пластинки после завершения измерения.

5.10 При использовании метода НПВО с небольшим образцом оптимальные результаты можно получить, если образец размещается поперек элемента НПВО. В случае с образцами очень малых размеров предпочтительно размещать образец в точке входа луча, чтобы первое отражение находилось в месте расположения образца.

Для исследования микрообразцов методом НПВО могут использоваться специальные приспособления. Как правило, элемент НПВО в этих приспособлениях имеет диаметр от 1 до 3 мм, а эффективная область анализа составляет от 0,5 до 2,0 мм в диаметре, что позволяет проводить анализ меньших образцов, а в случае элемента из алмаза применять более высокое контактное давление.

При использовании приспособлений этого типа необходимо соблюдать особые меры предосторожности, поскольку их конструкция исключает возможность контроля угла падающего светового пучка, проникающего в поверхность кристалла НПВО, таким образом, на поверхность раздела образец-кри-

сталл направляется пучок света, содержащий лучи под различными углами. Полученные спектры нельзя напрямую сопоставлять со спектрами, полученными с помощью приспособления НПВО с регулируемым углом падения света или спектрами, полученными в режиме пропускания. Если активная область анализа (от 0,5 до 2,0 мм) не полностью соприкасается с образцом, т. е. образец меньше поверхности кристалла, рассеянный свет может приводить к искажению спектра. В обоих случаях стандартного алгоритма коррекции НПВО недостаточно для подавления этих эффектов, что может привести к ошибочным результатам.

5.11 В случае неподатливых твердых образцов для сжатия образца до необходимой толщины можно использовать ячейку высокого давления с алмазными наковальнями. Этот метод является предпочтительным при необходимости уменьшения толщины образцов, не поддающихся анализу с использованием более простых методов. Отверстие в ячейке имеет малые размеры, поэтому для получения спектров максимального качества необходимо использовать световой конденсор или ИК микроскоп. Однако алмаз интенсивно поглощает энергию в интервале волновых чисел от 1900 до 2300 $см^{-1}$, что делает это приспособление неподходящим для анализа образцов со значительным поглощением в этой области. При проведении анализа с использованием ячеек высокого давления необходимо учитывать возможность изменения морфологии и упорядоченности структуры при сдавливании образца.

5.12 К другим подходящим методам анализа полимерных композитов относятся микропиролиз (см. 7.1), пиролитическая газовая хроматография с ИК детектированием (см. 7.2.2) и анализ газов, выделяющихся из ТГ анализатора (см. 7.3).

6 Анализ других видов материалов

6.1 Анализ жидких образцов

Анализ жидких проб проводят с помощью жидкостных кювет, характеризующихся небольшим размером окон и объемами порядка нескольких микролитров. При этом используют специальные приспособления для уменьшения диаметра светового пучка. Объем разборных микрокювет, подходящих для жидкостей низкой летучести, составляет около 0,5 $мм^3$ при использовании прокладки толщиной 0,1 мм.

Микроскопические количества нелетучих жидкостей могут быть также проанализированы с помощью микроспектроскопии внутреннего отражения, в частности, методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Иногда наиболее удобным способом работы с микроскопическими количествами летучих жидкостей является заключение их в газовую кювету с высоким отношением длины к объему, в результате чего материал анализируется в газовой фазе.

6.2 Анализ растворов

6.2.1 В ряде случаев предпочтительна регистрация спектров жидкостей или твердых веществ в виде растворов. Подготовка растворов в микроскопических количествах требует особой аккуратности, кроме того, растворители обычно закрывают некоторые части спектра. Иногда их влияние можно устранить компьютерным вычитанием спектров или использованием двухлучевого метода. Тщательный подбор толщины кюветы пропускания или, в случае НПВО, типа используемого элемента, позволяет анализировать разбавленные растворы (даже в воде) непосредственно с помощью ИК-Фурье спектрометра или дисперсионного спектрометра, оснащенного компьютером. Для определения наличия примесей в тех же условиях анализируют контрольные пробы растворителя.

6.2.2 Раствор можно использовать для приготовления микропленки растворенного вещества на небольшой пластине (приблизительно 8×8×2 мм), которую осторожно соскребают, чтобы сконцентрировать образец в небольшой области (примерно 3×3 мм, а при использовании ИК-Фурье спектрометра даже меньше). Пластина должна быть изготовлена из материала, инертного к используемому растворителю. Конденсаты от микропиролиза (в капилляре) можно обрабатывать таким же способом. Пленка может быть нанесена напрямую на микрокристалл НПВО для получения спектров в этом режиме.

6.2.3 Небольшое количество раствора наносят на солевое окно с помощью тонкой трубки (капилляра). В этом случае для подъема капли раствора может использоваться капиллярный эффект. Когда конец капилляра касается окна, раствор частично вытекает на его поверхность. После этого растворитель испаряют, оставляя растворенное вещество в виде микропленки. При необходимости капиллярную трубку можно оснастить небольшой грушей, позволяющей втягивать в трубку больший объем образца. Также можно использовать небольшую пипетку Пастера.

6.2.4 Раствор можно нанести на порошкообразное твердое вещество, например, хлорид калия (KCl), для анализа методом диффузного отражения. Также раствор можно нанести на порошок бромида калия, который затем может использовать для изготовления микротаблетки KBr (см. 5.4).

6.2.5 Другой метод предполагает применение пористого треугольника из спрессованного порошка KBr в стеклянной ампуле с небольшим отверстием в крышке. Раствору дают испариться, при этом растворенное вещество концентрируется на вершине треугольника из KBr. Это позволяет провести фильтрацию адсорбента и нанесение образца на KBr за один этап. Вершина треугольника (после испарения растворителя) используется для изготовления микротаблетки KBr. Также для получения спектра растворенного вещества можно использовать метод диффузного отражения.

6.2.6 Для работы с небольшими объемами растворителя можно изготовить микрокапиллярную кисть, которую можно использовать для нанесения раствора на малую площадь солевого кристалла. Когда микрокапиллярную кисть, содержащую раствор слаболетучего вещества в летучем растворителе, помещают на поверхность солевой пластины, щетинки микрокисти удерживают жидкость в небольшой области. Таким образом, нелетучее растворенное вещество остается на ограниченной области солевой пластины в готовом для анализа виде. Используя стереомикроскоп, раствор наносят на кристалл, касаясь кристалла только стеклянными волокнами. Ограничить распространение раствора можно с помощью небольших углублений в кристалле, выполненных острием иглы.

Примечание — Микрокапиллярную кисть изготавливают следующим образом. Пучок (от 20 до 30) волокон стекловаты вставляют в тонкостенную микрокапиллярную трубку. Этот конец трубки, вращая, нагревают в пламени миниатюрной горелки до сплавления волокон с трубкой (для этого может потребоваться несколько попыток, поскольку при слишком близком расположении к пламени легко опалить волокна). После того, как волокна закрепились в трубке, их обрезают, оставляя несколько миллиметров длины.

6.2.7 Если в растворителе содержится большое количество веществ, они будут выпадать в осадок на концах волокон. В этом случае растворенное вещество извлекают, распределяют по поверхности окна и помещают над диафрагмой для анализа. Для повышения чувствительности процедуру нанесения раствора на кристалл при помощи микрокисти проводят многократно. Чтобы скрыть остальную часть кристалла, используют диафрагму соответствующего размера, или анализируют образец с помощью ИК-микроскопа.

6.2.8 Для нанесения микрограммовых количеств образцов на галогениды щелочных металлов может использоваться метод лиофилизации (сублимационной сушки). Сублимационная сушка заключается в удалении растворителя из смеси при низкой температуре, обычно в вакууме. Спектры лиофилизированных материалов зачастую отличаются от спектров тех же материалов, измельченных с галогенидом щелочного металла. Предварительное покрытие лиофилизационной трубки слоем замороженного водного раствора галогенида щелочного металла минимизирует потери для некоторых типов образцов, возникающие из-за адсорбции на поверхности стекла. Лиофилизация нередко приводит к загрязнению вещества (например, от обратного течения насоса), поэтому требуется проверка с помощью контрольных проб порошка галогенида щелочного металла. Необходимо учитывать, что давление паров некоторых твердых веществ достаточно, чтобы в процессе лиофилизации количество образца уменьшилось вплоть до его полного удаления.

7 Особые виды анализа

7.1 Микропиролиз твердых образцов

Пиролиз часто используется для получения спектров таких материалов, как наполненные углеродом каучуки, которые слишком непрозрачны или сильно наполнены, чтобы получить спектр каким-либо другим способом. Оптимальный метод пиролиза образца зависит от его размера.

Самый простой способ микропиролиза предполагает использование одноразовой *стеклянной* пипетки. Образец помещают в пипетку и переносят в место сужения, после чего широкий конец герметично запаивают под действием небольшого пламени. После остывания запаянного конца полимер переносят в этот конец. Образец медленно нагревают, получая продукты пиролиза, конденсирующиеся на стенках пипетки. Часть пипетки, содержащую золу, удаляют, делая надрез между золой и конденсатом и разламывая трубку. Затем добавляют одну каплю растворителя, сливая все продукты пиролиза на солевую пластину для анализа.

Используя вместо пипетки капиллярную трубку, можно пиролизовать очень малое количество материала.

Для получения спектра частицы, имеющей слишком малые размеры, чтобы получить достаточно продуктов пиролиза в рамках обычного пиролизного анализа, можно использовать микрокапиллярную кисть (см. 6.2.6). Частицу помещают в конец капиллярной кисти, удаленный от волокон, и передвигают к центру трубки. Конец трубки запаивают. Трубку вращают вблизи микропламени в зоне частицы, чтобы пиролизовать образец, не допуская расплавления трубки. Запаянный конец трубки с золой отрезают, втягивают в трубку микрокаплю чистого растворителя для растворения продуктов пиролиза. Затем используют кисть для нанесения раствора на кристалл.

7.2 Совмещение ИК спектроскопии с хроматографическими методами анализа

7.2.1 Общие положения

Совмещение ИК спектроскопии с хроматографическими методами позволяет проводить разделение и идентификацию компонентов смесей. К хроматографическим методам, часто используемым вместе с анализом фракций методом ИК спектроскопии, относится газовая хроматография (ГХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ), тонкослойная хроматография (ТСХ), а также бумажная хроматография. В случае ГХ И СФХ идентификация обычно выполняется в режиме реального времени с помощью ИК-Фурье спектрометра, а анализ соединений, выделенных другими хроматографическими методами, проводят при периодическом отборе проб.

7.2.2 Анализ газохроматографических фракций

Газохроматографические фракции обычно изучают непосредственно в виде газов в совмещенной системе ГХ/ИК, в которой газовый хроматограф напрямую присоединен к ИК-Фурье спектрометру, а выделенные компоненты анализируются в газовой фазе при выходе из хроматографической колонки. *С помощью пиролитической газовой хроматографии с ИК детектированием возможно анализировать продукты пиролиза твердых веществ.*

Газохроматографические фракции могут также быть отобраны для последующего анализа методом ИК спектроскопии путем пропускания потока на выходе из газового хроматографа через растворитель, порошкообразное твердое вещество или охлаждаемую ловушку. Альтернативная процедура анализа методом ГХ/ИК подразумевает улавливание в реальном времени субмикрограммовых количеств элюата при низких температурах. Некоторые серийные криогенные системы обеспечивают пределы обнаружения менее 1 нг.

Примечание — Фракции, полученные с помощью охлаждаемой ловушки, полагают многокомпонентными, пока не доказано обратное.

7.2.3 Анализ фракций жидкостной хроматографии

При проведении анализа фракций жидкостной хроматографии методом ИК-спектроскопии необходимо учитывать множество факторов. Выход ЖХ можно напрямую соединять с ИК-Фурье спектрометром с помощью проточных кювет или специализированных приспособлений НПВО. Кроме того, выходящие фракции могут быть нанесены на ИК прозрачные порошки или подвижные подложки для анализа методами спектроскопии диффузного отражения или отражения-поглощения.

Необходимо проявлять осторожность при интерпретации результатов ЖХ/ИК, поскольку полосы поглощения растворителя могут перекрывать области спектра, необходимые для правильной идентификации или интерпретации спектра анализируемого вещества. Также в методе ЖХ/ИК часто встречается взаимное загрязнение и размывание границ пика.

Сверхкритическую флюидную хроматографию (СФХ) можно также совмещать с ИК-Фурье спектрометром. Существуют системы с проточными кюветами высокого давления, а также с удалением растворителя, обеспечивающие пределы чувствительности от 10 до 40 нг.

7.2.4 Анализ фракций тонкослойной хроматографии

Как правило, пятна, содержащие исследуемые компоненты, собирают вместе с адсорбентом, соскребая их с пластины; компоненты можно выделить путем экстракции подходящим для ИК-спектроскопии растворителем, а спектр раствора регистрируют обычными методами. При необходимости спектр растворенного вещества можно получить после его переноса на пористый треугольник из KBr (см. 6.2).

Экстракция вещества перед спектральным определением анализируемого компонента требуется потому, что стандартные адсорбенты для ТСХ (силикагель и оксид алюминия) поглощают ИК-излучение. Для некоторых систем в качестве адсорбента можно использовать бромид калия (KBr). В таких случаях после определения областей KBr, содержащих анализируемые компоненты, адсорбент

соскребают и либо готовят таблетку KBr стандартным способом, либо регистрируют спектр методом диффузного отражения. Существуют автоматизированные системы экстракции для анализа методом диффузного отражения.

Примечание — Количество анализируемого вещества в пятне может оказаться недостаточным для получения качественного спектра. В этом случае обычно раствор образца наносят на пластину ТСХ в виде полосы, выделяя общую элюированную полосу, в которой располагаются искомые компоненты. Одним из вариантов метода ТСХ является программируемое многократное элюирование, при котором хроматография выполняется за несколько проходов, при этом пятна образца концентрируются так, что достигается достаточное количество вещества для получения идентифицируемых ИК-спектров.

Количественную или полуколичественную оценку концентраций можно проводить путем прямого сравнения интенсивности полос поглощения для неизвестного образца со значениями, полученными для контрольного образца.

7.2.5 Анализ фракций бумажной хроматографии

В бумажной хроматографии анализируемые области вырезают из бумаги. Затем фракции могут быть выделены экстракцией растворителем (см. 7.2.4) или проанализированы напрямую с помощью ИК-спектроскопии отражения. В последнем случае для устранения влияния бумажной подложки используют вычитание спектров. Спектр сравнения, используемый для вычитания, необходимо получать от листа бумаги, обработанного используемым растворителем.

7.3 Анализ газов, выделяющихся из ТГ анализатора

По мере нагревания образца в контролируемой атмосфере в рамках термогравиметрического (ТГ) эксперимента в моменты потери массы из образца выделяются газы. Выделенные газы отбирают в виде конденсированной фазы или пропускают через транспортную линию в газовую кювету спектрометра. Доступны как приставки ТГ/ИК для ИК-Фурье спектрометров, так и ряд комбинированных приборов ТГ/ИК. Такое оборудование позволяет определять выделение некоторых индивидуальных газов даже в составе смеси. С помощью ИК-Фурье спектрометра может быть достигнуто обнаружение микрограммовых количеств выделенных газов, что для образца массой 10 мг соответствует потере массы в 0,01 % (см. ГОСТ Р 57988).

7.4 Инфракрасная микроскопия

7.4.1 Общие положения

ИК спектры, полученные с помощью микроскопа, пропускающего инфракрасное излучение, могут существенно отличаться от обычных спектров. Поэтому необходимо уделять внимание тщательному документированию экспериментальных условий, используемых при получении спектров с помощью инфракрасной микроскопии. Наиболее важным фактором является дифракция инфракрасного излучения. Поперечные размеры измеряемых образцов могут совпадать по размеру с длиной волны излучения, используемого для их анализа. Поскольку анализируемая область определяется путем экранирования в плоскости изображения, а дифракция излучения влияет на получаемые спектры, это может приводить к искажениям формы полос или их относительной интенсивности, или и того, и другого.

При проведении исследований с помощью ИК-микроскопа необходимо регистрировать следующие экспериментальные параметры:

- анализируемую площадь образца;
- размер и тип чувствительного элемента детектора;
- режим получения спектров (пропускание или отражение);
- геометрические параметры образца и метод пробоподготовки;
- форму, расположение и тип используемых диафрагм.

Необходимо также регистрировать следующие параметры оборудования: спектральное разрешение, время сбора данных и характеристики эталонного фонового спектра. Кроме того, в протокол заносят любые компьютерные манипуляции со спектром, например, проведение коррекции базовой линии или вычитания спектров.

Пространственное разрешение микроскопа, использующего ИК излучение, ограничивается влиянием дифракции излучения с относительно большой длиной волны. Этот эффект дифракции увеличивается с увеличением длины волны и потому особенно заметен при волновых числах менее 1000 $см^{-1}$ (длинах волн более 10 мкм). Область образца, в которой собирается излучение, увеличивается с уве-

личением длины волны, таким образом, получаемые спектры соответствуют анализируемой области образца, увеличивающейся с увеличением длины волны.

Примечание — При формировании изображения оптической системой энергия из точки приходит не в точку, а в центральное яркое пятно с рядом темных и светлых колец. Яркие кольца называют дифракционными максимумами, или лепестками, и они содержат энергию из исходной точки. Для любой незатемненной оптической системы примерно 85 % энергии излучения приходится на центральный максимум. (Объективы инфракрасных микроскопов имеют центральное затемнение, снижающее кажущееся излучение в этой области, обычно приблизительно на 10 %). Оставшаяся часть инфракрасного излучения приходится на яркие кольца, которые оказываются за пределами оптического изображения и, таким образом, могут непредвиденно поглощаться частями образца, если его размеры превышают размеры используемой диафрагмы. Для иллюстрации влияния ограничения разрешения на инфракрасную микроскопию, рассмотрим самую большую анализируемую длину волны инфракрасного диапазона, например, 20 мкм (волновое число 500 $см^{-1}$). При подстановке такой длины волны в уравнение дифракции вместе с числовой апертурой 0,5 расчеты показывают, что для точечного источника первое темное кольцо будет наблюдаться на расстоянии 24 мкм от края образца. Последующие темные кольца будут наблюдаться на расстоянии 44, 64 и 84 мкм. Примерно 5 % от излучения точечного источника сохраняется за пределами четвертого темного кольца. На практике, конечно, используемый источник имеет значительные размеры.

Допускается использовать приспособления для микроскопов, позволяющие регистрировать спектры в режиме пропускания, когда луч света проходит через плоскость образца, или в режиме отражения, когда световой луч отражается в плоскости образца. Отражение может происходить от поверхности образца, от отражающей подложки или от обеих плоскостей.

Такие приспособления для ИК микроскопов позволяют размещать апертурную диафрагму переменного размера в плоскости(ях) изображения образца на оптической оси микроскопа. Функция этой диафрагмы состоит в ограничении анализируемой области образца. Плоскость изображения, в которой устанавливается диафрагма, сопряжена с плоскостью образца, и ее размеры определяются увеличением оптической системы, что позволяет использовать относительно большую диафрагму для экранирования образца небольшого размера. Доступны круглые и прямоугольные регулируемые апертурные диафрагмы. Для увеличения фотометрической точности при регистрации спектров геометрическую конфигурацию диафрагмы следует выбирать в максимальном соответствии с формой анализируемой области образца, поскольку излучение, не прошедшее через образец и попавшее на детектор, приведет к искажению интенсивности относительного поглощения.

Дополнительную диафрагму можно разместить в плоскости изображения перед образцом, чтобы диафрагма была и перед образцом, и позади него. Размеры этих диафрагм должны быть одинаковыми. При использовании микроскопа, оборудованного двумя апертурными диафрагмами, в режиме отражения излучение обычно проходит через одну и ту же диафрагму до взаимодействия с образцом и после, т.е. одна диафрагма выполняет обе функции.

Для получения качественных результатов необходимо поддерживать оптическую согласованность ИК микроскопа. Траектории пучков инфракрасного и видимого излучения должны быть коллинеарными и парфокальными; в противном случае полученные спектры могут относиться не к тем областям, которые были изучены визуально. Процедура геометрического согласования для микроскопа, работающего в режиме пропускания, предполагает применение небольшой диафрагмы, обычно диаметром около 100 мкм, в держателе образца. Расположив такую диафрагму в держателе образца, устанавливают одну или две дистанционные диафрагмы такого же размера, как и диафрагма в держателе образца, и выставляют эти диафрагмы визуально так, чтобы они находились на одной линии. Переключаются в инфракрасный режим и, соблюдая указания производителя, добиваются максимальной интенсивности инфракрасного излучения через диафрагмы. После этой регулировки проверяют сохранение коллинеарности видимого света и инфракрасного излучения. Процедуру повторяют через регулярные интервалы времени.

Особое значение имеет концентрация первичного и вторичного зеркал объектива Кассегрена или светового конденсора, или и того, и другого. Регулировка оптической системы инфракрасного микроскопа без определенных инструкций по достижению необходимой геометрической согласованности не допускается.

7.4.2 Особенности подготовки образцов

Для выполнения качественных спектральных измерений необходима правильная подготовка образцов.

Вопросы отбора, обработки и установки микроскопических образцов необходимо рассматривать в контексте геометрических параметров образца, необходимых для ИК-спектральных измерений. Для

инфракрасных измерений органических материалов в режиме пропускания наиболее предпочтительны образцы толщиной от 5 до 20 мкм. Более толстые образцы приводят к потере детализации в областях интенсивного поглощения и искажению коэффициентов поглощения. Несмотря на принципиальную возможность анализировать области размером 10×10 мкм, анализ более крупных областей позволяет получать спектральные данные с более высоким отношением сигнал-шум. Чтобы максимально снизить эффекты дифракции, наименьший линейный размер образца должен приблизительно в пять раз превышать исследуемую длину волны при использовании одной диафрагмы и в два раза при использовании двух дистанционных диафрагм (см. примечание). По возможности следует выбирать тонкие однородные образцы с максимально большой анализируемой областью. Максимальная величина анализируемой области определяется оптикой микроскопа/спектрометра и размером чувствительного элемента. В большинстве существующих систем ИК-микроскопии максимальная анализируемая область составляет 250×250 мкм, несмотря на то, что размеры образцов могут быть во много раз больше.

Примечание — Фактические значения размеров образов, позволяющие снизить влияние дифракции, зависят от числовой апертуры используемого объектива микроскопа. Например, при числовой апертуре 0,5 примерно 95 % падающего излучения будет проходить через заданную анализируемую область при использовании образца, размеры которого в пять раз превышают длину волны в системе с одной диафрагмой и в 2,5 раза для микроскопа с двумя удаленными диафрагмами. В случае с объективом с числовой апертурой 0,25 те же условия будут соблюдаться, когда размеры образца будут превышать длину волны примерно в десять и пять раз соответственно.

Поскольку наибольшие области, которые можно анализировать ИК-микроскопией, едва различимы невооруженным глазом, пробоподготовку рекомендуется проводить с использованием стереоскопического бинокулярного микроскопа с небольшим увеличением. При выборе и установке анализируемых образцов предпочтительно использовать увеличение в 7—20 раз. Отделение и перемещение образцов выполняют тонкими иглами, пинцетами, остроконечными зондами, лезвиями и скальпелями. Для уменьшения толщины образцов используют ролики, прессы и микротомы. Эти инструменты и методы подробно описаны в 7.4.3—7.4.4.

Жидкие и твердые образцы часто помещают на тонкие солевые окна. Наиболее качественные спектры получаются при небольшой толщине окна, поскольку в этом случае на оптическую систему микроскопа оказывается наименьшее воздействие. Обычно NaCl или KCl расщепляют, чтобы получить окна с размером поверхности в несколько миллиметров и толщиной от 1 до 2 мм. Эти солевые пластины расщепляют до нужного размера с помощью легкого постукивания инструментом, например, рукояткой отвертки, по одностороннему лезвию бритвы. Лезвие бритвы помещают на поверхность кристалла параллельно выступающему краю излома. Затем рукояткой отвертки осторожно постукивают по задней поверхности лезвия бритвы, чтобы расщепить кристалл. Очень удобно устанавливать эти небольшие кристаллы поверх отверстия в куске картона или манильской бумаги с помощью небольшого количества нитроцеллюлозного клея, или поверх отверстия в тонкой алюминиевой пластине с использованием небольшого количества каучукового клея.

Твердые частицы можно поместить на солевую пластину с помощью тонкой остроконечной вольфрамовой иглы (см. 7.4.3.1). Если частицы достаточно тонкие, их необходимо только расположить на поверхности солевой пластины. Допускается наносить иглой на поверхность солевой пластины мелкие бороздки в виде простого рисунка, чтобы частицу можно было легко и однозначно обнаружить под микроскопом. Если небольшой образец имеет значительную толщину, для ее уменьшения можно применять различные способы.

Микропипетки эффективны для нанесения небольшого количества реагентов, клея или растворителя на солевые пластины для манипуляции с частицами. Могут быть использованы стеклянные микропипетки, которые можно изготовить, уменьшив диаметр стеклянной трубки обычным стеклодувным способом. Микропипетками также удобно пользоваться для нанесения небольших количеств жидкости на поверхность солевой пластины для анализа. Альтернативный способ помещения жидкости на солевую пластину заключается в испарении раствора жидкости, наносимого на поверхность солевой пластины микрокистью (см. 6.2).

При необходимости проведения анализа небольшого количества жидкости ее необходимо помещать в ограниченную зону солевой пластины. Это можно сделать несколькими способами. Один способ предполагает разрушение небольшой области солевой пластины многократными уколами острием микрозонда. Образующиеся микрокристаллы соли оставляют в небольшом углублении, туда же добавляется жидкость. Капиллярные зазоры между частицами удерживают жидкость на месте, сводя растекание к минимуму.

Другой эффективный способ анализа малых количеств жидкости заключается в размещении микропластинки соли на поверхности солевой пластины несколько большего размера. Жидкости дают растекаться между этими солевыми пластинами за счет капиллярного действия, при этом жидкость наносят на поверхность раздела между двумя солевыми пластинами с помощью микропипетки.

Растекание капли жидкости можно минимизировать, установив солевую пластину на слегка нагретую поверхность небольшой металлической шайбы. Это приводит к большему нагреву наружной части солевой пластины соли и меньшему средней части пластины. В результате капля остается в центре. Этот метод эффективно минимизирует растекание, позволяя получать качественные ИК-спектры из очень небольших количеств жидкости.

7.4.3 Инструменты для пробоподготовки

7.4.3.1 Остроконечные вольфрамовые иглы

Остроконечные вольфрамовые иглы используются для извлечения и обработки микроскопических образцов для ИК-микроскопии. Такие вольфрамовые микрозонды достаточно просто изготовить или повторно заточить. Вольфрамовую проволоку *диаметром примерно 650 мкм* вставляют в прутковые тиски. Для облегчения использования длина этих тисков не должна превышать *15 см*, при этом оптимальный размер для большинства пользователей составляет *12,5 см*. Вольфрамовые иглы затачивают путем химического или электролитического травления.

При химическом травлении вольфрамовую проволоку обрабатывают нитритом натрия (или нитритом аммония) до получения ровной, тонкой жесткой заостренной иглы.

Примечание — Реакция между вольфрамом и нитритом натрия протекает с интенсивным выделением тепла и может приводить к разбрызгиванию горячего вещества. Необходимо использование средств защиты глаз.

Несколько грамм нитрита натрия помещают в небольшой тигель. Из-за высокой экзотермичности реакции между нитритом натрия и вольфрамом тигель должен иметь рукоятку, или его необходимо держать клещами. Один конец короткой вольфрамовой проволоки (длиной около 5 см) *диаметром от 650 до 1000 мкм* нагревают до красного каления в пламени и затем опускают в нитрит натрия. Во время реакции травления будет заметно непрерывное свечение. Повторным погружением проволоки в полученный светящийся расплав можно получить тонкое острие. Также можно поместить кусочек нитрита натрия на горелку Мекера и дать соли расплавиться. После этого иглу нагревают в пламени и протягивают через расплавленный нитрит натрия. Другой способ предполагает, что брусок из нитрита натрия помещают недалеко от края пламени и, после нагревания иглы в пламени, иглу протаскивают через расплавленный конец бруска. Остатки соли на острие иглы удаляют, промывая иглу в воде.

При электролитическом травлении вольфрамовую проволоку вытравливают до получения заостренного кончика в электролите из гидроксида натрия или калия при невысоком напряжении от 6 до 12 В переменного или постоянного тока. При постоянном токе положительный провод от источника питания соединяют с вольфрамовой проволокой, а в качестве отрицательного электрода чаще всего используют угольный электрод. Скорость травления контролируют по силе тока. Рекомендуется многократно повторять погружение до получения необходимого острия. За несколько минут можно изготовить иглу с достаточно острым концом.

На практике такие иглы обычно устанавливают в держатели игл. Для удобства рекомендуется заострять оба конца проволоки, чтобы иглу можно было переворачивать при повреждении одного острия.

7.4.3.2 Микрокапиллярные кисти

Микрокисти очень эффективны при обращении с очень небольшими объемами жидкости. Их изготовление и применение описано в 6.2.6.

7.4.4 Сдавливание образцов

7.4.4.1 Как правило, микрочастицы имеют слишком большую толщину для получения инфракрасных спектров высокого качества. В этом случае желательно уменьшать их толщину до получения коэффициента поглощения ИК-излучения не более 1. Слишком толстые образцы обычно сдавливают до более подходящей для ИК-спектроскопии толщины. Поскольку длина и ширина образцов для микроспектроскопического анализа обычно довольно малы, для сдавливания образцов достаточно умеренного усилия. Во многих случаях это можно сделать под стереомикроскопом с помощью микрозонда. Если образец прилипает, эту процедуру можно выполнять на небольшом солевом окне. Если образец жесткий, сдавливание необходимо осуществлять на твердой поверхности с последующим переносом на подходящую подложку. Металл (или фольга) является подходящей поверхностью для этих целей, но если образец светлого цвета, для лучшего визуального контроля можно использовать плоскую черную

крышку из фенольной пластмассы. Любая попытка сдавливания образца путем приложения давления может привести к изменению его структуры.

7.4.4.2 Чтобы выполнить сжатие, образец можно поместить между отполированными наковальнями пресса для таблеток KBr, без KBr. Сдавленный образец можно либо счистить с плиты иглой или скальпелем и разместить в держателе образца для анализа в режиме пропускания, либо измерять в режиме отражения непосредственно на наковальне. Используя чистую зону наковальни в качестве эталона, регистрируют спектр отражения-поглощения образца.

7.4.4.3 Информация по использованию ячеек с алмазными наковальнями приведена в 5.11.

7.4.4.4 Для сжатия микроскопических образцов между ИК-прозрачными окнами требуется приложить небольшое усилие. Для сжатия образцов можно использовать многие ИК-прозрачные материалы окон: фторид бария, КРС-5, бромид калия, хлорид натрия, селенид и сульфид цинка и др. При простом сдавливании двух окон вместе с образцом между ними можно сжать образец и обеспечить оптический контакт между окнами и образцом, тем самым снизив поверхностные потери. Для твердых материалов и водных растворов рекомендуется использовать окна из фторида бария толщиной 2 мм. Окна из хлорида натрия, бромида калия и КРС-5 толщиной 2 мм обеспечивают расширенный диапазон пропускания, однако они мягче и меньше подходят для сжатия образцов.

Если необходимо провести анализ эластичного образца, при этом в наличии нет устройства для непрерывного приложения давления на солевую пластину, можно использовать другой способ. Эластичный образец помещают между солевыми пластинами. Пластины сжимаются пяткой зонда, что вызывает сдавливание образца. При сохранении давления, воздействующего на образец, на края солевых пластин наносят немного клея, например, вязкий раствор нитроцеллюлозы. После отверждения нитроцеллюлозного клея образец между солевых пластин останется в сжатом состоянии и будет готов к проведению анализа.

7.4.4.5 В качестве приспособления для сдавливания образцов можно использовать полированный ролик из нержавеющей стали, установленный на подходящей оси. Для удобства такое устройство закрепляют на дальнем конце зонда или скальпеля, получая инструмент двойного назначения. Общее усилие, необходимое для прокатки органического материала в плоский образец, очень невелико, в то время как давление, оказываемое на образец, может быть очень высоким. Такие прокатывающие устройства могут использоваться для сдавливания органических и неорганических порошков, а также одиночных волокон для спектральной идентификации. Образцы можно прокатывать на металлической поверхности и анализировать в режиме отражения, либо на ИК-прозрачных окнах для анализа в режиме пропускания. Волокна часто раскатывают на предметном стекле микроскопа, а затем снимают и устанавливают поверх небольшого отверстия в металлической пластине. Полированный ролик является одним из наиболее удобных устройств для сдавливания микрообразцов.

7.4.4.6 Небольшой образец можно поместить на твердую поверхность и приложить давление плоской стороной рукоятки держателя иглы. Даже умеренное давление приводит к значительному сдавливанию образца. Острие зонда можно также использовать для уменьшения толщины образцов. Такое сдавливание возможно потому, что усилие на единицу площади на очень маленькой частице может быть достаточно высоким, даже при умеренном усилии, в силу небольшой площади контакта. Если образец достаточно жесткий, его толщину можно уменьшить, прижав его боковой стороной швейной иглы, закрепленной в прутковых тисках. Небольшая площадь контакта боковой стороны швейной иглы значительно увеличивает усилие на единицу площади. Иглу можно перекатывать по образцу, получая тонкую чешуйку.

Анализ полимерных композитов и других материалов с высокой концентрацией наполнителя методом инфракрасной спектроскопии возможен после сдавливания образца или путем получения очень тонкого среза образца с помощью острого лезвия. Зачастую наполнитель распределяется неравномерно, и можно найти области чистого полимера для анализа.

7.4.5 Микропиролиз

Микропиролиз (см. 7.1) — это еще один способ изучения полимерных композитов и других высоконаполненных полимеров. Полученные небольшие количества продуктов пиролиза удобнее всего анализировать с помощью ИК-микроскопа, особенно если они были помещены в углубление в солевом окне с помощью микрокапиллярной кисти, согласно 6.2.6.

7.4.6 Выравнивание показателей преломления

Тонкая пленка вазелинового или фторированного масла на держателе образца необходима для фиксации порошкообразных образцов, а также выравнивания их показателей преломления. Это способствует проведению анализа, устраняя проблемы, связанные с отражением. Вазелиновое и фторирован-

ное масло используются в ИК-спектроскопии для получения суспензий мелких частиц твердого образца, поскольку они имеют небольшое количество полос поглощения. При их последовательном использовании можно получить полный спектр образца. Основной функцией среды в ИК-микроспектроскопии является уменьшение или устранение отражений от поверхности твердого образца, которые способны приводить к искажению спектра поглощения. Среда также уменьшает потери на отражение и рассеивание, таким образом, повышая качество спектральных измерений. При использовании сред для выравнивания показателей преломления необходимо введение поправки на их присутствие. Может потребоваться интерактивное вычитание спектра среды. Пленка должна быть достаточно тонкой, чтобы ее спектр позволял провести качественное вычитание. Области спектров, в которых интенсивность полос поглощения среды превышает 1, не могут считаться надежными после спектрального вычитания.

7.4.7 Микротомирование

Микротомирование представляет собой выполнение тонких срезов при помощи специальных приспособлений — микротомов, состоящих из средств перемещения образца относительно ножа для срезания тонкого слоя материала. Образец можно возвращать на место и повторять процесс. Для оптической спектроскопии обычно используются срезы толщиной от 0,5 до 20,0 мкм. Такая толщина образца подходит и для ИК-спектроскопии.

Несмотря на возможность непосредственного разрезания образцов, чаще образцы во время разрезания фиксируют. Предпочтительным материалом матрицы для ИК-спектроскопии является парафиновый воск. Воск хорошо режется и легко удаляется с помощью теплого ксилола. Он химически схож с вазелиновым маслом и поэтому создает минимальные помехи при ИК-спектроскопии. Вместо парафинового воска может применяться β-пиненовый воск. К другим распространенным матрицам относятся акриловые и эпоксидные смолы. Их сложно удалить после разрезания, и они могут вызывать спектральные помехи, поэтому не рекомендуются для проведения ИК-спектроскопии. Возможность заливки полимерной смолой определяется размером и пористостью образцов. При выборе материала заливки необходимо проявлять осторожность, поскольку эти материалы могут изменить образец, взаимодействуя с ним, растворив или загрязнив образец. Другой способ фиксации образца заключается в применении тонкого самонесущего полимерного материала, который при необходимости можно легко снять после завершения микротомирования.

7.4.8 Исследование дихроизма

ИК-микроскоп, оборудованный поляризатором, может использоваться для изучения дихроических свойств материалов.

7.4.9 Инфракрасная микроспектроскопия отражения

7.4.9.1 Многие образцы, неудобные для анализа с помощью ИК-микроскопа методом пропускания, могут быть проанализированы в режиме отражения. Это удобный способ регистрации спектров образцов, толщина которых не позволяет получить качественных спектров пропускания, или находящихся на непрозрачной подложке. Этот метод не требует пробоподготовки и является неразрушающим.

7.4.9.2 В зависимости от типа поверхности анализируемого образца для получения спектров используются различные типы спектроскопии отражения. Если образец представляет собой тонкую пленку на отражающей поверхности, применяется инфракрасная спектроскопия отражения-поглощения. Другие типы образцов анализируют методами диффузного или зеркального отражения.

7.4.9.3 ИК-спектроскопия отражения-поглощения может применяться для анализа пленок толщиной приблизительно от 0,2 до 20,0 мкм, нанесенных на отражающую поверхность. Инфракрасное излучение проходит через образец дважды, поскольку оно проходит через образец, отражается на поверхности раздела и возвращается обратно вдоль оптической оси. Фактическое расстояние, которое луч преодолевает, проходя через образец, зависит от используемого объектива микроскопа, но оно более чем в два раза превышает толщину образца, так как луч фокусируется на отражающей поверхности. Фоновый спектр регистрируют с использованием чистой области отражающей поверхности или, при необходимости, эталонного зеркала. К образцам, анализируемым этим методом, относятся покрытия на металлических банках для напитков, покрытия на материалах с высокими показателями преломления, например, кремний, и тонкие пленки смазок на металлах.

7.4.9.4 Материалы с плоской или блестящей поверхностью могут отражать достаточно ИК-излучения для получения спектров в режиме отражения. К типичным примерам относятся полимеры (пленки, гранулы и литые или экструдированные детали), загрязняющие вещества на электронных компонентах и твердые материалы, такие как зубы, минералы и краски. Метод диффузного отражения позволяет получать спектры неровных на вид поверхностей.

7.4.9.5 В действительности получаемый спектр отражения часто содержит в себе две составляющие: зеркальное отражение от передней поверхности и диффузное отражение. Фактическое соотношение этих составляющих зависит от неровности поверхности; диффузное отражение проявляется наиболее сильно, когда расстояние между неровностями соответствует длине волны ИК-излучения. Как следствие, наблюдаемое соотношение зеркального и диффузного отражения может меняться по всему спектру.

7.4.9.6 Глубина проникновения при отражении от передней поверхности очень мала и близка к глубине анализа методом НПВО. Спектры, полученные отражением от передней поверхности, будут значительно отличаться от спектров, полученных спектроскопией пропускания, или спектров объемных образцов. Эффективная глубина проникновения зависит от длины волны и увеличивается по мере увеличения длины волны. В дополнение к этому физическому явлению, спектр материала могут изменять и другие физические и химические процессы, такие как окисление поверхности, загрязнение поверхности или миграция пластификаторов или других присадок к поверхности.

7.4.9.7 Спектры отражения от передней поверхности (особенно спектры от сильноотражающих поверхностей) обычно характеризуются искажениями полос, такими как сдвиг, инверсия или асимметрия полос. Эти эффекты обусловлены поглощением диэлектрического материала, сопровождающимся изменением показателя преломления материала при этой частоте. Наблюдаемый спектр связан с n', являющейся комплексной функцией, включающей коэффициент поглощения k и показатель преломления n

$$n' = n + ik. \quad (1)$$

В случае с чистым зеркальным отражением для расчета вещественной и мнимой частей этой комплексной функции можно использовать преобразование Крамерса-Кронига. Тем самым можно получить члены, относящиеся к спектру поглощения и показателю преломления в зависимости от частоты. Компьютерное программное обеспечение для выполнения этих расчетов поставляется изготовителями измерительных приборов и компаниями-разработчиками программного обеспечения.

7.4.9.8 Для иллюстрации этой взаимосвязи на рисунке 1 показан спектр микроотражения образца полиметилметакрилата, в процентах отражения, в сравнении с эталонным золотым зеркалом. Этот спектр включает составляющие отражения от задней (внутренней) поверхности образца, а также отражения от передней (внешней) поверхности. Отражение от задней поверхности предполагает двойное прохождение излучения через образец, поэтому спектр включает в себя некоторые признаки поглощения внутри образца. Вычисленный компонент n (включающий показатель преломления) показан на рисунке 2, а компонент k (включающий спектр поглощения) — на рисунке 3. Из-за отражения от второй поверхности эксперимент не позволяет получить количественно верные спектры n и k. Эти компоненты могут использоваться для качественного анализа, однако при их количественной интерпретации необходимо проявлять осторожность. Значения n на рисунке 2 примерно на 50 % превышают верное значение показателя преломления.

7.4.10 Пространственное картирование

Некоторые системы инфракрасной микроскопии включают компьютерное управление предметным столиком микроскопа. Такое компьютерное управление можно использовать для получения массива инфракрасных спектров, регистрируемых в зависимости от положения образца в области, определяемой перемещением предметного столика. Этот массив данных может состоять из спектров, полученных вдоль прямой линии («линейная карта») или для сетки x — y.

Перемещение предметного столика управляется компьютером, использующим установочный файл, созданный пользователем. Этот файл будет включать в себя размер шага между точками выборки и общие размеры картируемой линии или области. Компьютерный анализ массива данных можно использовать для извлечения информации о распределении химических функциональных групп по картируемой области путем измерения поглощения выбранной частоты или частот в массиве спектров. Обработанная информация может затем использоваться для анализа распределения конкретного пика или пиков в зависимости от положения в картируемой области. Эта компьютерная визуализация имеет вид контурной карты, основанной на ней спектрозональной карты, карты интенсивности или трехмерной визуализации массива данных. Пространственное разрешение, получаемое в компьютерных изображениях, зависит от размера шага, фактического изменения свойств образца в картируемой области и пространственного разрешения анализируемой области, задаваемого апертурной диафрагмой (диафрагмами) микроскопа. Необходимо подчеркнуть, что при использовании небольших апертурных диафрагм реальное пространственное разрешение будет зависеть от волнового числа (см. 7.4.1).

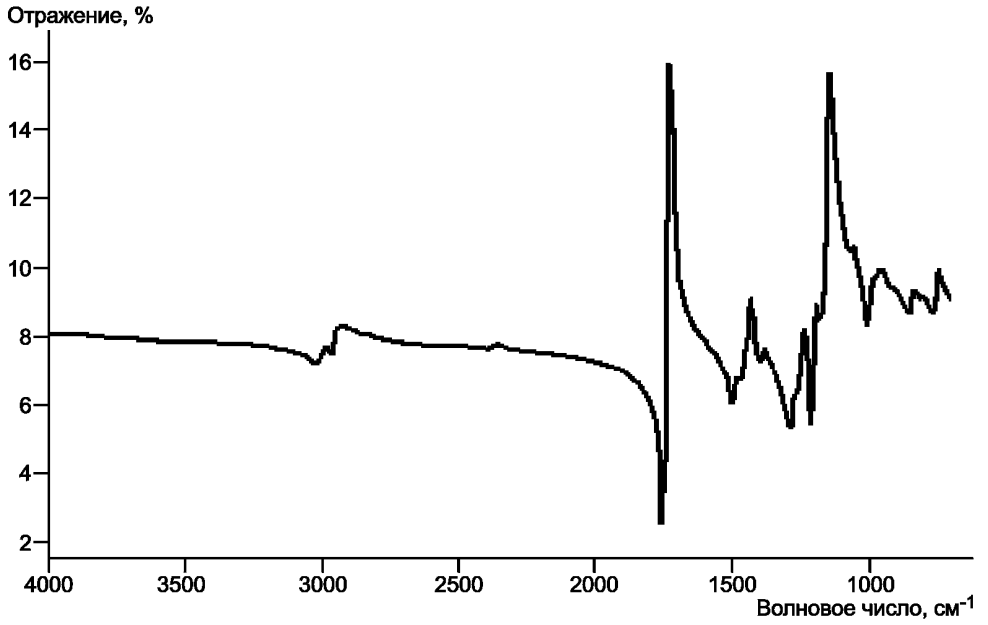

Рисунок 1 — Наблюдаемый спектр микроотражения полиметилметакрилата при использовании в качестве спектра сравнения спектра эталонного золотого зеркала

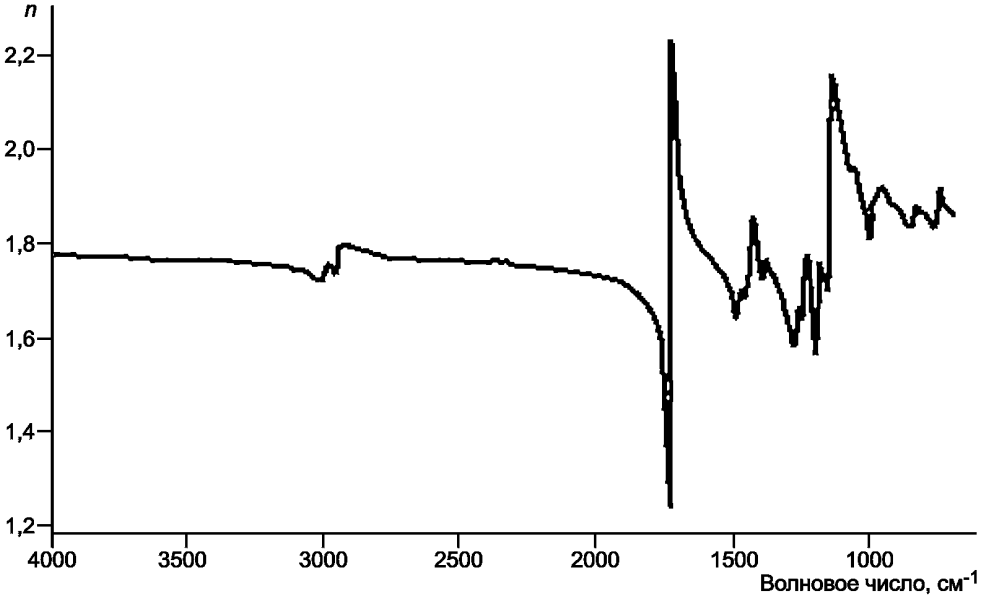

Рисунок 2 — Вещественная часть (*n*), полученная в результате преобразования Крамерса-Кронига для спектра микроотражения полиметилметакрилата

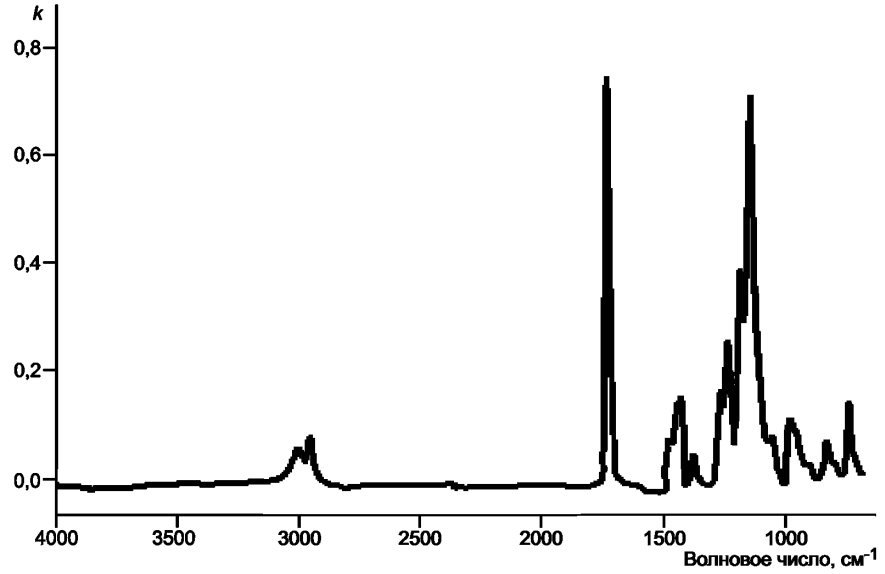

Рисунок 3 — Мнимая часть (*k*), полученная в результате преобразования Крамерса-Кронига для спектра микроотражения полиметилметакрилата

Разновидностью эксперимента спектрального картирования является направление луча образца на фокальную плоскость массива, состоящего из материалов детектора, таких как антимонид индия (InSb) или КРТ. Для получения одного «изображения» образец облучают одной или рядом длин волн, при этом выполняется большая часть того, что описано для картирования, но без физического перемещения образца и сбора данных для отдельных точек образца. Сравнительно большая область образца (от 0,5 до 2,0 мм) визуализируется за одно облучение детектора, при этом пространственное разрешение образца определяется расстоянием между чувствительными элементами в массиве и оптическими характеристиками измерительной аппаратуры.

7.4.11 Микроспектроскопия внутреннего отражения

В ИК-микроскопах может использоваться оптика, реализующая измерения в режиме внутреннего отражения. После получения подходящего фонового спектра элемент НПВО вступает в контакт с образцом, позволяя регистрировать спектр внутреннего отражения от поверхности небольшой площади. Анализируемая область определяется геометрическими параметрами элемента НПВО, точнее контактирующей с ним областью образца. К распространенным материалам для элементов НПВО относятся селенид цинка (ZnSe), алмаз, германий и кремний. Алмаз и ZnSe обеспечивают ограниченное визуальное наблюдение анализируемой области через элемент НПВО, а кремниевые и германиевые объективы не обеспечивают визуального наблюдения и требуют большей внимательности при позиционировании. Кристалл НПВО легко повредить, поэтому его необходимо периодически проверять под оптическим увеличением. Кроме того, небольшие размеры элемента НПВО могут привести к высокому давлению на анализируемую область и возможным изменениям химических и/или физических свойств образца. Также возможна миграция материала образца на элемент НПВО. Во избежание взаимного загрязнения и повреждения кристалла НПВО необходимо проводить его периодический осмотр. Для определения загрязнения элемента НПВО можно также сравнить однолучевой спектр в отсутствие образца с предыдущим фоновым спектром. Такая процедура помогает предотвратить перенос одного образца на другой при использовании метода НПВО.

7.4.12 Микроспектроскопия малоуглового зеркального отражения

Некоторые системы инфракрасных микроскопов оснащаются объективами малоуглового зеркального отражения (70°).

Такой объектив можно использовать для регистрации спектров небольших областей отражающих поверхностей, что может оказаться предпочтительным по сравнению с методом отражения, описанным в 7.4.9. Следует отметить, что малый угол падения приводит к эллиптической форме анализируемой области, поэтому определение реальной области анализа может вызывать затруднения.

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст модифицированных структурных элементов примененного стандарта АСТМ

ДА.1

11.6.10 Остроконечные вольфрамовые иглы

Остроконечные вольфрамовые иглы очень полезны для извлечения и обработки микроскопических образцов для ИК-микроскопии. Вольфрамовые микрозонды можно приобрести у нескольких поставщиков. Изготовить или повторно заточить такие микрозонды относительно несложно. Вольфрамовая проволока калибра примерно 22 вставляется в прутковые тиски. Для простоты использования эти прутковые тиски не должны превышать длину около 6 дюймов, при этом 5 дюймов — это, вероятно, наилучший размер для большинства пользователей. Вольфрамовые иглы затачиваются путем химического или электролитического травления.

Примечание — Изменения связаны с приведением показателей к метрической системе измерения (из дюймов в см), а также с необходимостью указания вместо калибра диаметра проволоки в мкм.

Приложение ДБ
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ

ДБ.1

11 Инфракрасная микроскопия

Примечание 8 — К наименованиям, используемым в отношении этого метода, относится оптическая ИК-микроспектроскопия, ИК-микроспектрометрия и микро ИК. Инфракрасная ультрамикроспектрометрия (или ультрамикроспектроскопия) — это специальный метод, в котором образец физически закрывается ниже дифракционного предела (менее 20 мкм).

Примечание — Исключение примечания связано с тем, что данные термины не применяются в РФ.

ДБ.2

11.15 Микроспектроскопия малоуглового зеркального отражения

Примечание 11 — Такой объектив иногда называют объективом угла скольжения, хотя понятие «угла скольжения» обычно применяется к углам не менее 85°.

Примечание — Исключение примечания связано с тем, что данные термины не применяются в РФ.

Приложение ДВ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ

Таблица ДВ.1

Структура настоящего стандарта			Структура стандарта АСТМ Е334—01(2013)		
Раздел	Подраздел	Пункт	Раздел	Подраздел	Пункт
1	—	—	1	1.1—1.9	—
2	—	—	2	2.1	—
3	3.1	—	3	3.1—3.2	—
—	—	—	4*	—	—
4	4.1—4.8	—	5	5.1—5.4	—
5	5.1	—	—	—	—
	5.2—5.11	—	5	5.6	5.6.1—5.6.13
	5.12	—	—	—	—
6	6.1	—	5	5.5	—
	6.2	6.2.1—6.2.8		5.7	5.7.1—5.7.8
7	7.1	—		5.8	5.8.1—5.8.3
	7.2	7.2.1		5.9	—
		7.2.2	6	6.1—6.2	—
		7.2.3	7	7.1—7.3	—
		7.2.4	8	8.1—8.3	—
		7.2.5	9	9.1	—
	7.3	—	10	10.1	—
	7.4	7.4.1	11	11.1—11.5	—
		7.4.2		11.6	11.6.1—11.6.9
		7.4.3			11.6.10—11.6.11
		7.4.4		11.7	11.7.1—11.7.5
		7.4.5		11.8	—
		7.4.6		11.9	—
		7.4.7		11.10	11.10.1—11.10.2
		7.4.8		11.11	—
		7.4.9		11.12	11.12.1—11.12.8
		7.4.10		11.13	—
		7.4.11		11.14	—
		7.4.12		11.15	11.15.1—11.15.2
—	—	—	12*	12.1	—
Приложение		ДА	Приложение		—
		ДБ			—
		ДВ			—
		ДГ			—

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

Приложение ДГ
(справочное)

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

Таблица ДГ.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного стандарта ASTM
ГОСТ 27176—86	NEQ	ASTM E131 «Молекулярная спектроскопия. Терминология»
ГОСТ Р 57941	MOD	ASTM E1252 «Стандартная практика общих методов получения инфракрасных спектров для качественного анализа»
ГОСТ Р 57988	MOD	ASTM E2105 «Стандартная общая методика термогравиметрического анализа (ТГА), совмещенного с инфракрасным анализом (ТГА/ИК)»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированные стандарты; - NEQ — неэквивалентные стандарты.		

УДК 678.01:536.468:006.354 ОКС 13.220.40

Ключевые слова: композиты полимерные, инфракрасная спектроскопия, общие принципы, микроанализ

БЗ 1—2018/20

Редактор *А.А. Кабанов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 06.12.2017. Подписано в печать 29.12.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 21 экз. Зак. 2648.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru