

СТАНДАРТЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОЙСТВ НАНООБЪЕКТОВ

С.Хохлявин
urist@enad.ru

Спектр разрабатываемых стандартов ИСО, предлагающих на базе существующих технологий унифицированные на международном уровне подходы к измерениям и характеристике свойств нанобъектов, достаточно широк. Эти стандарты призваны устранить барьеры на пути коммерциализации нанотехнологий и способствовать переводу созданных разработок на стадию массового изготовления новых объектов.

По мнению д-ра Ш.Ичимура [1] (Японский комитет промышленных стандартов – JISC), возглавляющего 2-ю Совместную Рабочую группу технических комитетов ИСО/ТК229 и МЭК/ТК113, потребность в подобной стандартизации будет возрастать при расширении производства нанопродукции. Соорганизатор заседаний от МЭК/ТК113, занимающуюся вопросами характеристики свойств нано-объектов, – д-р Ю.Ушику (компания Yokohama).

Обзор материалов этой группы логично начать с трех стандартов, имеющих статус технических отчетов и носящих справочный и методический характер. Их публикация ожидается до конца текущего года.

В частности, в 2010 года подготовлен рабочий проект ISO/DTR 11808 «Нанотехнологии – Руководство по методам измерений наночастиц и пределам их применения». В 2011 году работа над ним, которую возглавляет А.Куенат (Британская национальная физическая лаборатория), будет продолжаться.

Из табл.1 видно, что руководство сфокусировано на уже существующих и вновь появляющихся методах и будет иг-

рать роль своеобразного "путеводителя" по современным технологиям и применяемым на практике методам измерений и характеристики нанобъектов. Документ будет включать краткое описание каждого метода и, при наличии возможности, представлять ссылку на соответствующий источник по практике его выполнения, а если имеется – на стандарт.

Область нанотрибологии

С лета 2010 года среди экспертов ведутся интенсивные консультации по проекту ISO/DTR 11811 "Нанотехнологии – Руководство по методам измерений в области нанотрибологии". К сожалению, этот проект, по которому было объявлено финальное голосование, не получил необходимой поддержки и возвращен на доработку. Тем не менее, необходимо отметить, что разработка руководства (табл.2) стала ответом на интенсивное развитие данного направления.

Оценка износа и характера трения в микро- и наномасштабе становится все более важной в микроэлектромеханических (МЭМС) и нанозлектромеханических (НЭМС) системах.

Испытания позволяют получать информацию о контакте между элементами структуры в таких масштабах. Тестирование может быть выполнено в сухих условиях и при наличии смазки, давая важную информацию о производимом в системе трении и о повреждениях, происходящих в исследуемых материалах.

Руководство будет содержать детальные рекомендации о том, как следует выполнять эксперименты в микро- и нанотрибологии, обращая особое внимание на воздействие условий и параметров тестирования на получаемые результаты. Оно не предопределяет условия испытаний, которые должны использоваться в стандартизованном тесте. Их следует выбирать уже после рассмотрения возможного применения исследуемых материалов. В руководстве будут идентифицированы ключевые требования к оборудованию, параметры тестирования, а также необходимые процедуры и протоколы измерений, гарантирующие надлежащее их выполнение. Таким образом, руководство призвано обеспечить последовательность в анализе данных и в обработке возможных ошибок.



Ожидается, что по результатам голосования в рамках Европейского технического комитета CEN/TC352 оба руководства получат общеевропейский (CEN ISO/TR 11808 и CEN ISO/TR 11811), а затем и национальный статус во всех 30 странах-членах Европейского комитета по стандартизации.

Методы измерений для мультистенных углеродных нанотрубок

В 2011 году будет продолжена работа, осуществляемая экспертами 5-й подгруппы под руководством М. Фуминори (корпорация *Mitsubishi Chemical* – Япония) над проектом ISO/DTR 10929 "Нанотехнологии – Мультистенные УНТ – Набор методов измерений".

ИК фотолюминесцентная спектроскопия

В сентябре 2010 года издана техническая спецификация ISO/TS 10867:2010 "Нанотехнологии – Характеризация одностенных УНТ с использованием ИК фотолюминесцентной спектроскопии", разработанная экспертами 4-й подгруппы, организатором заседаний которой выступал Т.Оказаки (AIST – Япония).

Документ описывает стандартные способы характеристики электронных свойств одностенных УНТ, обусловленных малой размерностью последних. В него включены требования к аппаратуре, методам подготовки образцов, процедуре измерений, анализу полученных данных и интерпретации результатов. Важная роль в спецификации принадлежит Приложению А, носящему информативный характер и посвященному особенностям одностенных УНТ, синтезируемых методами "прямой пиролитической инъекции" (ППИ) и "импульсно-лазерного испарения" (ИЛИ). Эта спецификация уже получила национальный статус в ряде европейских стран: Нидерландах, Дании, Великобритании, Франции.

Таблица 1. Структура рабочего проекта ISO/DTR 11808

| Область применения | |
|--|---|
| Нормативные ссылки | |
| Термины и определения | |
| Существенные свойства материалов, подлежащие измерению | |
| Перечень возможных измеряемых параметров | Существенные измеряемые параметры с определенным влиянием на характеристики наночастиц Важные параметры, имеющие определенное влияние в специфических областях применения Другие измеряемые параметры с потенциальным влиянием на свойства Существенные параметры с определенным влиянием на характеристики нановолокон Возможные измеряемые параметры для нановолокон, нанопроводов или нанотрубок |
| Отбор проб | |
| Общие указания | |
| Размер и его распределение | Измеряемые параметры Динамическое рассеяние света (DLS), фотонная корреляционная спектроскопия (PCS) Счетчик уплотнения частиц (CPC) Счетчик сканирования подвижности частиц (SMPS) Счетчик подвижности частиц (FMPS) Статическое рассеяние света (SLS) Малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS) Размерно-эксклюзионная хроматография (SEC) Анализ изображения растровой электронной (SEM), просвечивающей электронной (TEM) и сканирующей зондовой микроскопии (SPM) Анализ дифференциала мобильности (DMA) Осаждение осадка (центробежное или иное) Проточное фракционирование в поле (FFF) Рамановская спектроскопия Прослеживание частиц Электрокинетическая звуковая амплитуда (ESA) Уширение линий рентгеновской дифракции (XRDLB) |
| Форма | Измеряемые параметры Существующие методы измерений |
| Поверхностная область | |
| Поверхностный заряд | Измеряемые параметры Zeta-потенциал Структура |
| Химия поверхности | Измеряемые параметры Оже электронная спектроскопия (AES) Динамично-вторичная масс-спектрометрия (D-SIMS) Ионно-лучевой анализ (IBA) Вторично-ионная масс-спектрометрия (SIMS) Рентгенофлуоресцентная спектроскопия с полным внешним отражением (TXRF) УФ фотоэлектронная спектроскопия (UPS) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) Спектроскопия потерь энергии электронами (EELS) Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля (NFSOM) Термогравиметрический анализ (TGA) ИК-спектроскопия ближней области (NIR) Рамановская спектроскопия Атомный зонд |
| Характеристика порошков | |
| Дисперсия | Методы с измерением Zeta-потенциалом |
| Агрегация-агломерация | Измеряемые параметры Существующие методы измерений |
| Концентрация | |
| Отчетность о результатах | Гранулометрический состав (PSD) Тест-отчет |
| Калибровка и стандарты | |

Таблица 2. Структура ISO/DTR 11811

| | |
|------------------------|---|
| Область применения | |
| Термины и определения | |
| Значение и применение | |
| Принцип | |
| Аппаратура и материалы | Тест-системы Параметры теста |
| Процедура теста | Различные типы теста Методы исследования поверхности |
| Воспроизводимость | |
| Отчет о тесте | |

Газовая хроматография

В декабре 2010 года издана техническая спецификация ISO/TS 11251:2010 "Нанотехнологии – Характеристика изменяемых компонентов в образцах одностенных УНТ с использованием масс-спектрометрии расширенного газового анализа/газовой хроматографии" (табл.3), разработанная экспертами 6-й подгруппы во главе с Я.Сузуки (Япония).

Просвечивающая электронная микроскопия

В стадии обсуждения находится проект технической спецификации ISO/DTS 10797 "Нанотрубки – Использование при исследовании одностенных УНТ просвечивающей электронной микроскопии". Именно при помощи этого метода еще в 1991 году были обнаружены длинные цилиндрические угле-

родные образования, получившие позже название нанотрубок [1]. Первую подгруппу, эксперты которой работают по данному проекту, возглавляют А.Владар (NIST – США) и М.Сузуки (Япония). Публикация документа ожидается осенью текущего года.

Растровая электронная микроскопия

К финальному голосованию готовится проект технической спецификации ISO/DTS 10798 "Нанотрубки – Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ для характеристики одностенных УНТ", разрабатываемый экспертами 2-й подгруппы во главе с Э.Леоне (США).

УФ- и ИК-спектроскопия

Экспертами 3-й подгруппы во главе с М.Юмара (AIST –

Япония) будет продолжена работа над проектом ISO/DTS 10868 "Нанотрубки – Использование УФ- ближней ИК-спектроскопии для характеристики одностенных УНТ", публикация которого ожидается в конце сего года.

Термогравиметрический анализ

Осенью 2010 года на обсуждение был представлен обновленный проект ISO/DTS 11308 "Нанотехнологии – Использование термогравиметрического анализа (ТГА) для оценки чистоты одностенных УНТ", реализуемый экспертами Седьмой подгруппы, возглавляемой д-ром С.Хукер (NIST – США) и Н.Ли (Южная Корея).

О предыдущем проекте и его структуре уже писалось в [2]. Новый документ содержит унифицированный на международном уровне подход к применению ТГА, позволяющего определять в материале металлические примеси. В некоторых случаях метод может дать информацию также об углеродосодержащих примесях как следствие различий в температурах сгорания. Публикация настоящей спецификации ожидается уже осенью сего года.

Рамановская спектроскопия

Эксперты 8-й подгруппы во главе с д-ром А.Уокер – NIST (США) разрабатывают проект спецификации ISO/DTS 10812 "Нанотехнологии – Использование рамановской спектроскопии для характеристики одностенных УНТ". Этот неразрушающий и неинвазивный метод позволяет исследовать структурные и химические трехмерные изображения образцов, получать детальную информацию об их химическом строении [3]. Публикация настоящей спецификации ожидается в следующем году.

ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

В конце 2010 года подготовлен первый рабочий проект новой технической спецификации ISO/WD TS 14101

Таблица 3. Структура ISO/TS 11251:2010

| | |
|---|---|
| Область применения | |
| Нормативные ссылки | |
| Термины и определения | |
| Принцип | |
| Аппаратура | |
| Подготовка образца | |
| Процедуры измерений | Общие положения Масс-спектрометрия расширенного газового анализа (EGA/MS) Масс-спектрометрия расширенного газового анализа/газовой хроматографии (EGA/GCMS) |
| Анализ данных и интерпретация результатов | Качественный анализ Анализ потери массы |
| Точность и неопределенность результатов | |
| Отчет об испытании | |



"Нанотехнологии – Поверхностная характеристика наночастиц золота для наноматериалов со специфическим скринингом токсичности: метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием". Над документом работали эксперты 10-й подгруппы во главе с д-ром Н.В.Сонг (Южнокорейский Институт стандартов и научных исследований).

По мнению ряда зарубежных исследователей [4, 5], наночастицами золота можно управлять размерами, формой и поверхностью лиганда, что делает их идеальными для изучения зависимости между физическими/химическими свойствами и их цитотоксичностью.

В ходе исследований обнаружено, что характеристики поверхности лиганда, в частности, химический состав, молекулярная структура и количество связанных молекул, играют важную роль при определении поведения наночастиц золота.

Абсорбционная ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием – один из эффективных способов идентификации и количественного анализа поверхности наночастиц [6, 7]. Спецификация, публикация которой ожидается в следующем году, призвана обеспечить исследователей указаниями по идентификации поверхности связанных молекул наночастиц золота до и после теста наноматериалов на цитотоксичность.

Индуктивно совмещенная плазменная масс-спектроскопия

На относительно раннем этапе реализации находится работа над проектом ISO/CD TS 13278 "Нанотехнологии – Определение металлических примесей в УНТ с использованием индуктивно совмещенной плазменной масс-спектроскопии", проводимая экспертами 12-й подгруппы, возглавляемой д-ром Ч.Чен (Китайский Национальный Центр нанотехнологических исследований – NCNST). Публикация этой спецификации ожидается не ранее апреля 2012 года.

Перспективные разработки

В конце прошлого года странами-членами ИСО/ТК229 поддержана инициатива Иранского института стандартов и промышленных исследований (ISIRI) по разработке нового международного стандарта ISO 16550 "Наночастицы – Определение мурамной кислоты как биомаркера для наночастиц серебра". Учитывая, что работа по этому проекту только началась, его публикация состоится не ранее середины 2013 года.

В декабре 2010 года Национальная служба Италии по стандартизации (UNI), возглавляющая Технический комитет ИСО/ТК142 "Оборудование для очистки воздушных и других газовых сред", распространила предложение о разработке при участии ИСО/ТК229 (CEN/TC352) в рамках мандата, выданного Еврокомиссией, новой совместной технической спецификации (ISO/CEN/TS) с рабочим названием "Методология определения эффективности фильтрации среды от наноматериалов". Окончательное решение о реализации этого проекта будет принято по результатам голосования стран-членов этих технических комитетов летом текущего года.

В феврале странам-членам ИСО/ТК229 направлено на голосование предложение Японии (JISC) по разработке еще одной темы. Речь идет о проекте будущей технической спецификации ISO/TS WD 17200 "Нанотехнологии – Наночастицы в порошкообразной форме – Характеристики и измерения". Голосование по этому предложению закончится 8 мая сего года, а публикация разработанного документа планируется на май 2014 года.

Настоящая статья представляет собой лишь краткий обзор и, разумеется, не может претендовать на исчерпывающее описание описываемых и разрабатываемых международных стандартов. К сожалению, вовлечение российских специалистов в деятельность второй

совместной рабочей группы остается незначительным: Россия не возглавила ни одну из подгрупп, инициатив с ее стороны по разработке на основе российского опыта международных стандартов в данной области нет, участия в голосовании по проектам Россия не принимает. В результате наша страна, "занимается «догоняющей» стандартизацией, т. е. переводом того, что разработано за рубежом" [8].

Автор выражает искреннюю признательность д-ру Н.В.Сонг, А.Куенату и секретарю ИСО/ТК 229 Д.Хайду за любезно предоставленные материалы, изучение которых позволило подготовить данную статью.

Литература

1. Шинго Ичимура, Моту Юмура. Углеродные нанотрубки и фуллерены в нанотехнологиях: применение и стандартизация. – Мир стандартов, 2007, № 5(16), с.26–28.
2. Хохлявин С.А. Нанотехнологии и стандарты – неразрывный симбиоз. – Наноиндустрия, 2010, № 3, с.32–36.
3. Фишер Х. Комбинация взаимодополняющих технологий в микроскопии. – Наноиндустрия, 2010, № 4, с.50–52.
4. Catherine J. et al. Gold nanoparticles in biology: Beyond toxicity to cellular imaging, Acc. Chem. Res., 2008, 41(12), p. 1721–1730.
5. Chen P.C. et al. Gold nanoparticles – from nanomedicine to nanosensing. Nanotechnology, Science and Applications, 2008, 1, p.45–66.
6. Shukla N. et al. FT-IR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 266, p.178–184.
7. Dablemont C. et al. Functionalization and grafting of platinum nanoparticles on alumina surfaces: FT-IR and XPS study, Langmuir, 2008, 24, p.5832–5841.
8. Ключников В.Н. Стандарты – это реальная саморегуляция. – Генеральный директор, 2010, № 11, с.16–21.