ICS XX.XXX.XX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CSTM XXXXX—202X

聚对苯二甲酸乙二醇酯 表面氢元素含量测量方法 反射电子能量损失谱

Polyethylene terephthalate measurement of surface hydrogen content reflected electron energy loss spectrum

（征求意见稿）

202X-XX-XX 发布　　202X-XX-XX 实施

中关村材料试验技术联盟 发布

前　　言

本文件参照 GB/T 1.1—2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》，GB/T 20001.4《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》给出的规则起草。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会科学试验领域委员会（CSTM/FC98）提出。

本文件由中国材料与试验团体标准委员会科学试验领域技术委员会（CSTM/FC98/TC02）归口。

引　言

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到 202210381689.1 [样品分析方法、装置、设备及存储介质].相关的专利的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构承诺，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备。相关信息可以通过以下联系方式获得：

发明专利名称：202210381689.1 [样品分析方法、装置、设备及存储介质]

专利持有人姓名：范燕、谭军、姜传斌、罗明生、马永会、刘海全、冯松浩、黄玲、李穗敏

地址：528200 广东省佛山市南海区桂城街道环岛南路 28 号

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

聚对苯二甲酸乙二醇酯 表面氢元素含量测量方法 反射电子能量损失谱

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了一种测量求取聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）表面氢元素含量的方法。

本文件采用方法可扩大适用范围，适用于改性 PET 材料。

注：一旦扩展了适用范围，实验室应采用实验手段加以确认。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 33502-2017, 表面化学分析　X 射线光电子能谱(XPS)数据记录与报告的规范要求

GB/T 28894-2012, 表面化学分析　分析前样品的处理

GB/T 30815-2014, 表面化学分析 分析样品的制备和安装方法指南

GBT 22461-2008 表面化学分析 词汇

3 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），化学式为$(C_{10}H_8O_4)_n$，属结晶型饱和聚酯，为乳白色或浅黄色、高度结晶的聚合物，表面平滑有光泽，是生活中常见的一种树脂，在较宽的温度范围内具有优良的物理机械性能，使用温度可达120℃，电绝缘性优良，甚至在高温高频下，其电性能仍较好，但耐电晕性较差，表面能低，抗蠕变性，耐疲劳性，耐摩擦性、尺寸稳定性都很好。

4 原理

已知能量的电子发射到样品表面，大部分电子与材料表面发生弹性碰撞；其余部分电子发生非弹性碰撞进行能量转移，用于激发材料的声子、电子带间跃迁、内壳层的离化等。当材料含有一定的氢元素，由于电子与 H 原子发生碰撞引起能量转移， 反射电子能量损失谱（REELS）图谱中可以观察到较明显的能量损失峰信号，通过软件分别对谱图中弹性损失峰和能量损失峰进行谱图拟合分析，结合各峰的灵敏度因子便可获得材料中氢元素相对含量信息。

5 仪器和设备

5.1 X 射线光电子能谱仪（XPS）

要求配有单色化Al靶、荷电中和及REELS测试H元素含量功能，且配有对应数据分析软件

6 试剂和材料

6.1 导电碳胶：双面带有导电碳粉、真空状态放气量少、具有粘附力的导电胶带

双面带有导电碳粉、真空状态放气量少、具有粘附力的导电胶带

6.2 医用剪刀

6.3 医用镊子

6.4 一次性使用无粉手套

6.5 医用口罩

6.6 无水乙醇（或乙二醇、丙酮）

6.7 无尘布或者无尘纸

6.8 高纯氩气

7 样品

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) （建议选取有3层片层的薄膜样品为待测试样，取中间片层进行待测样品的测试分析），样品尺寸要求小于1cm*1cm，当样品尺寸超过要求尺寸需要根据仪器管理人员的要求进行样品尺寸裁剪，此时需要注意提前进行裁剪工具的清洁及样品表面的保护，尽量减少样品表面污染与损伤。

采用真空加铝箔袋的方式进行样品存储或者直接进行样品加载、预抽真空。

8 试验步骤

8.1 试样制备

用洁净的镊子取出 PET 薄膜，利用剪刀将其尺寸控制在不大于 1cm*1cm，快速将其利用导电碳胶固定在样品台上（镊子夹取时尽量夹取边界位置，防止刮花），放置于仪器进样室内进行预抽真空（整个样品制备过程要求小于 3min）；待真空满足仪器传样要求后将其传送至分析室内(放置时间约为 1h)。

8.2 采集 PET 材料表面全扫谱图和碳、氧元素高分辨窄扫谱图，并获取元素相对百分含量

8.3 优化采集参数，获取最优 REELS 测试参数下数据谱图（电子束能量控制在 1000eV，测试时间控制在 2min 内）

电子束辐照会造成 PET 材料的损伤，在测试参数优化过程中依然需要注意测试范围、采集步长、数据采集次数等实验参数对测试时间的影响，在保障数据质量的前提下尽量减少数据采集时间。

在进行实验数据采集参数优化时，需要采用无辐照的样品进行逐次优化；电子束能量控制在 1000eV, 测试时间控制在 2min 内）；

注：由于聚合物材料对电子束辐照十分敏感，在实验数据采集过程中依然需要注意测试范围、采集步长、数据采集次数等实验参数对测试时间的影响，在保障数据质量的前提下尽量减少数据采集时间。

8.4 优化分析方法

8.4.1 获取样品表面 H 元素以外其余元素相对原子百分含量

8.4.2　获得 H 元素以外其余元素的综合灵敏度因子

8.4.3　获取 H 元素以外其余元素产生的总面积

8.4.4　获取 H 元素引起的损失峰面积

8.4.5　获取 H 元素含量和其余元素整体相对含量

8.4.6　获取含 H 元素在内的其余所有元素的相对原子百分含量

8.5　获得 H 元素在内所有元素的相对原子百分含量

9　精密度

本文件的精密度已通过试验验证，精密度原始数据见附录B。

水平，%	重复性限 r，%	再现性限 %R
36.20	0.94	1.17

10　试验报告

试验报告应当包括下列内容：

a）本标准编号；

b）试样名称、编号、状态和来源；

c）测试结果；

d）测试日期；

e）测定人员。

附录 A

（资料性）

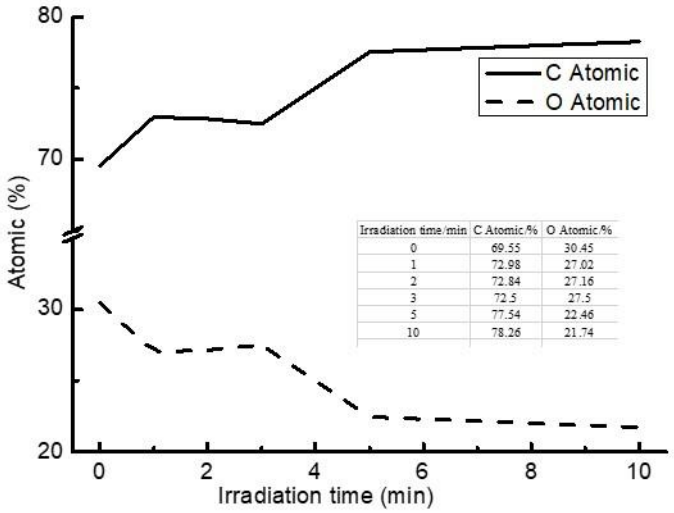
PET 薄膜材料的 REELS 测试谱图

1.1 试样制备

取出洁净新鲜的PET薄膜（建议样品一般为3层结构，取中间层进行测试分析），利用剪刀将其尺寸控制在不大于1cm*1cm，快速将其利用导电碳胶固定在样品台上，放置于仪器进样室内进行预抽真空。待真空满足仪器传样要求后将其传送至分析室内。

1.2 验证聚合物材料对电子枪照射的高度敏感性

利用 REELS 所配用电子枪对样品分别进行照射 0、1、2、3、5、10min 后，关闭电子枪，利用 XPS 常规点分析测试 PET 材料表面，获得 C1s、O1s 谱图。通过观察图 1 中 C、O 元素相对原子百分含量随电子枪照射时间的变化趋势，发现照射时间越长会加剧样品表面损伤；而需要注意的是在数据采集过程中电子枪始终处于开启状态，因此在电子枪开启、实验设置过程中应远离待测样品，尽量避开不必要的电子枪的轰击。



Irradiation time/min	C Atomic %	O Atomic %
0	69.55	30.45
1	72.98	27.02
2	72.84	27.16
3	72.5	27.5
5	77.54	22.46
10	78.26	21.74

图 1　PET 材料 C、O 元素相对原子百分含量随电子枪照射时间的变化

1.3 优化采集参数

由于聚合物材料对电子枪照射十分敏感，在实验数据采集过程中依然需要注意测试范围、采集步长、数据采集次数等实验参数对测试时间的影响，在保障数据质量的前提下尽量减少数据采集时间。

1.3.1 优化数据采集范围

常规 REELS 测试时默认的数据采集范围为 950-1010eV，而常规进行 H 元素含量求取过程中主要分析 1000eV 左右的弹性损失峰及其低动能边由于 H 元素引起的损失峰（H 元素引起的损失峰与弹性损失峰能量差约为 1.6~1.8eV）；通过适当减小数据采集范围可以有效减小不必要的数据采集时间，从而降低测试过程样品的损伤程度。

常规REELS测试时默认的数据采集范围为950-1010eV，采集谱图如图2所示。

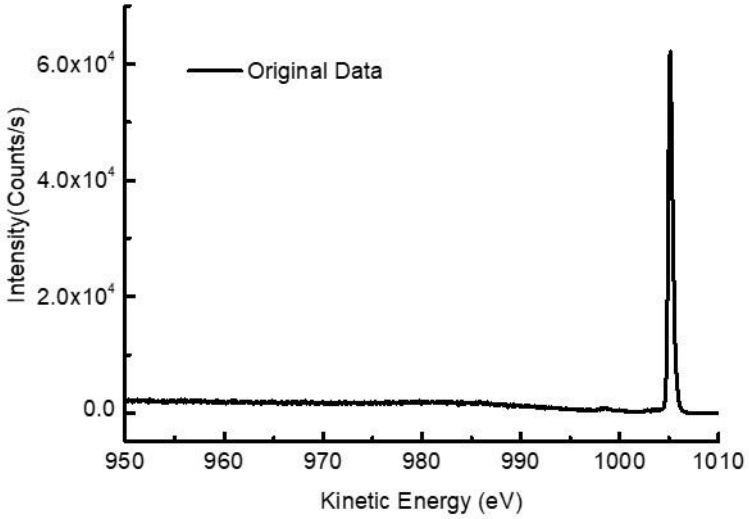


图2　PET材料REELS测试谱图

常规进行H元素含量求取过程中主要分析1000eV左右的弹性损失峰及其低动能边由于H元素引起的损失峰（H元素引起的损失峰与弹性损失峰能量差约为1.6~1.8eV），H元素引起的损失峰的放大图如图3所示，由图可以看出1001-1010eV的数据采集范围已较为合适。

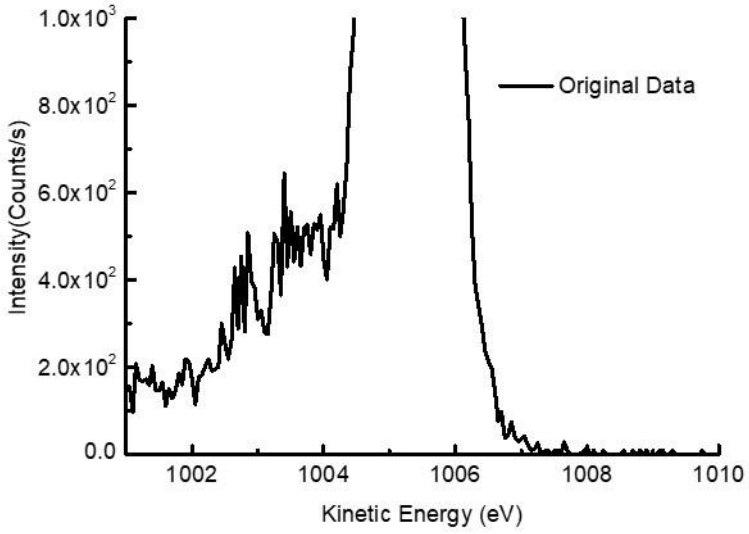


图3　H元素引起损失峰的放大谱图

1.3.2 优化数据采集通能

通能是影响数据采集强度信号和分辨率的关键因素，通能增大可以在牺牲分辨率的同时增强信号强度。需要注意的是REELS测试中由于H元素对应灵敏度因子（0.021）相对其他元素综合灵敏度因子（常规材料除H外其余元素综合灵敏度因子大于1）极小，实际测试谱图中H元素引起的损失峰相对H元素以外其余元素产生的弹性损失峰较弱。因此通能参数是影响数据测试质量的最重要关键因素之一。

图4为其他测试参数保持一致、通能分别设置在1、3、5、8、10eV的测试谱图。在通能为1eV的时候，由于信号过若观察不到H元素引起的损失峰；随着通能的增加、信号的增强通能，H元素引起的损失峰逐渐变得明显；当通能为5eV时H元素引起的损失峰信号最为明显；随着通能的继续增大、分辨率的变差，H元素引起的损失峰信号逐渐被弹性损失峰包覆、掩盖。因此5eV通能为最佳通能测试参数。

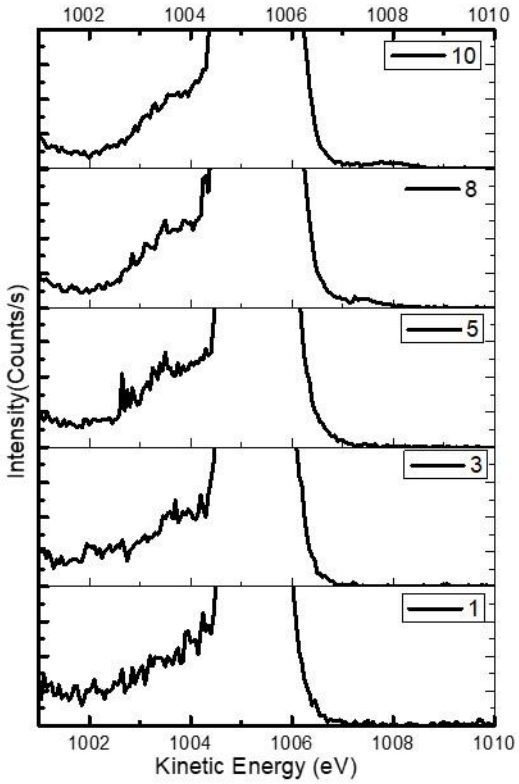


图4 不同通能下H元素引起损失峰的放大谱图

1.3.3 优化数据采集步长

采集步长参数主要影响着数据的分辨率，常规情况下较小步长会得到更好的数据质量；需要注意的是减小数据采集步长意味着单次数据采集时间的增加。对于 REELS 测试而言，减小数据采集步长意味着增加电子枪对样品损伤的严重程度。由于 REELS 测试中 H 元素引起的损失峰相对弹性损失峰较弱，需要通过优化采集步长参数，在获得满意数据质量的前提下尽量选择较大采集步长，以减少数据采集时间和电子束对样品的损伤。

图 5 为采集步长分别为 0.1、0.05、0.02eV 下 H 元素引起损失峰的放大谱图。通过观察可以看出 0.1eV 下 H 元素引起损失峰较为粗糙；0.02eV 下 H 元素引起损失峰较为细致、但由于采集时间过长导致样品损伤明显、H 元素引起损失峰较为不明显；0.05eV 下 H 元素引起损失峰更为明显，为最佳步长测试参数。

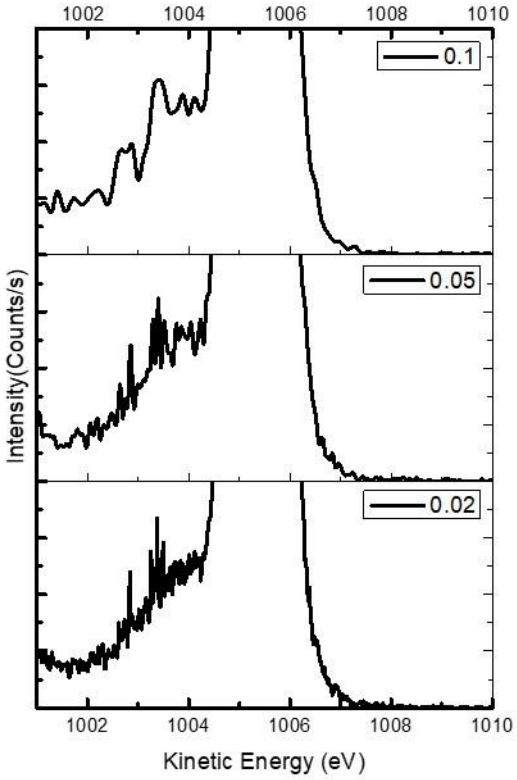


图 5 不同采集步长下 H 元素引起损失峰的放大谱图

1.3.4 优化数据采集遍数

由于REELS测试中H元素引起的损失峰相对弹性损失峰较弱，需要通过增加采集遍数提高数据的信噪比，优化数据采集质量；但一味的增加数据采集遍数会加剧电子束对样品的轰击损伤，因此需要数据采集遍数的参数优化。

由于REELS测试中H元素引起的损失峰相对弹性损失峰较弱，需要通过增加采集遍数提高数据的信噪比，优化数据采集质量；但一味的增加数据采集遍数会加剧电子枪对样品的轰击损伤。通过观察图6可以看出采集遍数设置为8为最佳采集参数。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/935333031202011320