

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (Li, Be, B) В СТЕКЛАХ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА LEA-S500

В.Копачевский, В.Бойков, к. ф.-м. н., ООО "СОЛ инструментс"
sales@solinstruments.com

Определение элементного состава различных материалов – актуальная задача во многих областях научных исследований, производстве, диагностике, экологии, безопасности и т.д. Методов анализа много, каждый имеет свои достоинства и недостатки. В статье обсуждаются результаты определения элементного состава стекол с различным содержанием оксидов лазерным анализатором элементного состава LEA-S500 и преимущества метода LIBS при определении легких элементов.

Из всех методов анализа элементного состава стекла только метод LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) характеризуется выгодной возможностью прямых измерений на объекте исследования – с минимально простой подготовкой к анализу или без нее. Так, для проведения измерений лазерным анализатором элементного состава LEA-S500 (см. рисунок) на стекле обычно проводится плоская шлифовка участка образца, занимающая не более 10-30 секунд. Достоинство использования прибора LEA-S500 проявляется также в широком перечне определяемых элементов, включающем такие легкие элементы, как Li, Be и B. Эти элементы на протяжении десятков лет в большинстве случаев ускользали от внимания аналитиков. Во многом это предопределялось ограничениями применяемого метода РФА на элементы периодической системы с малым атомным весом.

В работе определяли количественное содержание оксидов разных элементов, в том числе и легких – Li, Be, B. С точки зрения метода LIBS, легкие элементы ничем особенным не выделяются в ряду других анализируемых элементов. Их количественное определение относится к обычным рутинным аналитическим задачам.

Для калибровки прибора во всем диапазоне изменения массовой доли анализируемых "легких" компонент Li_2O и BeO в стеклах первоначально готовили образцы сравнения способом

сплавления порошковых проб. Спекание и сплавление проводили при сравнительно невысоких температурах (до 1000°C) на подложке из чистого



Лазерный анализатор элементного состава LEA-S500

кварцевого песка. В качестве основных матриц использовали измельченные тарные стекла пищевого предназначения с минимальным аналитическим сигналом и, соответственно, содержанием Li и Be. В качестве добавок служили реактивный Li_2CO_3 квалификации "ХЧ" и порошок бериллиевой бронзы СО 974 (с массовой долей Be 1,59 %). Анализируемые образцы стекол без добавок готовили аналогичным образом. С помощью прибора LEA-S500 контролировали глубину диффузии материала подложки и однородности сплавленных образцов при многократном разбавлении легких компонент матрицей. Глубина проникновения материала подложки в сплавленный образец не превышала 0,8 мм, этот слой исключали из анализа. Стандартное отклонение аналитических сигналов Li и Be, полученных от разных точек сплавленного образца, не отличалось от стандартного отклонения для монолитных стекол. Калибровку прибора и анализ проводили на монолитных матированных образцах стекла, используя значения массовых долей Li_2O и BeO, полученных на сплавленных образцах методом добавок с разбавлением. Для калибровки прибора на содержание V_2O_5 использовали стандартные образцы предприятия медицинских стекол [1, 2].

Предел обнаружения Li, Be и V в стекле на приборе LEA-S500 при выбранном режиме анализа (300 импульсов с частотой 20 Гц) составил 0,015; 0,07 и 3,0 ppm соответственно. При таких условиях можно определять как значительные массовые доли этих элементов, коренным образом влияющие на свойства стекла, так и их следовые (фоновые) содержания.

Результаты определения массовых долей девятнадцати оксидов в различных образцах стекол представлены в таблице. Характеристикой степени охвата их полного химического состава служит величина оценки аналитических сигналов для других оксидов, не вошедших в перечень таблицы: их суммарное содержание не превышает 0,03%.

Первые две колонки значений в таблице представляют собой результаты измерения массовой доли ряда оксидов в образцах электролампового стекла 36С и 360, полученных на разных стекольных заводах. Обращает на себя внимание, что среди оксидов, массовая доля которых составляет порядка 0,1% и более, наиболее заметное отличие двух образцов по отношению измеренных концентраций наблюдается в случае Li_2O . Соответственно, для образца 36С имеет место существенное нарушение регламента (по ТУ 1,2±0,1% Li_2O). Этот факт с

Результаты анализа химического состава образцов стекла на приборе LEA S500 (м.д., %)

Ком- по- нент	Обозначение образца													
	36С	360	fL	WL	Jo	Зд	Кв	лR	Ш№5	Op	EL	МК	ВАМ S004	ДЖД
SiO ₂	S004	ДЖД	71,07	70,85	72,46	71,10	69,71	71,7	70,98	68,33	71,35	72,33	70,12	72,75
Na ₂ O	7,52	7,60	13,52	13,69	13,05	14,12	13,84	13,21	13,89	14,62	16,16	14,24	14,5*	13,76
K ₂ O	4,74	4,81	0,60	0,64	0,033	0,76	1,11	0,036	0,42	0,91	0,54	0,59	0,16*	0,045
Al ₂ O ₃	2,96	3,22	2,35	1,97	2,00	2,04	2,27	2,15	1,60	2,99	2,30	2,25	2,15*	1,32
CaO	2,03	2,00	8,04	9,65	9,57	8,06	9,19	9,68	9,23	9,11	7,28	10,12	9,4*	10,81
MgO	1,55	1,49	2,92	1,08	0,75	2,54	1,83	2,18	1,10	1,79	0,16	0,15	0,9*	0,97
BaO	9,86	9,14	0,84	1,14	0,98	0,77	0,016	0,55	1,09	0,040	0,53	0,012	1,2*	0,019
SrO	2,99	3,03	0,022	0,0081	0,0038	0,0053	0,0031	0,0076	0,0057	0,028	0,0080	0,078	0,011	0,0021
Li ₂ O	0,71	1,19	0,19	0,26	0,08	0,23	0,12	0,18	0,25	0,16	0,38	0,0008	0,26	0,0013
B ₂ O ₃	0,0043	0,0051	0,073	0,0072	0,81	0,028	1,21	0,0025	0,63	1,23	0,57	0,0017	0,46	0,0014
Fe ₂ O ₃	0,024	0,018	0,034	0,025	0,049	0,033	0,040	0,025	0,022	0,041	0,040	0,025	0,06*	0,030
TiO ₂	0,004	0,023	0,024	0,022	0,0073	0,022	0,025	0,022	0,016	0,030	0,017	0,0058	0,050	0,020
SO ₃	0,06	0,07	0,19	0,25	0,11	0,20	0,20	0,16	0,31	0,22	0,25	0,13	0,17*	0,19
CeO ₂	0,12	0,10	<0,002	0,084	0,030	<0,002	0,091	0,037	0,148	0,093	<0,002	<0,002	0,055	0,019
ZrO ₂	0,013	0,018	0,045	0,038	0,017	0,041	0,063	0,022	0,036	0,132	0,022	0,038	0,036	0,023
MnO	0,020	0,042	0,0033	0,0012	0,0013	0,0031	0,0012	0,0011	0,0007	0,0014	0,036	0,0009	0,002	0,0004
ZnO	0,0037	0,0025	0,050	0,258	0,011	0,017	0,251	0,0008	0,246	0,248	0,0032	0,0012	0,33*	0,0025
BeO	0,0020	0,0022	0,00041	0,0003	0,00044	0,0005	0,00034	0,0004	0,00035	0,00026	0,0023	0,00018	0,00015	0,00009
CuO	0,0006	0,0011	0,0001	0,0001	0,0001	<0,0001	0,0002	<0,0001	0,0002	0,0001	<0,0001	<0,0001	0,04*	0,0001

*Результаты измерений одной из лабораторий, участвующих в сертификации образца на содержание Cr₂O₃ – 0,07%
Образец EL содержит значимое количество As₂O₃ – 0,32%

одной стороны с очевидностью свидетельствует о трудности аналитического контроля содержания этого оксида, а с другой стороны – о важности такого контроля при производстве стекла.

В последующих колонках таблицы представлены результаты анализа на приборе LEA-S500 состава десяти образцов бесцветного тарного стекла для парфюмерно-косметической продукции и сертифицированного образца ВАМ S004 зеленой окраски, а также для сравнения – образца бесцветного тарного стекла для пищевой продукции (последняя колонка). Следует отметить, что выбор образцов стекла (все западноевропейских и американских производителей) носил чисто случайный характер. Видно, что совпадение составов каких-либо стекол при имеющейся точности измерений на приборе [1] практически исключается. Каждый образец по составу строго индивидуален из-за большого числа различных сочетаний массовых

долей проявляющихся компонент. Поэтому получение наиболее полной информации о химическом составе стекла с помощью прибора LEA-S500 позволяет более определенно судить об используемом при его производстве сырье (компонентах) и вместе с тем – о его производителе.

Важность данных о содержании "легких" компонент можно продемонстрировать на примере образца ВАМ S004, сертифицированного на м.д. шестивалентного и общего хрома. Результаты измерений на приборе LEA-S500 для большинства оксидов в этом образце несущественно отличаются от данных анализа методом РФА одной из лабораторий, участвующих в сертификации (помечены звездочкой в таблице). Однако с помощью прибора LEA-S500 в составе этого образца дополнительно обнаружено значительное количество B₂O₃ и Li₂O, а также других оксидов (цифры без звездочки). Это, в свою очередь, дало возможность уточнить содержа-

ние основного оксида SiO_2 (70,1%, а не 70,9%, как указано в сертификационном документе).

Другие образцы тарного стекла для парфюмерно-косметической продукции так же, как и образец ВАР S004, характеризуются значительной суммарной долей "легких" оксидов Li_2O и V_2O_5 (либо по меньшей мере одного оксида Li_2O), учет которых позволяет повысить точность определения, в частности, м.д. основного оксида SiO_2 . Исключение по суммарной массовой доле указанных элементов представляет лишь образец парфюмерного американского стекла с обозначением МК. По своему элементному составу он соответствует тарному стеклу для пищевой продукции, производимому на территории Республики Беларусь и России [1-4], а также представленному в таблице американскому тарному стеклу аналогичного назначения под наименованием ДжД. Соответствие обусловлено прежде всего отсутствием значимых количеств В, Li, Zn, Ва. Содержание Li_2O в образцах американского производства, однако, выше, чем м.д. этого оксида в стеклах российского и белорусского производства (максимальная 7,5; средняя 4,9; минимальная 2,4 ppm).

Следует отметить также, что по результатам измерения на приборе LEA-S500 в совокупности образцов стекол, представленных в таблице, прослеживается связь между концентрациями Li_2O и BeO (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2=0,66$).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Копачевский В., Клемято Д., Бойков В., Кривошеева М., Боброва Л.** Быстрый высокоточный анализ химического состава силикатных стекол и компонентов для их производства на анализаторе элементного состава LEA-S500. – Glass Russia, 2012, февраль, с.27-30.
2. **Копачевский В., Клемято Д., Бойков В., Кривошеева М., Боброва Л.** Аналитический контроль химического состава стекла с использованием лазерного анализатора LEA-S500. – Glass Russia, 2010, май, с.28-30.
3. **Копачевский В., Клемято Д., Бойков В., Кривошеева М., Боброва Л.** Аналитический контроль производства стекла. – Glass Russia, 2011, февраль, с.28-30.
4. ГОСТ Р 52022-2003. Тара стеклянная для пищевой и парфюмерно-косметической продукции. Марки стекла.