

Анализ химического состава стекол, керамики и кристаллов

За последние десятилетия элементная аналитическая химия существенно изменилась с развитием методов инструментального анализа и производством современных приборов. Для исследования химического состава стекол, керамики и кристаллов рассмотрим лазерный анализатор элементного состава LEA-S500.

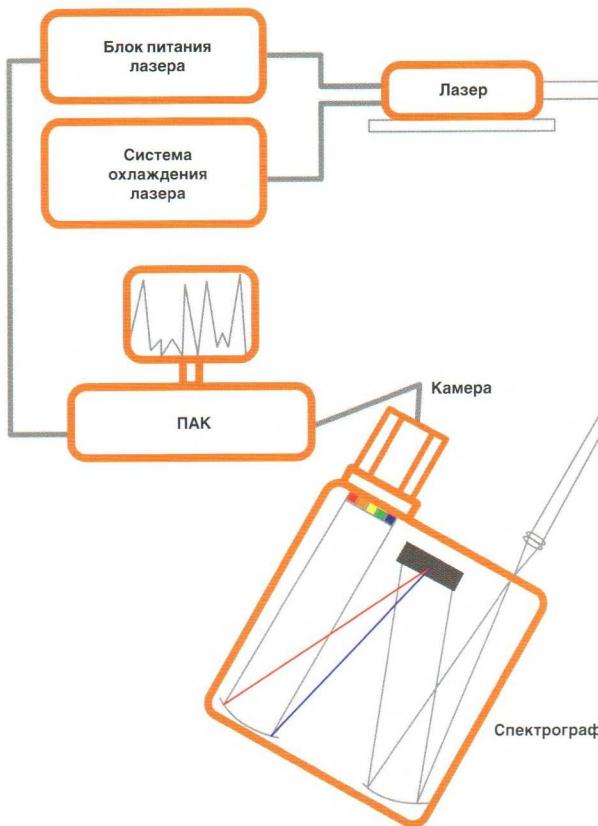


РИС. 1.

Анализатор состоит из следующих основных частей: импульсного лазера; системы сбора, передачи и пространственного разложения на монохроматические составляющие оптического излучения — спектрографа; системы регистрации спектров (детектора) — цифровой камеры; программно-аппаратного комплекса (ПАК) управления системой, отображения, архивирования спектров и результатов анализа.

Ценность новых методов, прежде всего, определяется такими качествами как:

- минимальная или простая механическая подготовка пробы;
- многоэлементность (одновременный полный элементный анализ пробы);
- экспрессность (время получения результата анализа 3–5 минут с учетом пробоподготовки);
- широкий диапазон измерения концентраций;
- низкие пределы обнаружения элементов;
- простота анализа (нажал на клавишу — получил результат);
- возможность анализа малых объемов материала и возможность выполнения большого количества таких анализов за короткое время;
- безопасность для персонала;
- отсутствие при обслуживании дорогостоящих расходных материалов.

Более 15 лет ООО «СОЛ инструментс» (до мая 2012 фирма называлась «СОЛАР ТИИ») работает над созданием аналитического оборудования, отвечающего самым смелым пожеланиям специалистов. Мы предлагаем уникальное решение отвечающее вышеперечисленным требованиям на основе LIBS технологии.

LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) — современный аналитический метод элементного анализа, обеспечивающий высокоточный многоэлементный анализ химического состава пробы в режиме реального времени.

В настоящий момент не существует общепринятого перевода на русский язык названия метода. В источниках информации можно встретить несколько вариантов названия: ЛАЭС — лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, ЛИЭС — лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (I), АЭС-ПИЛ — атомно-эмиссионная спектроскопия плазмы индуцированной лазером.

Метод основан на возбуждении атомов элементов материала пробы импульсом лазерного излучения, сфокусированным на поверхность пробы, разложении излучения атомов элементов в спектр, измерении аналитических сигналов, пропорциональных интенсивности спектральных линий, и последующем определении массовых долей элементов с помощью градуировочных графиков.

Спектральный состав излучения лазерной плазмы любого химического элемента неповторим и уникален, что позволяет безошибочно идентифицировать по спектру присутствие элемента в пробе, а по интенсивности спектральной линии определить его концентрацию. Спектр многокомпонентного вещества состоит из спектральных линий химических элементов, входящих в его состав.

Основные узлы прибора для проведения анализа методом LIBS схематически приведены на блок-схеме — Рисунок 1.

На нашем предприятии наложен серийный выпуск Анализаторов элементного состава LEA-S500.

LEA-S500 — современный мощный атомно-эмиссионный спектральный прибор с фотоэлектрической регистрацией спектра, объединяющий инновационные технологии в области лазерной, спектральной, измерительной, цифровой техники и программного обеспечения, позволяющий определить элементный (химический) состав пробы за считанные минуты.

Определяемые элементы — от H до U, диапазон измерения — от ppb до 100 %. Масса вещества необходимого для анализа — от 50 нанограмм. Время выполнения многоэлементного анализа с учетом времени пробоподготовки — 1–15 минут. Время выполнения 400 анализов по определению однородности материала — 5–7 минут.

Наши технические решения гарантируют:

- Правильность и высокую прецизионность измерений
- Низкий предел обнаружения элементов
- Анализ различных элементов в любых твердых пробах
- Использование аналитических линий с наилучшей концентрационной чувствительностью, свободных от взаимных наложений
- Максимальную эффективность использования аналитического светового сигнала
- Удобство в работе и обслуживании
- Безопасную работу и защиту персонала от воздействия вредных факторов

Применение прибора для анализа химического состава различных материалов — металлов, сплавов, стекла, шихтовых материалов, калийных солей, керамики, оgneупоров, примесей и микропримесей — представлены в ряде публикаций (2–12).

ТАБЛИЦА 1
Данные измерений химического состава стекла Е на анализаторе LEA-S500

№ П/П	МАССОВАЯ ДОЛЯ ОКСИДА, %											
	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	F	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
1	18,310	14,420	9,610	3,420	0,570	0,270	0,110	0,220	0,032	0,010	0,006	53,010
2	18,470	14,430	9,550	3,380	0,560	0,250	0,140	0,195	0,037	0,012	0,008	52,960
3	18,530	14,370	9,490	3,460	0,510	0,240	0,120	0,200	0,035	0,013	0,009	52,950
4	18,437	14,407	9,550	3,420	0,547	0,253	0,123	0,205	0,035	0,012	0,008	52,973
5	18,479	14,402	9,530	3,420	0,539	0,248	0,128	0,200	0,036	0,012	0,008	52,961
Среднее	18,445	14,406	9,546	3,420	0,545	0,252	0,124	0,204	0,035	0,012	0,008	52,971
ОСКО, %	0,448	0,158	0,454	0,827	4,218	4,394	8,841	4,715	5,233	9,410	14,250	0,044



РИС. 2
Анализатор элементного состава LEA-S500 (ООО «СОЛ инструмент», Республика Беларусь).

ТАБЛИЦА 2.

Диапазоны измерений и относительные стандартные отклонения результатов измерений содержания оксидов в хрустальном стекле

ОКСИД	ДИАПАЗОН ИЗМЕРЕНИЙ, %	ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СТАНДАРТНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ, %
SiO ₂	51,80–61,70	0,6
PbO	23,80–32,70	1,0
K ₂ O	8,80–16,20	1,2
Na ₂ O	0,10–8,20	9,0–1,2
B ₂ O ₃	0,01–2,00	8,0–2,0
ZnO	0,01–1,10	12,0–3,0
As ₂ O ₃	0,20–0,40	2,5
Al ₂ O ₃	0,02–0,40	2,0
Fe ₂ O ₃	0,008–0,040	30,0–8,0
CaO	0,01–0,09	2,8
MgO	0,004–0,090	18,0–8,0
BaO	0,01–1,25	5,5–1,0
SrO	0,0004–0,200	14,0–2,5
MnO	0,001–0,140	20,0–5,0
TiO ₂	0,015–0,023	7,0
ZrO ₂	0,015–0,350	6,5–3,5
SnO ₂	0,003–0,010	25,0–6,0
CdO	0,0001–0,0004	15,0
Er ₂ O ₃	0,001–0,020	20,0–4,5
Li ₂ O	0,0001–0,0003	10,0

ное СКО 5 параллельных измерений капли стекла известного состава приведены в таблице 1. Измерения проводились в течение рабочего дня, после калибровки прибора.

Анализ хрустальных стекол

Красота, товарный вид, возможность тонкой обработки, долговечность хрустальных изделий скрыты в секретных пропорциях компонентов. Красота чешского хрусталя не тускнет со временем, посуда не отбивается, не трескается, материал допускает тонкую механическую обработку. В чем секрет? В химическом составе.

Мы провели сравнительный анализ чешских и отечественных хрусталей и с удивлением отметили существенные различия, наличие «секретных» легирующих компонентов. Результаты этой работы мы опубликуем в ближайшее время.

Сейчас же мы остановимся на общем анализе. Пробоподготовка образ-

ТАБЛИЦА 3

Результаты анализа образцов кристаллических и керамических фторидных материалов, полученные на лазерном анализаторе LEA-S500

ОБРАЗЕЦ	МОНОКРИСТАЛЛ BaF ₂	КЕРАМИКА BaF ₂	МОНОКРИСТАЛЛ CaF ₂	КЕРАМИКА CaF ₂
ЭЛЕМЕНТ	МАССОВАЯ ДОЛЯ, ppm			
Sr	260	5.0	83	12
Mn	0.08	0.46	0.08	<0.03
Fe	0.7	1.9	0.6	1
Ni	<0.4	1.1	<2	<2
Ba	основа	основа	1.9	1.1
Mg	7	3.7	3.1	0.2
Si	29	13	3.2	2.4
Al	1.3	<0.6	2.9	1.1
Ca	57	28	основа	основа
K	2.1	2.8	5.8	0.8
Na	1.7	1.6	3.8	4.3
Cd	<0.2	<0.2	<0.3	<0.3
Y	<1	<1	2.2	<0.3

цов заключалась в плоской шлифовке поверхности и занимает, как правило, несколько десятков секунд. Результаты измерений представлены в Таблице 2. Время калибровки прибора не превышает 20 минут, время измерений 5–7 минут.

Следует отметить, что прибор и метод позволяют определять легкие элементы (Н, Не, Li), недоступные для метода РФА. Предел обнаружения Li₂O для стекла составляет 2 ppb. Поэтому не представляет затруднений измерения массовой доли этого оксида на уровне единиц ppm (таблица 2) и более высоких содержаний (к примеру, 1,2±0,1 % Li₂O в электроламповом стекле). Погрешность таких измерений не превышают погрешности измерений прочих щелочных оксидов (Na₂O и K₂O).

Отсутствие возможности регистрации сигнала Li со всей очевидностью создает огромные трудности анализа литий-содержащих стекол методом РФА. Эти трудности касаются не только оценок содержания лития (косвенных, по разности от 100% суммы всех оксидов), но и точности определения всех составляющих стекла данным методом.

Анализ оптической керамики и кристаллов

Особую актуальность имеет определение малых и следовых количеств элементов в оптических кристаллах и оптической керамике, поскольку присутствие дополнительных элементов оказывает влияние на их свойства: спектрально-генерационные, механические и др.

В таблице 3 представлены результаты анализа на приборе LEA-S500 различных имеющихся у нас образцов BaF₂ и CaF₂. В качестве образцов срав-

нения при измерениях на LEA-S500 использовались СО натрий-кальций-силикатного стекла. Относительные стандартные отклонения результатов измерений не превышает 15–30% (Sr в монокристаллах — <7%), что сравнимо с измерениями методом массспектрометрии, описанном в [13].

Полученные результаты показывают, что по аналитическим возможностям определения малых и следовых количеств элементов в оптических кристаллах и керамике измерения с помощью прибора LEA-S500 не уступают масс-спектрометрии — одному из самых чувствительных и дорогостоящих методов анализа.

Выводы

Использование нового современного анализатора элементного состава LEA-S500 открывает совершенно новые возможности в исследовании материалов. Анализатор позволяет осуществлять быстрый, высокоточный контроль химического состава и распределения примесей.

Дополнительным преимуществом является одновременный учет содержания элементов (оксидов), присутствующих в малых количествах и обычно остающихся вне сферы лабораторного анализа.

Достигается точность анализа, сравнимая с точностью аттестации стандартных образцов.

Сочетание высокой точности, многоэлементности, экспрессности, низкой трудоемкости и невысокой стоимости анализа, получаемое при использовании анализатора LEA-S500, недостижимо другими ныне существующими методами анализа.

Копачевский В.Д., Клемято Д.В., Бойков В.Н., Боброва Л.А., Кривошеева М.А.,

Литература

- Д. Кремерс, Л. Радзиемски, Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, Техносфера, Москва, 2009.
- В. Д. Копачевский, LEA-S500 — Универсальная мини-лаборатория контроля качества продукции, «Аналитика», № 2, 2012 .
- Копачевский В. Д., Кривошеева М. А., Практика применения лазерного анализатора элементного состава LEA S 500 для анализа стекла, керамики, шлаков и других материалов. Сборник материалов 14-го научно-практического семинара «АНАЛИТИКА 2006», С. Петербург, 2006.
- В. Копачевский, М. Кривошеева, Д. Клемято, Определение химического состава материалов лазерным анализатором LEA-S500, Фотоника, 3/2007.
- Копачевский В. Д., Клемято Д. В., Бойков В. Н., Кривошеева М. А., Боброва Л. А. Анализ химического состава стекла и огнеупоров на лазерном анализаторе LEA S500. Сборник материалов 16-го научно-практического семинара «АНАЛИТИКА 2008», стр. 18. С. Петербург, 2008.
- Копачевский В. Д., Клемято Д. В., Бойков В. Н., Кривошеева М. А., Боброва Л. А. Новые методики анализа материалов на анализаторе LEA-S500, НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ, № 4/2009.
- В. Д. Копачевский, Д. В. Клемято, В. Н. Бойков, М. А. Кривошеева, Л. А. Боброва. Быстрый высокоточный анализ химического состава силикатных стёкол и компонентов для их производства на анализаторе элементного состава LEA-S500.— Glass Russia, февраль, 2012.
- D.Karacheuski,D.V.Klemiata, U.N.Baikou, M.A.Krivosheeva, L.A.Bobrova. Chemical Analysis of Potassium Chloride by Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy using LEA S500 Elemental Analyzer, 6 th EMSLIBS11-15 September 2011, Poster — 108, p.194.
- Pouzar M., Kratochvíl T., Kaski S., Kaiser J., Knoteck P., Čapek L., Černohorský T., Effect of particle size distribution in laser-induced breakdown spectroscopy analysis of mesoporous V-SiO₂ catalysts, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 26 (11), 2281-2288 (2011).
- Pouzar M., Kratochvíl T., Čapek L., Smoláková L., Černohorský T., Krejčová A., Hromádko L., Quantitative LIBS analysis of vanadium in samples of hexagonal mesoporous silica catalysts, Talanta 83 (5),1659–1664 (2011).
- Pouzar M., Černohorský T., Průšová M., Prokopčáková P., Krejčová A., LIBS analysis of crop plants, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 24 (7), 953–957 (2009).
- Pouzar M., Průšová M., Prokopčáková P., Černohorský T., Wiener J., Krejčová A., LIBS analysis of chromium in samples of dyed wool fabric, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 24, 685–688 (2009).
- Теплопроводность оптической керамики из CaF₂/ П. А. Попов, К. В. Кудельский, И. А. Миронов, А. Н. Смирнов, П. Л. Смолянский, П. П. Федоров, академик В. Б. Осико, Т. Т. Басиев / Доклады Академии Наук. — 2007. — Т.412, №2. — С.185–187.