

# Расширение перечня анализируемых элементов в стекле на анализаторе элементного состава LEA-S500

Метод LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) характеризуется выгодной возможностью прямых измерений на объекте с минимально простой подготовкой к анализу или без нее.

Для количественного определения элементного состава стекла на лазерном анализаторе LEA-S500 обычно проводится плоская шлифовка участка образца, занимающая не более 10–30 секунд. При этом перечень определяемых элементов включает до 16–20 оксидов, суммарная массовая доля которых

составляет не менее 99,97% [1]. В бесцветных натрий-кальций силикатных и бор-силикатных стеклах отмечаются четырнадцать оксидов, массовая доля (м. д.) которых в образце с большой вероятностью составляет не менее 0,001%. Кроме основных и стеклообразующих (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O,

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сюда входят следующие оксиды: SrO, BaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO и MnO.

Отличие суммы массовых долей оксидов от 100% представляет собой характеристику степени охвата полного химического состава стекла и связано с оценкой аналитических сигналов для других оксидов, не вошедших в перечень: V, Ge, редкоземельных и др. элементов.

Необходимо подчеркнуть возможность включения в анализируемый перечень оксидов таких легких элементов как Li, Be и B, которые с точки зрения метода LIBS ничем особенным не выделяются в ряду других анализи-

ТАБЛИЦА 1

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

КОМПОНЕНТ	ОБОЗНАЧЕНИЕ ОБРАЗЦА													
	36С	360	fL	WL	Jo	Зд	Кв	лR	Ш№5	Op	EL	МК	ВАН S004	Джд
SiO <sub>2</sub>	67,36	67,21	71,07	70,85	72,46	71,10	69,71	71,70	70,98	68,33	71,35	72,33	70,12	72,75
Na <sub>2</sub> O	7,52	7,6	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 <sub>2</sub> O	4,74	4,81	0,6	0,64	0,033	0,76	1,11	0,036	0,42	0,91	0,54	0,59	0,16*	0,045
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96	3,22	2,35	1,97	2	2,04	2,27	2,15	1,6	2,99	2,3	2,25	2,15*	1,32
CaO	2,03	2	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	1,1	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	0,04	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	0,008	0,078	0,011	0,0021
Li <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,024	0,018	0,034	0,025	0,049	0,033	0,04	0,025	0,022	0,041	0,04	0,025	0,06*	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,004	0,023	0,024	0,022	0,0073	0,022	0,025	0,022	0,016	0,03	0,017	0,0058	0,05	0,02
SO <sub>3</sub>	0,06	0,07	0,19	0,25	0,11	0,2	0,2	0,16	0,31	0,22	0,25	0,13	0,17*	0,19
CeO <sub>2</sub>	0,12	0,1	<0,002	0,084	0,03	<0,002	0,091	0,037	0,148	0,093	<0,002	<0,002	0,055	0,019
ZrO <sub>2</sub>	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	0,02	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	0,05	0,258	0,011	0,017	0,251	0,0008	0,246	0,248	0,0032	0,0012	0,33*	0,0025
BeO	0,002	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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,07 %. Образец EL содержит значимое количество As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,32 %.

руемых элементов. Их количественное определение следует отнести к обычным рутинным аналитическим задачам. Однако на протяжении десятков лет в абсолютном большинстве случаев они отсутствовали в результатах анализа и ускользали от внимания аналитиков. Во многом это предопределялось ограничениями традиционно применяемого метода РФА на элементы периодической системы с малым атомным весом.

В данной работе мы попытались восполнить этот пробел и уделили основное внимание количественному определению указанных легких элементов и их значимости в ряде образцов стекла.

Для калибровки прибора во всем диапазоне изменения м. д. анализируемых «легких» компонент  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BeO}$  в стеклах, первоначально готовили образцы сравнения способом сплавления порошковых проб. Спекание и сплавление проводили при сравнительно невысоких температурах (до  $1000^\circ\text{C}$ ) на подложке из чистого кварцевого песка.

В качестве основных матриц использовали измельченные тарные стекла пищевого предназначения с минимальным аналитическим сигналом и соответственно содержанием  $\text{Li}$  и  $\text{Be}$ . В качестве добавок служили реактивный  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  квалификации хч и порошок бериллиевой бронзы СО 974 (с м. д.  $\text{Be}$  1,59 %). Анализируемые образцы стекол без добавок готовили аналогичным образом. С помощью прибора LEA-S500 осуществляли контроль глубины 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, соответствующий слой исключали из анализа. Стандартное отклонение аналитических сигналов  $\text{Li}$  и  $\text{Be}$ , полученных от разных точек сплавленного образца, не отличалось от стандартного отклонения для монолитных стекол. С использованием значений массовых долей

$\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BeO}$ , полученных на сплавленных образцах методом добавок с разбавлением, в дальнейшем калибровку прибора и анализ проводили на монолитных матированных образцах стекла.

Для калибровки прибора на содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  использовали стандартные образцы предприятия медицинских стекол [1, 2].

Предел обнаружения  $\text{Li}$ ,  $\text{Be}$  и  $\text{B}$  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. Отсюда следует возможность определения как значительных массовых долей этих элементов, коренным образом влияющих на свойства стекла, так и их следовых (фоновых) содержаний.

Результаты определения массовых долей девятнадцати оксидов в ряде различных образцов стекол представлены в таблице. Первые две колонки значений представляют собой результаты измерения для образцов электролампового стекла

РЕКЛАМА ТОВАР СЕРТИФИЦИРОВАН

## ITALIAN *detail*

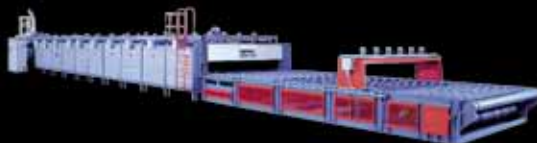


Мурано, февраль 2010 г.  
Отгрузка печи отжига  
стеклянной тары  
для компании Ferro Murano

### Верное решение всех Ваших вопросов!

Вот уже 40 лет мы поставляем стекловой промышленности:

- печи для отжига стеклянной тары
- печи для отжига декорированной стеклотары
- линии закалки стеклянных изоляторов и посуды
- двух- и трехосевые загрузчики (стакеры)
- грануляторы стекломассы
- печи для подогрева стекловых форм



Представитель в России: ООО «Ритстекло» • [www.ritsteklo.ru](http://www.ritsteklo.ru)



[www.casmetapa.it](http://www.casmetapa.it)

36С и 360, полученных на разных стеклозаводах. Следует отметить, что среди оксидов, м. д. которых составляет порядка 0,1% и выше, наиболее значительное отличие двух образцов наблюдается в случае  $\text{Li}_2\text{O}$ . Соответственно, для образца 36С имеет место существенное нарушение регламента (по ТУ  $1,2 \pm 0,1\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ ). Этот факт с одной стороны с очевидностью свидетельствует о трудности аналитического контроля содержания этого оксида, а с другой стороны — о важности этого контроля при производстве стекла.

В последующих колонках таблицы представлены результаты анализа состава десяти образцов бесцветного тарного стекла для парфюмерно-косметической продукции и сертифицированного образца ВАМ S004 (зеленой окраски), а также для сравнения, результаты анализа 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 ввиду 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 существенно 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  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{O}$ , а также других оксидов (цифры без звездочек). Это в свою очередь дало возможность уточнить содержание основного оксида  $\text{SiO}_2$  (70,1%, а не 70,9%, как указано в сертификационном документе).

Другие образцы тарного стекла для парфюмерно-косметической продукции так же, как и образец ВАМ S004, характеризуются значительной суммарной долей «легких» оксидов  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (либо, по меньшей мере, одного оксида  $\text{Li}_2\text{O}$ ), учет которых позволяет повысить точность определения, в частности, м. д. основного оксида  $\text{SiO}_2$ . Исключение по суммарной м. д. указанных элементов представляет лишь образец парфюмерного американского стекла с обозначением МК. По своему химическому составу он соответствует тарному стеклу для пищевой продукции, производимому на территории Республики Беларусь и России [1–4]), а также,

представленному в таблице американскому тарному аналогичного назначения, под наименованием ДЖД. Соответствие обусловлено, прежде всего, отсутствием значимых количеств В, Li, Zn, Ва. Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  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 стекло, представленных в таблице, прослеживается пропорциональная связь между концентрациями  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BeO}$  (коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,66$ ). ■

*В. Д. Копачевский, В. Н. Бойков,*  
ООО «СОЛ ИНСТРУМЕНТС»

## Литература

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



**LEA-S500**  
Лазерный анализатор элементного состава

- Высокоточное определение полного химического состава металлов и сплавов за несколько минут
- Качественный, полуколичественный и количественный анализ
- Минимальная пробоподготовка
- Высокая чувствительность измерений
- Анализ включений, пороков, дефектов
- Безопасность работы



**SOL**  
instruments  
20 лет с вами!

Определяемые элементы от H до U

Диапазон измерения от 0,01 ppm до 100 %

ООО «СОЛ инструментс»  
тел.: +375 17 290-07-17  
факс: +375 17 290-07-16

220005, Минск, пр. Независимости, 58-10, РБ  
почтовый адрес: Минск 220005 РБ, а/я 235

sales@solinstruments.com  
www.solinstruments.com