

В. В. Сакович, Л. А. Боброва, Т. В. Шарыхина (НПООО «Белинтераналит»);
Н. И. Заяц, доцент; Н. Н. Бубырь, студентка

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА

The method of the glass chemical content defining using atomic-emission method has been worked out.

Стекла являются многокомпонентными системами: промышленные составы содержат, как правило, не менее пяти компонентов, а специальные и оптические могут содержать более десяти компонентов. При таком количестве вводимых компонентов и высоких температурах синтеза, очень трудно сохранить постоянство состава стекол, от которого зависят их основные технологические, физико-химические и механические свойства. Стабильность химического состава определяется многими технологическими факторами: температурой синтеза, видом сырьевых материалов, способом варки, окислительно-восстановительными условиями и др. Соответствие расчетного и полученного составов стекол является неперенным условием технологии изготовления стеклоизделий. Поэтому современное стекольное производство немисливо без анализа химического состава сырьевых материалов и стекла.

Особенно высокие требования предъявляются к химическому составу медицинского стекла. Ассортимент медицинского стекла включает тару аптечно-медицинскую, ампулы, предметы ухода за больными, дрот товарный, используемый как полуфабрикат для изготовления ампул, флаконов, шприцевых цилиндров, пробирок. Из медицинских стекол изготавливают стеклоизделия, применяемые для упаковки, хранения и отпуска лекарственных средств, поэтому они не должны содержать оксидов тяжелых металлов, должны обладать высокой химической устойчивостью к соответствующим реагентам и термической устойчивостью.

Выбор метода контроля химического состава стекол, который бы обеспечивал соответствующую точность, чувствительность и экспрессность анализа, является актуальной задачей.

Традиционно для контроля химического состава применяются методы «мокрой» химии. Методики являются длительными, иногда требуют дорогостоящих и дефицитных реактивов и их применение чаще всего связано с проведением достаточно трудоемкой операции перевода стекла в раствор. Учитывая разнообразие вводимых компонентов и длительность их отдельного определения, проведение химического состава стекол является сложной трудоемкой задачей. Так, полный химический анализ стекла включает в

себя большое количество аналитических операций (что увеличивает возможность ошибок анализа) и длится обычно три-четыре дня.

Анализ литературы показал, что для определения отдельных компонентов, входящих в состав стекол, могут быть использованы методы: атомно-абсорбционной спектроскопии, инверсионной вольтамперометрии, рентгенофлюоресцентный и др.

Перспективным для целей химического контроля состава стекол является метод атомно-эмиссионной спектроскопии, который характеризуется высокой чувствительностью, экспрессностью и точностью, не требует перевода стекла в раствор и позволяет одновременно определять несколько компонентов.

Цель исследований – разработка методики определения четырех компонентов (алюминия, бора, бария и железа) в медицинских стеклах атомно-эмиссионным методом. Для проведения исследований использовались Государственные стандартные образцы состава и свойств стекол (ГСО) различных марок, химический состав (массовые доли оксидов алюминия, бора, бария и железа) которых известен из сертификата.

Измерения проводили на атомно-эмиссионном приборе типа АЭМС (производства НПООО «Белинтераналит», Беларусь), который предназначен для определения элементного состава сырья, силикатных материалов и веществ неизвестного состава. Спектрометр является средством измерения, который внесен в Госреестр СИ Республики Беларусь под № РБ 03 11 0498 01.

Атомно-эмиссионный метод основан на измерении спектров испускания, полученных при испарении анализируемого вещества, под воздействием электрического разряда. Каждый элемент дает свой, характерный только для него спектр, анализ которых позволяет установить химический состав вещества.

Разработка методики состояла в оптимизации условий одновременного определения алюминия, бора, железа и бария с минимальной погрешностью. Для этого необходимо: установить метод введения пробы в источник возбуждения спектра; подобрать буфер и выбрать элементы сравнения.

Известно несколько способов подачи пробы в источник возбуждения спектра: в виде металлических электродов, порошков, растворов,

расплавов, газов. Метод введения пробы выбирается в зависимости от агрегатного состояния анализируемой пробы, требуемой точности и чувствительности анализа [1].

Наиболее простым методом введения в источник возбуждения спектра твердых, непроводящих электрический ток образцов (руды, минералы, стекла, огнеупоры и т. д.) является анализ порошка. Измельчение, истирание и тщательное перемешивание анализируемого образца позволяет получить хорошее усреднение состава (однородность). При анализе порошков их легко смешивать с различными добавками: буферами, веществом, служащим внутренним стандартом, что существенно расширяет аналитические возможности. На основании вышесказанного, подготовку образцов стекла для проведения измерений осуществляли измельчением и растиранием в порошок в агатовой ступке до тонины помола 200 меш.

В настоящей работе для введения полученного порошка в источник возбуждения спектра использовали испарение пробы из кратера графитового электрода.

С целью повышения точности анализа при испарении пробы из кратера графитового электрода применяли электроды с тонкими стенками. Для проведения измерений использовали промышленно выпускаемые электроды: верхний – марки Э-01; нижний – марки Э-02. Электроды заполняли в соответствии с инструкцией по их применению.

Для равномерного испарения анализируемую пробу предварительно смешивали с графитовым порошком. В этом случае при расплавлении отдельных частиц стекла, мелкие капельки адсорбируются графитовым порошком, что способствует стабильному поступлению пробы в разряд и предотвращению ее выброса из канала электрода.

Известно, что состав и структура пробы влияют на температуру плазмы. При включении в состав буфера солей щелочных металлов, понижающих температуру плазмы и способствующих стабилизации условий испарения пробы, достигается корректная регистрация интенсивностей линий анализируемых элементов.

Правильно подобранный состав буфера и соотношение его с пробой позволяют минимизировать влияние третьих компонентов (матричного эффекта).

Для определения массовых долей оксидов алюминия, бария, бора, железа в стекле были выбраны аналитические линии чувствительные для работы в заданных интервалах концентраций. Рекомендуемые аналитические линии элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аналитические линии определяемых элементов

Определяемый элемент	Оксид	Длина волны, нм
Алюминий (Al)	Al ₂ O ₃	257,509
		236,705
Железо (Fe)	Fe ₂ O ₃	248,327
		248,814
Бор (B)	B ₂ O ₃	249,677
Барий (Ba)	BaO	233,527

С целью исключения случайных погрешностей результатов анализа, обусловленных случайными изменениями условий испарения пробы, вводили элемент сравнения – внутренний стандарт – и проводили измерение относительной интенсивности двух спектральных линий.

Применение внутреннего стандарта наиболее эффективно, когда элементы достаточно гомологичны, а их физико-химические свойства и энергии возбуждения близки.

Энергии ионизации атомов анализируемых элементов и элементов сравнения приведены в табл. 2.

Концентрации исследуемых оксидов в стекле определяли по градуировочному графику зависимости массовой доли оксида элемента от относительной интенсивности спектральной линии. Смеси для градуировки прибора готовили из Государственных стандартных образцов (ГСО): алюминия РБ 1548 БИАС АЛ; бария РБ 1569 БИАС БР; бора РБ 1561 БИАС БО; железа РБ 786 БИАС ЖЛ.

Подбор состава буферной смеси, состоящей из графитового порошка, элемента сравнения и буферирующих агентов осуществляли, используя ГСО стекол различных марок с аттестованным значением содержания исследуемых оксидов элементов. Критерием достижения оптимального состава буферирующей смеси служила полученная погрешность. В качестве элементов сравнения были опробованы: медь и галлий; в качестве буфера – соли цезия, лития и стронция.

Таблица 2

Энергия ионизации элементов

Анализируемый элемент	Энергия ионизации, эВ	Элемент сравнения	Энергия ионизации, эВ
Алюминий (Al)	5,984	Галлий (Ga)	6,000
Железо (Fe)	7,870	Медь (Cu)	7,724
Бор (B)	8,296	Медь (Cu)	7,724
Барий (Ba)	5,200	Галлий (Ga)	6,000

Результаты анализа стекла Курск НС-3

Погрешность	Массовые доли оксидов, %										
	B	B _{Cu1}	B _{Ga1}	Al	Al _{Cu1}	Al _{Ga1}	Fe	Fe _{Cu1}	Fe _{Cu2}	Ba	Ba _{Ga1}
X _{CP}	6,00	6,00	6,00	4,45	4,45	4,45	0,10	0,10	0,10	0,010	0,010
S _X	0,67	0,47	0,43	0,63	0,62	0,58	0,89	0,76	0,74	0,62	0,55
S	3,68	2,55	2,37	3,45	3,40	3,17	4,86	4,15	4,07	3,41	3,02

Таблица 4

Метрологические характеристики методики

Оксид	$\sigma_{Rл}$	$\pm\Delta_{сл}$	$\pm\Delta_{л}$
Алюминия	0,080	0,020	0,16
Бария	0,080	0,020	0,16
Бора	0,105	0,030	0,21
Железа	0,020	0,005	0,04

Исследования показали, что использование буферной смеси, состоящей из графитового порошка, хлорида цезия и оксида меди, приводит к завышению результатов измерений концентраций всех оксидов на 10–20%. Введение в состав буферной смеси дополнительно солей стронция и лития также не дало положительных результатов: завышение концентрации по бору составляло до 30%, по барью – 20%. Правильные результаты были получены при использовании буферной смеси, состоящей из графитового порошка, хлорида цезия, оксида меди и оксида галлия. Результаты анализа оксидов бора, бария, алюминия и железа в стеклах с использованием оптимального состава буфера представлены в табл. 3.

Метрологические характеристики методики рассчитывали в соответствии с требованиями МИ 2336 с использованием ГСО состава и свойств стекол в условиях получения экспериментальных данных в одной лаборатории.

По результатам 30-ти определений каждого из оксидов были рассчитаны такие характери-

стики, как показатель внутрилабораторной прецизионности результатов измерений (в виде среднеквадратического отклонения) $\sigma_{Rл}$; показатель правильности результатов измерений (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с $P = 0,95$) $\pm\Delta_{сл}$; показатель точности результатов измерений (границы, в которых находится погрешность любого из совокупности результатов измерений, полученных в лаборатории при реализации методики с $P = 0,95$) $\pm\Delta_{л}$. (табл. 4).

Полученные данные были использованы для метрологической аттестации методики.

Методика «Стекло и изделия из стекла. Определение содержания химических элементов в стекле и шихте для его производства атомно-эмиссионным методом» внесена в реестр метрологической службы Госстандарта России, под № МУ 224.13.07.165/2004.

Литература

1. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. – Донецк: 2000. – 437 с.