

АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ С МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

Н.В. Варламова, В.И. Отмахов, Е.В. Петрова
Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Стекло в повседневной жизни является одним из самых распространенных объектов. На всех стадиях производства стекла и различных стеклообразных материалов необходимо контролировать их состав. При этом желательно использовать такие методы анализа и методики, которые позволили бы в минимально краткие сроки и с достаточно хорошими метрологическими характеристиками получить данные о составе исследуемых проб.

Для определения элементного состава различных видов стекол наиболее перспективен метод прямого атомно-эмиссионного анализа (АЭС) с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Он позволяет одновременно проводить измерения большого числа элементов, а использование дугового разряда существенно упрощает процедуру пробоподготовки, поскольку не требует химического разложения матрицы. Однако для проведения анализа методом АЭС необходимо иметь в наличии образцы сравнения, идентичные или близкие по своему составу анализируемым пробам. Это практически невозможно, так как различные виды стекол очень отличаются по своему химическому составу. Поэтому необходимо подобрать такие условия спектрального анализа, чтобы можно было использовать искусственные образцы сравнения. На рис. 1а показан характер поступления контролируемых элементов (на примере алюминия) в зону дуги, испаряемых из стандартного образца марки СЛ 96-1 и механической смеси оксидов, идентичной по химическому составу указанному образцу. Видно, что поступление элементов в разряд источника из стекла носит замедленный характер, что выражается в уменьшении и смещении максимумов в сторону увеличения экспозиции и появ-

лении или усилении вторичных максимумов, по сравнению с поступлением из искусственной смеси. Этим обусловлено заметное снижение аналитических сигналов элементов, испаряемых из стекла (рис. 2.), по сравнению с аналитическими сигналами тех же элементов, испаряемых из смеси оксидов.

В качестве такой основы исследованы: графитовый порошок (ГП), оксид меди (CuO), измельченный кварц и безводная ортокремниевая кислота (SiO₂). Проведенные исследования с применением термодинамического моделирования (ТДМ) показали, что такие основы как CuO и SiO₂ (в виде измельченного кварца или безводной ортокремниевой кислоты) в отсутствие ГП проявляют слабые восстановительные свойства, что отрицательно сказывается на процессах атомизации.

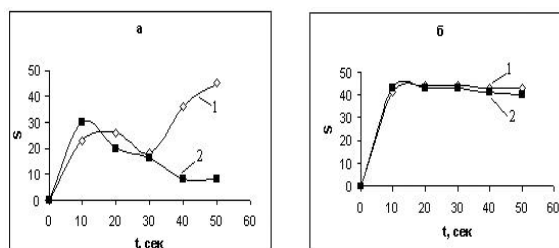


Рисунок 1 – Кривые "испарения – возбуждения" алюминия; а – без разбавления ГП; б – при 10 кратном разбавлении ГП; 1 – стандартного образца СЛ 96-1; 2 – смеси оксидов.

Уменьшить влияние химической формы элементов на характер их поступления в зону разряда, возбуждение в ней, а, следовательно, и на аналитический сигнал, можно разбавлением проб подходящей основой.

АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ С МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

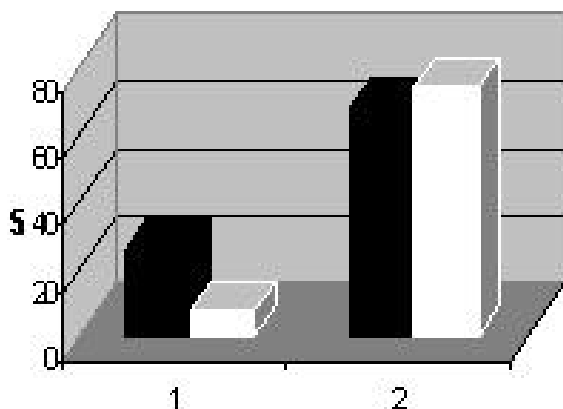


Рисунок 2 – Диаграмма влияния химической формы на величину аналитического сигнала алюминия без разбавления (1) и с 10 кратным разбавлением (2) графитовым порошком; ■ – смеси оксидов; □ – стандартного образца СЛ 96 – 1.

Самой лучшей основой для разбавления является ГП. На рис. 1б и 2 видно, что после разбавления стандартного образца и искусственной смеси, идентичной ему по химическому составу, графитовым порошком не менее, чем в 10 раз, характер испарения элементов из различных матриц становится идентичным (рис.1б). Это подтверждается и выравниванием аналитических сигналов элементов (рис. 2).

Кремний является основным компонентом силикатных стекол. В зависимости от вида стекла содержание SiO_2 может варьироваться от 50 до 75%, а в случае 10-кратного разбавления проб графитовым порошком – от 5 до 7,5%. Поэтому при разработке методики прямого атомно-эмиссионного анализа стекол неизбежно возникают вопросы возможных влияний со стороны матричного элемента – кремния на протекание отдельных звеньев спектрально-аналитического процесса.

Для решения вопроса целесообразности введения SiO_2 в образцы сравнения были приготовлены модельные смеси на основе ГП, содержащие постоянную концентрацию контролируемых элементов и разные концентрации SiO_2 (от 5 до 70%), который вводили в виде тонко-

измельченного кварца. Результаты их спектрального анализа представлены на рис. 3 в виде кривых "испарения-возбуждения" (а) и диаграммы зависимости величины аналитического сигнала элементов (Al) от состава пробы (б). Видно, что в присутствии 5-10% мас. SiO_2 аналитический сигнал алюминия максимален. Это характерно и для других элементов, оксиды или карбиды которых (MgO , BaO , TiC) имеют высокие температуры плавления и кипения. На кривых "испарения-возбуждения" наблюдается равномерное и более полное (значение максимума выше) поступление контролируемых элементов в разряд. Поскольку кремний имеет достаточно высокий потенциал ионизации (8,5 эВ), то он не может существенно изменять эффективные параметры плазмы дугового разряда (температуру, электронную концентрацию). Его оптимизирующее действие, вероятно, связано с образованием труднотупечного карбида кремния, способствующего фракционному испарению тугоплавких компонентов. Термодинамическое моделирование характерных для них физико-химических процессов, протекание которых наиболее вероятно при нагревании электрода с пробой, показало, что максимум процесса атомизации наблюдается при более низких температурах в случае совместного присутствия SiO_2 и ГП. Причем аналитические сигналы элементов зависят от того, насколько оптимально в данных конкретных условиях испарения выбрано соотношение пробы и разбавителя (ГП). При более высоком содержании SiO_2 в пробе (> 10%) наблюдается снижение максимума интенсивности Al на кривых "испарения-возбуждения", что выражается в уменьшении его аналитического сигнала (рис. 3). Это может быть связано с ослаблением восстановительных свойств среды в результате уменьшения количества ГП в основе, выполняющего роль восстановителя. Таким образом, сложный характер зависимости величины аналитического сигнала примесей от концентрации матричного элемента кремния вызывает не-

обходимость его введения в образцы сравнения в количестве 5-10%.

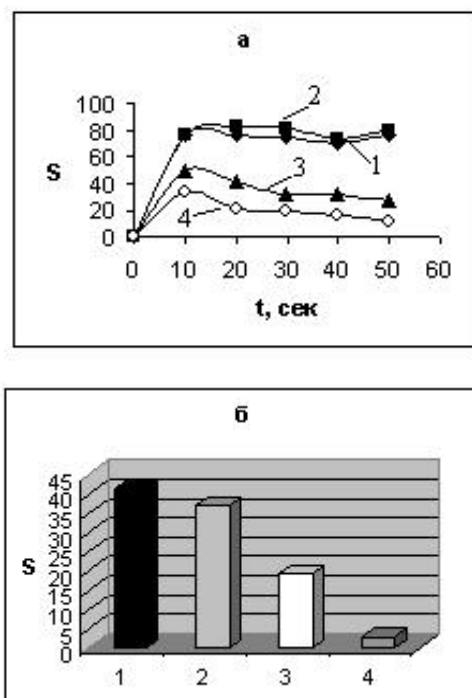


Рисунок 3 – Влияние кремния на: а) характер испарения; б) аналитический сигнал алюминия при различном его содержании в пробе: 1 – 5% SiO₂ и графитовый порошок; 2 – 10% SiO₂ и графитовый порошок; 3 – 50% SiO₂ и графитовый порошок; 4 – 70% SiO₂ и графитовый порошок

Одним из резервов улучшения метрологических характеристик методик АЭС анализа является изменение скорости поступления примесей в зону разряда либо термических условий возбуждения спектров. Чаще всего это достигается введением в пробы носителей, в качестве которых нами исследованы хлориды и карбонаты натрия и свинца. Оценку эффективности действия носителей в присутствии преобладающих количеств кремния проводили с использованием стандартного образца стекла СЛ 96-1. Для этого его разбавляли в соотношении 1:10 графитовым порошком с таким количеством носителя, чтобы его концентрация составляла 3% мас. В расчете на катион соли. На рис. 4 представлено влия-

ние указанных носителей на аналитический сигнал и его относительное стандартное отклонение на примере железа, магния, бария, из которого видно, что соли натрия не выполняют своего оптимизирующего действия.

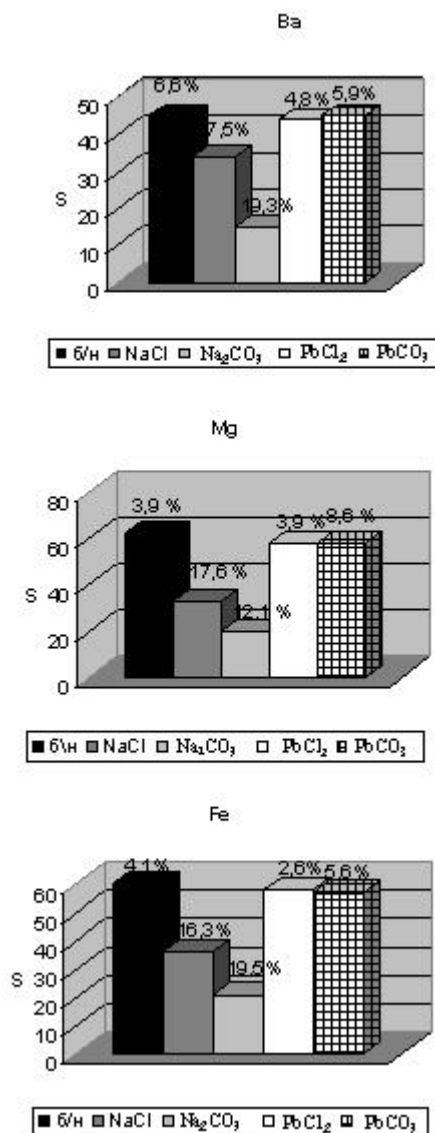


Рисунок 4 – Диаграмма влияния носителей на величину аналитического сигнала контролируемых элементов и его относительное стандартное отклонение (S₁)

Это выражается в снижении аналитического сигнала и увеличении относительного стандартного отклонения практически для всех элементов. Причем этот эффект более выражен в случае носите-

АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ С МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

ля Na_2CO_3 , что может быть обусловлено более интенсивным его разложением, сопровождающимся газовыделением и выбросом пробы. Соли свинца существенно не влияют на аналитические сигналы элементов, но воспроизводимость их увеличивается. Это можно объяснить экранирующим действием атомов Pb, имеющего значительную молекулярную массу, способствующую уменьшению диффузионных и конвективных выносов контролируемых компонентов из зоны разряда, в результате чего воспроизводимость улучшается.

Для улучшения метрологических характеристик атомно-эмиссионного анализа был проведен выбор внутреннего стандарта на основании оценки воспроизводимости аналитических сигналов контролируемых компонентов. Для всех элементов удовлетворительные резуль-

таты получены при использовании в качестве внутреннего стандарта спектральных линий германия.

На основании проведенных исследований нами предложена методика прямого атомно-эмиссионного анализа различных силикатных стекол, заключающаяся в их измельчении и разбавлении смесью, состоящей из графитового порошка, 3% мас. носителя и 0,01% масс. Ge в виде GeO_2 в соотношении 1:10 и последующем спектральном анализе этой смеси. Проверку правильности проводили по t-критерию путем анализа стандартного образца и сравнением результатов, полученных разными методами (по предлагаемой методике и химическим методам). Удовлетворительное совпадение результатов в пределах погрешности свидетельствует о правильности разработанной методики.