

**Адамова Елена Павловна**

**Атомно-эмиссионный спектральный анализ керамик на основе оксида алюминия и оксида циркония на регламентируемые примеси**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Томск – 2007

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Томского государственного университета

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
Отмахов Владимир Ильич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Соколова И.В.

кандидат химических наук,  
доцент Тихонова О.К.

Ведущая организация: Институт физики прочности и  
материаловедения РАН г. (Томск)

Защита состоится «16» мая 2007 г. В 14.30 на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 Томского политехнического университета по адресу 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского политехнического университета 634050 г. Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан «12» апреля 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
канд. хим. наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Современная керамика – это широкий класс тугоплавких неорганических материалов, изделия из которых находят широкое применение в быту, строительстве и во многих отраслях современной техники. Для получения керамики с заданными эксплуатационными характеристиками особая роль должна отводиться аналитическому контролю на всех стадиях производства. Попадание неконтролируемых примесей, либо нарушение химического состава вводимых добавок в процессе синтеза керамики с неизбежностью приводит к браку изделий. Поэтому необходимо создавать эффективные методики анализа керамик на всех стадиях их получения. Для создания методик, позволяющих одновременно охватить весь спектр возможных примесей и установить точное содержание вводимых добавок, в данной работе используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими физико-химическими методами, такие как анализ образца без разложения пробы, селективность, экспрессность, большой диапазон определяемых примесей.

Для исследований выбраны два типа керамик: корундовая и циркониевая, серийный выпуск которых широко производится на предприятиях страны. Как правило, на предприятиях либо полностью отсутствует аналитический контроль, либо находится на стадии становления. В связи с этим проводимые работы по созданию экспрессных методик анализа регламентируемых добавок в керамиках являются актуальными.

**Цель работы.** Разработка методик атомно-эмиссионного спектрального определения регламентируемых примесей в керамике на основе оксида алюминия или оксида циркония.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать структурно-фазовые превращения, происходящие в керамике, и их влияние на формирование аналитических сигналов определяемых примесей;
- устранить влияние матричного элемента (алюминия или циркония) на определение регламентируемых примесей;
- оптимизировать условия проведения спектрального анализа с помощью выбора носителя, исследования фракционного испарения проб, расчетов параметров плазмы дугового разряда, оценки правильности и прецизионности при выборе состава буферной смеси;
- провести метрологическую аттестацию методик атомно-эмиссионного спектрального анализа.

### **Научная новизна:**

1. Установлено влияние структурно-фазовой перестройки (переход  $\gamma$ -модификации в  $\alpha$ -модификацию), происходящей в исследуемых материалах, на величину аналитического сигнала при спектральном анализе оксидных систем на содержание примесей. Выявлены основные закономерности процессов испарения-возбуждения анализируемых компонентов керамики в зависимости от способа пробоподготовки и условий проведения спектрального анализа.
2. Впервые применено термодинамическое моделирование высокотемпературных гетерофазных физико-химических процессов, протекающих при формировании аналитических сигналов, в керамике на основе оксида алюминия и оксида циркония для оптимизации условий проведения спектрального анализа.
3. Внедрены в практику спектрального анализа компьютерные технологии:
  - термодинамическое моделирование (программа АСТРА);
  - расчет параметров плазмы (программа СПЕКТР);
  - усовершенствование спектрального анализа с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров (программа АТОМ).
4. Впервые построена кривая «марок интенсивностей аналитических сигналов» для многоканального анализатора эмиссионных спектров, позволяющая рассчитывать параметры плазмы.

### **Практическое значение работы:**

1. Разработанные методики атомно-эмиссионного спектрального анализа конструкционной керамики на основе оксидов алюминия и циркония прошли апробацию и внедрены в институте физики прочности и материаловедения (ИФПМ РАН), используются в научно-исследовательском институте строительных материалов (НИИ СМ ТГАСУ) для оценки качества оксидных покрытий.
2. Методика анализа оксида алюминия на регламентируемые примеси имеет более широкое значение и может быть использована для анализа любого вида керамики и глинозема.
3. Обобщен и накоплен опыт работы с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), позволяющий создавать современные автоматизированные методики нового поколения.
4. Предложена и обоснована структурно-модельная схема проведения исследований по созданию атомно-эмиссионных методик анализа любых объектов.

### **На защиту выносятся:**

1. Материаловедческий подход оценки необходимости устранения матричного влияния основы при прямом спектральном анализе оксидных систем.
2. Термодинамическое моделирование (ТДМ) высокотемпературных процессов при формировании аналитических сигналов матричных элементов (Al или Zr) и определяемых примесей.

3. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) для оптимизации проведения спектрального анализа.
4. Теоретические и экспериментальные исследования по созданию методик выполнения измерений (МВИ) для материалов на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ .
5. Структурно-методологическая схема проведения исследований по созданию методик на основе атомно-эмиссионного анализа (АЭС).

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на XV Уральской конференции по спектроскопии (г. Заречный, 2001), III региональной молодежной научно-технической конференции, посвященной 70-летию химического факультета ТГУ (Томск, 2002), международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию ТГАСУ (Томск, 2002), международном форуме (Воронеж, 2003), V Всесоюзной конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» (С.-Петербург, 2003), V международном симпозиуме «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2004).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 3 статьи в центральной печати.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Она изложена на 188 страницах, содержит 40 рисунков, 25 таблиц. Список литературы включает 115 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, научная и практическая значимость, изложены защищаемые положения.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных по особенностям и возможностям химических и физико-химических методов анализа материалов на основе оксидных систем, приведены технические требования к проведению анализа и к составу исследуемых керамических материалов. Описаны способы разложения проб. Показано, что практически отсутствуют работы, посвященные химико-спектральному определению состава керамик с применением многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС).

Во **второй главе** описаны объекты исследований: корундовая и циркониевая керамики, их состав, способы получения, модификации, физические свойства, а также методы исследований, такие как атомно-эмиссионный анализ, инфракрасная спектроскопия (ИКС), рентгенофазовый анализ (РФА) и термодинамическое моделирование (ТДМ).

В **третьей главе** приведены результаты исследования структурно-фазовых переходов, происходящих в керамиках, и оценено их влияние на формирование аналитических сигналов матричных элементов (Al или Zr) и определяемых примесей.

В четвертой главе описана оптимизация проведения спектрального анализа оксидных материалов: выбор состава буферной смеси, расчеты параметров плазмы, оценка правильности и прецизионности.

В пятой главе представлена метрологическая аттестация методик атомно-эмиссионного анализа материалов на основе оксидных керамик.

## 1. Исследования структурно-фазовых процессов, протекающих в источниках возбуждения

Корундовая и циркониевая керамики являются сложными аналитическими объектами, поскольку их кристаллическая структура может существовать в различных модификациях. Наличие этих структурно-фазовых модификаций создает дополнительные трудности при разработке методик прямого спектрального анализа, так как форма нахождения основного матричного элемента Al и Zr может быть различна на технологических стадиях получения керамики. В связи с этим были проведены предварительные исследования по выяснению характера влияния природы исследуемого материала на формирование аналитических сигналов матричных элементов. С помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены структурно-фазовые модификации всех исследуемых образцов.

*Инфракрасная спектроскопия (ИКС)* позволяет обнаружить изменения, происходящие в ближнем порядке расположения атомов и предсказать возможность структурно-фазовых переходов. На (рис 1.1) представлены инфракрасные спектры порошков  $Al_2O_3$  в исходном состоянии (ультрадисперсный плазмохимический порошок  $Al_2O_3$  УД ПХП  $Al_2O_3$ ) и в керамике. Образец в исходном виде представлен интенсивной широкой полосой поглощения в области  $400-1000\text{ см}^{-1}$  (кривая 1), что характерно для тетраэдрической координации  $[AlO_4]^{-5}$  с повышенной ковалентной составляющей связи. Последняя неустойчива, и материал находится в метастабильном состоянии. Полная перестройка ближнего порядка по результатам ИКС происходит при спекании керамики (кривая 2). При этом увеличивается число дискретных полос, уменьшается степень ковалентности, увеличивается расстояние между атомами Al-O. Это характерно для октаэдрической координации. Подобного рода превращения в структуре исследуемых материалов непосредственно влияют на результаты спектрального анализа, так как изменяются условия выхода атомов из кристаллической решетки.

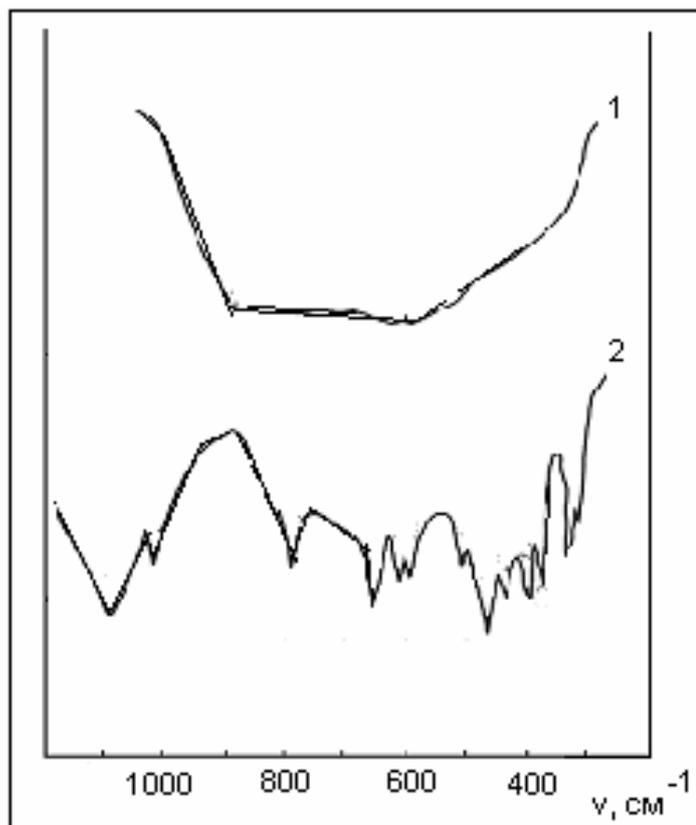
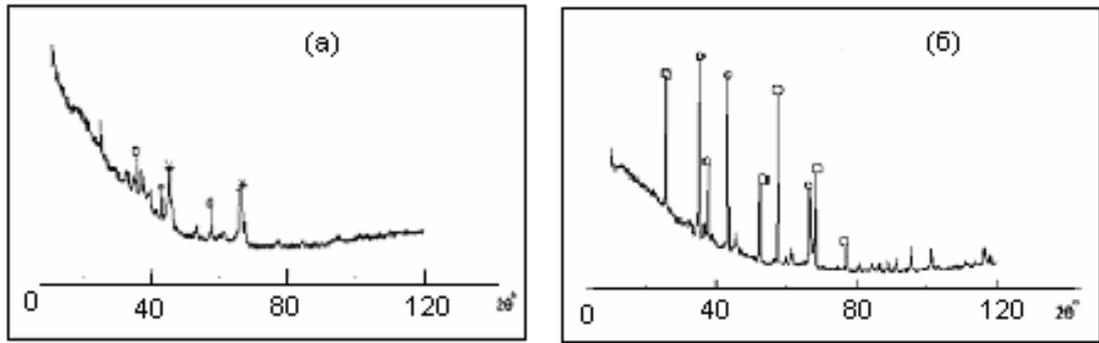


Рис.1.1. ИК-спектры поглощения материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  
 1 – УД ПХП  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – керамика из УД ПХП  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Аналогичные исследования проведены для циркониевой керамики. При спекании керамики происходит структурно-фазовая перестройка, изменяется ближний порядок в расположении атомов. Все это указывает на то, что происходит необратимый высокотемпературный переход за счет введенных модификаторов. Подобный переход увеличивает матричное влияние циркония на формирование аналитических сигналов исследуемых модификаторов оксидов Y и Mg.

*Рентгенофазовый анализ (РФА).* РФА позволяет исследовать дальний порядок в расположении атомов и установить структурно-фазовые переходы. С помощью РФА исследованы образцы порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : исходного сырья и спеченной керамики (рис. 1.2). Из (рис. 1.2 а) видно, что порошок исходного сырья состоит из смеси поликристаллических фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\Theta$ ,  $\gamma$ - и  $\alpha$  – фазы. Спекание порошка приводит к увеличению количества  $\alpha$ -фазы. Полученная по спековой технологии корундовая керамика находится только в форме  $\alpha$ -фазы (рис. 1.2.б).



\* -  $\theta, \gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ° -  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Рис.1.2. Рентгенограммы материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а – УД ПХП  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б – керамика из УД ПХП  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Для создания единой методики спектрального анализа керамических материалов, необходимо стабилизировать аналитический сигнал матричного элемента вне зависимости от формы его нахождения в материале, чтобы устранить его влияние на определяемые примеси В, Si, Mg, Sr, Ca, Y. Для изучения высокотемпературных процессов, протекающих при формировании аналитического сигнала, проведено термодинамическое моделирование (ТДМ) с помощью многоцелевого программного комплекса «АСТРА». На (рис. 1.3) представлены результаты ТДМ химических процессов, протекающих при нагревании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1000 до 7000 К.

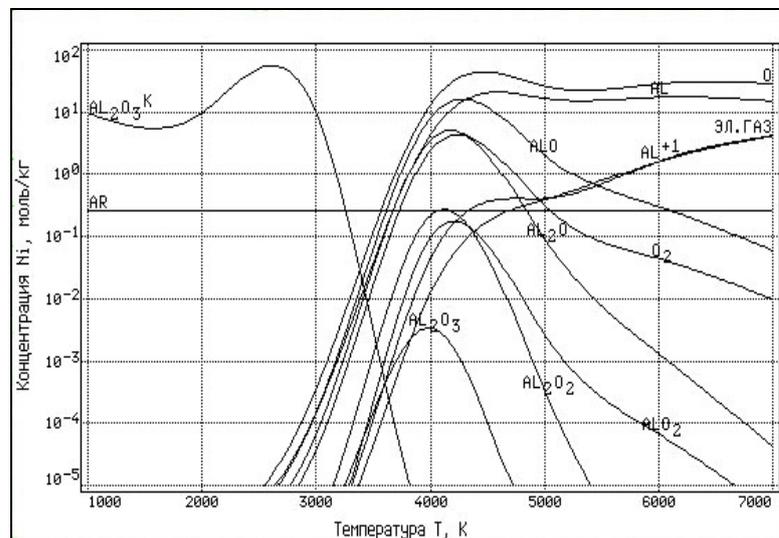


Рис. 1.3. Фрагмент ТДМ высокотемпературных процессов при нагревании  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Температура плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 2300 К, после плавления он остается в жидкой конденсированной фазе до 4000 К, однако при 3000 К уже начинают интенсивно протекать процессы испарения его различных форм. Формирование аналитического сигнала в спектральном анализе связано с атомизацией вещества. В результате моделирования

установлено, что атомизация начинается при 3000 К, затем процесс стабилизируется, оставаясь постоянным до 7000 К. По результатам ТДМ следует предположить, что основной реакцией, определяющей формирование аналитического сигнала матричного элемента, является гетерофазная реакция разложения конденсированного  $Al_2O_3$  до атомарного:



Очевидно, что для стабилизации аналитических сигналов следует увеличить скорость поступления атомов в зону разряда из высокотемпературной формы  $Al_2O_3$ . Для этого необходимо подобрать реагент, способствующий восстановлению  $Al_2O_3$  до атомарного состояния. На основании ТДМ можно сделать вывод, что наилучшим восстановителем является графитовый порошок, введение которого в состав пробы и соответственно в состав стандартных образцов значительно увеличивает величину аналитического сигнала матричного элемента. Образование атомарного Al в присутствии графита протекает более интенсивно по следующей реакции



а температура атомизации снижается почти на 1000 К.

Таким образом, введение в состав пробы графита может способствовать стабилизации условий формирования аналитического сигнала и устранять негативные эффекты, связанные со структурно-фазовыми переходами в исследуемой системе. Аналогичные результаты получаются и для циркониевой керамики, причем степень разбавления пробы графитовым порошком может варьироваться от 5 до 100, при этом характер поступления атомов элементов, входящих в состав пробы, в зону разряда не меняется.

На рис. 1.5 представлены диаграммы насыщения аналитических сигналов матричного элемента Al из различных материалов без графитового порошка и при его добавлении к пробе. Из рисунков видно, что добавка графитового порошка благоприятно влияет на формирование аналитического сигнала и делает его независимым от форм нахождения элемента основы керамик за счет сближения аналитических сигналов.

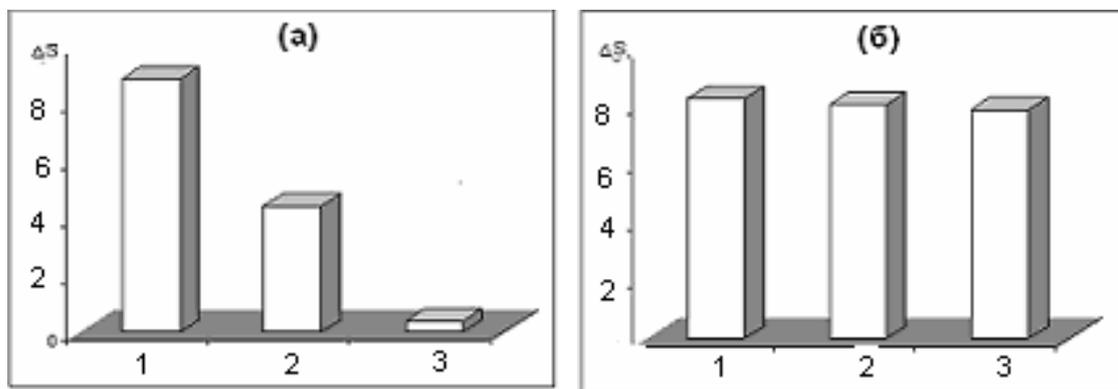


Рис.1.5. Диаграмма насыщения аналитических сигналов основного матричного элемента (Al) в зависимости от форм его нахождения в исследуемом материале (время насыщения 25с) без (а) и в присутствии (б) графитового порошка: 1 – исходный ультрадисперсный плазмохимический порошок (УД ПХП) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – керамика из УД ПХП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – керамика BK-95-1 (Новосибирский электровакуумный завод).

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что на начальной стадии анализа к пробе желательно добавлять графитовый порошок для того, чтобы устранить матричное влияние основного компонента (Al или Zr), и с учетом этого следует продолжить дальнейшие исследования по оптимизации проведения анализа.

## 2. Оптимизация условий проведения спектрального анализа оксидных материалов

При низких концентрациях вводимых в керамику добавок стабилизация аналитического сигнала может быть достигнута введением в состав пробы специальных носителей, которые должны обеспечивать регламентированные метрологические характеристики при проведении анализа. В спектральном анализе используется три основных класса носителей: химически нейтральные, способные изменять параметры плазмы, химически активные, образующие соединения, способные изменять скорость парообразования и транспортные, влияющие на диффузионные и конвекционные выносы, подбор которых осуществляется с помощью термодинамических расчетов и экспериментальных данных. В нашей работе на основании литературных данных и предварительных экспериментальных исследований были выбраны представители всех трех классов носителей. Выбор носителя целесообразно начинать с термодинамического моделирования (ТДМ).

Рассмотрим на примере кремния (рис. 2.1). Из рисунка видно, что на атомизацию кремния при нагревании проб корундовой керамики существенное влияние оказывает состав буферной смеси. Температура атомизации для всех носителей уменьшается.

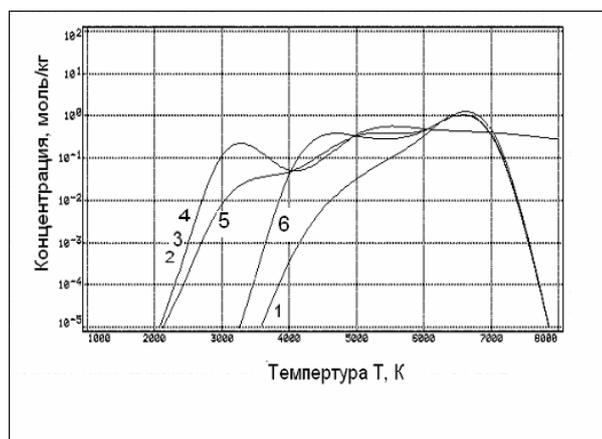


Рис.2.1. Фрагмент ТДМ для атомов Si при нагревании проб корундовой керамики до температуры плазмы дугового разряда: 1 – проба исходной керамики; 2 – проба керамики на основе графитового порошка; 3 – проба керамики на основе графитового порошка с носителем NaCl (5 мас.‰); 4 – проба керамика на основе графитового порошка с носителем MeO (CdO, CuO, PbO) (5 мас.‰); 5 – проба керамики на основе графитового порошка с носителем C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (5 мас.‰); 6 - проба керамики на основе графитового порошка с носителем CuF<sub>2</sub>

Таким образом, для стабилизации аналитического сигнала примесей и модификаторов необходимо пробу разбавлять буферной смесью, состоящей из графитового порошка и какого-либо носителя. Для окончательного выбора носителя требуется оценка электрофизических параметров плазмы и метрологических характеристик анализа.

Изучение процессов поступления атомов из канала электрода в зону разряда осуществлялось с помощью построения кривых «испарения – возбуждения», путем развертки спектра во времени. Из результатов, полученных для проб корундовой керамики (рис. 2.3 а) видно, что исследуемые примеси поступают в зону разряда в течение различного времени съемки спектров. Кинетические кривые растянуты вдоль оси абсцисс в течение всего времени съемки. Такой характер поступления атомов в зону разряда свидетельствует о нестабильности процессов парообразования вследствие появления новых форм соединений и колебаний параметров плазмы. Наиболее стабильным носителем, входящим в состав буферной смеси, является хлорид натрия, добавление которого приводит к тому, что кривые испарения для всех примесей имеют одинаковый стабильный максимум, равномерно спадающий с уменьшением экспозиции (2.3 б). Максимальное поступление атомов в зону разряда наблюдается в течение 15 с., что является оптимальной экспозицией при анализе.

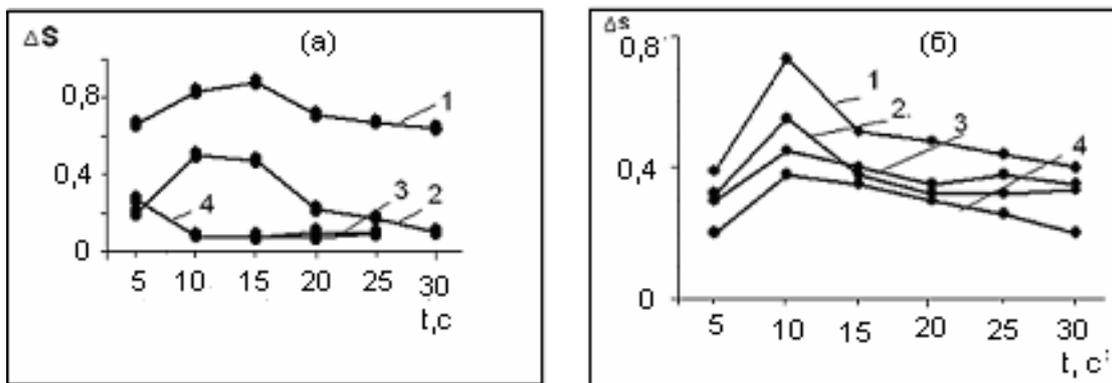


Рис.2.3. Зависимость оптической плотности  $\Delta S$  спектральных линий от времени поступления элементов из корундовой керамики в зону дугового разряда на основе графитового порошка с носителем PbO (а) и с носителем NaCl (б); 1 – Si, 2 – Mg, 3 – B, 4 – Ca.

По кривым «испарения - возбуждения» для проб циркониевой керамики (рис. 2.4) трудно однозначно выбрать какой-либо носитель, так как многие из них имеют хорошие кинетические максимумы. Так, для анализа примеси Mg можно рекомендовать графитовый порошок, CdO, CuF<sub>2</sub>, PbO, то есть носители различной природы, а для Y – CdO, PbO, NaCl. Остальные исследуемые носители нецелесообразно использовать вследствие различной скорости испарения.

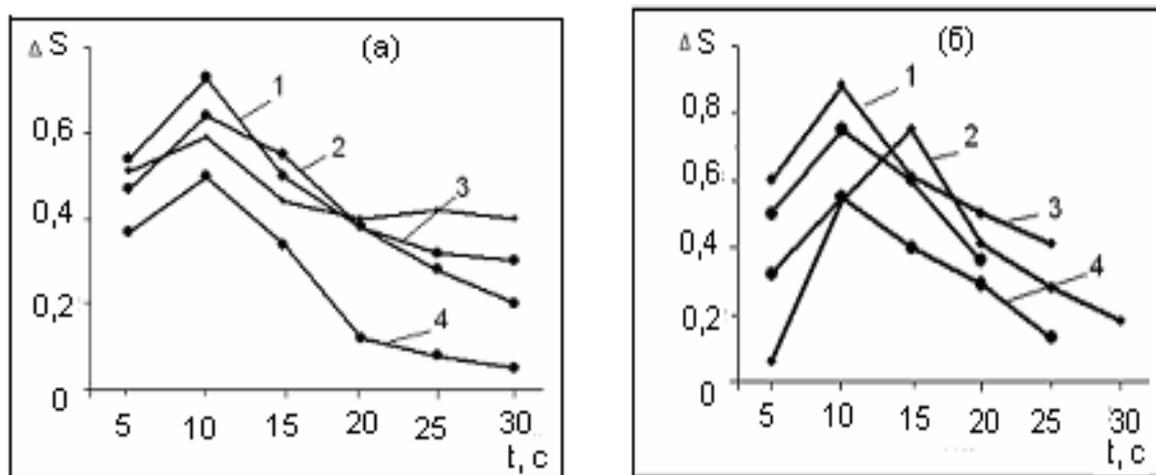


Рис.2.4. Зависимость оптической плотности  $\Delta S$  спектральных линий от времени поступления примеси Mg (а) и Y (б) из циркониевой керамики в зону дугового разряда с различными носителями: 1 – проба - графитовый порошок без носителя; 2 – проба - графитовый порошок с носителем CdO; 3 – проба - графитовый порошок с носителем PbO; 4 – проба - графитовый порошок с носителем NaCl

Для объяснения полученных данных по влиянию носителей возникла необходимость рассчитать параметры плазмы. Температуру плазмы дуги

определяли по методу Орнштейна. В качестве гомологических пар использовали линии Zn. Расчеты проводили по формуле:

$$T = \frac{5040(E_1 - E_2)}{\lg \frac{(qA)_1}{(qA)_2} - \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \lg \frac{I_1}{I_2}}.$$

При расчете параметров плазмы с помощью МАЭС впервые получена кривая марок интенсивностей (рис.2.5) по специально подобранным группам линий (табл.2.1), с помощью которой проведены точные расчеты температуры и электронной концентрации дугового разряда. Правильность расчетов и адекватность кривой проверена на модельных смесях по литературным данным. Результаты расчетов представлены в таблице 2.2 и 2.3.

Таблица 2.1  
Данные для построения кривой марок интенсивностей

$\lambda_{Fe}, \text{ нм}$	$\lg I$	$\lg A$
316,387	0,28	0,169
316,886	0,49	0,285
316,501	0,62	0,474
316,586	0,83	0,711
316,644	1,00	1,010
317,545	1,30	1,210
318,023	1,58	1,660
319,693	1,80	1,960

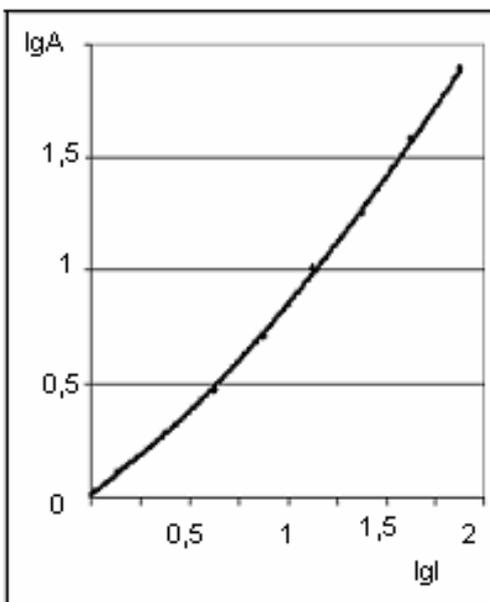


Рис. 2.5. Кривая марок интенсивностей

Таблица 2.2

## Параметры плазмы для корундовой керамики

Проба исследуемой керамики	$T_{эф}, K$	$n_e \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$	X, % B, E=8,30 эВ	X, % Si, E=8,15 эВ	X, % Mg, E=7,65 эВ	X, % Ca, E=6,11 эВ
$Al_2O_3$	6650	1,56	8	10	21	80
$Al_2O_3+ГП$	6980	1,44	15	20	38	88
$Al_2O_3+PbO+ГП$	6930	1,80	12	15	30	85
<b><math>Al_2O_3+NaCl+ГП</math></b>	<b>5760</b>	<b>4,10</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>1</b>	<b>19</b>
$Al_2O_3+C_2F_4+ГП$	7020	1,33	19	23	41	90
$Al_2O_3+CuO+ГП$	6900	1,9	9	11	22	82

Таблица 2.3

## Параметры плазмы для циркониевой керамики

Проба исследуемой керамики	$T_{эф}, K$	$n_e \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$	X, % Y, E=6,38 эВ	X, % Mg, E=7,65 эВ
$ZrO_2$	6780	1,40	78	28
$ZrO_2+ГП$	7120	1,17	88	49
$ZrO_2+CuO+ГП$	6580	3,40	60	14
$ZrO_2+PbO+ГП$	6800	3,00	63	16
$ZrO_2+CdO+ГП$	7000	1,03	88	46
$ZrO_2+NaCl+ГП$	6850	2,12	75	21
$ZrO_2+CuF_2+ГП$	6700	2,80	70	15
$ZrO_2+C_2F_4+ГП$	6730	2,40	71	15

Из результатов, представленных в таблице 2.2 видно, что введение в состав NaCl приводит к снижению температуры дугового разряда за счет увеличения концентрации электронов. Уменьшение степени ионизации является благоприятным фактором, приводящим к увеличению и стабилизации аналитического сигнала. Снижение степени ионизации происходит из-за избытка электронов и уменьшения температуры за счет

смещения равновесия в дуговом разряде в сторону образования атомов по реакции:  $Me^{n+} + ne \rightarrow Me$ .

Таким образом, расчет параметров плазмы подтверждает ранее полученные результаты исследования по выбору буферной смеси на основе графитового порошка с введением носителя NaCl.

Для циркониевой керамики (табл.2.3) наблюдается широкий разброс в параметрах плазмы вследствие тугоплавкости матричного оксида  $ZrO_2$ ; ни один из носителей не приводит к существенному уменьшению температуры плазмы. Степень ионизации  $Y$  при этом изменяется незначительно.

Таким образом, окончательный выбор состава буферной смеси для циркониевой керамики следует определять по оценкам правильности спектральных определений и по метрологическим характеристикам анализа (правильность и прецизионность).

Правильность оценивали путем сравнения регламентируемого содержания оксидов в керамиках с найденным по t-критерию. Результаты представлены в таблице 2.4, из которой видно, что для примесей корундовой керамики наилучшие результаты получаются при использовании буферной смеси, состоящей из графитового порошка и носителя NaCl. Другие носители не обеспечивают достаточную правильность результатов. Для циркониевой керамики (табл.2.5) примесь Mg наиболее достоверно определяется с носителем CdO, а примесь Y с носителем PbO.

Таблица 2.4

Результаты проверки правильности атомно-эмиссионного определения регламентируемых добавок в корундовой керамике впересчете на оксиды ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{теор.}=2,78$ )

Оксид	Содержание примесей, мас. %	Найдено, мас. %								
		(Буферная смесь на основе графитового порошка с носителем, 5 мас. %)								
		C-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	S <sub>r</sub>	t <sub>экс.</sub>	C-NaCl	S <sub>r</sub>	t <sub>экс.</sub>	C-CuO	S <sub>r</sub>	t <sub>экс.</sub>
SiO <sub>2</sub>	3,0	3,5	0,24	1,34	2,9	0,07	1,10	3,4	0,18	1,47
MgO	2,0	1,5	0,25	2,96	2,1	0,09	1,19	2,3	0,19	1,54
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,4	0,28	2,25	0,9	0,12	2,25	1,3	0,15	3,46
CaO	1,0	0,7	0,27	3,57	1,1	0,11	1,85	0,7	0,21	4,59

Таблица 2.5

Результаты проверки правильности атомно-эмиссионного определения примесей в циркониевой керамике в пересчете на оксиды  
( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{теор.}=2,78$ )

Оксид	Содержание примесей, мас.%	Найдено, мас.%								
		(Буферная смесь на графитовой основе с носителем, 5 мас.%)								
		C-NaCl	$S_r$	$t_{экс.}$	C-CdO	$S_r$	$t_{экс.}$	C-PbO	$S_r$	$t_{экс.}$
MgO	3,0	2,1	0,24	1,34	2,9	0,18	1,10	2,4	0,07	1,47
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	4,1	0,25	2,96	2,5	0,1	1,19	3,1	0,09	1,54

С помощью диаграмм насыщения аналитического сигнала, усредненного по 20 параллельным пробам, оценивали внутрилабораторную прецизионность в виде относительного среднеквадратичного отклонения (СКО). Было найдено, что наиболее воспроизводимые результаты получаются для буферных смесей, в состав которых входят носители NaCl для корундовой керамики (рис. 2.6) и CdO, PbO для циркониевой керамики, модифицированной MgO или Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2.7).

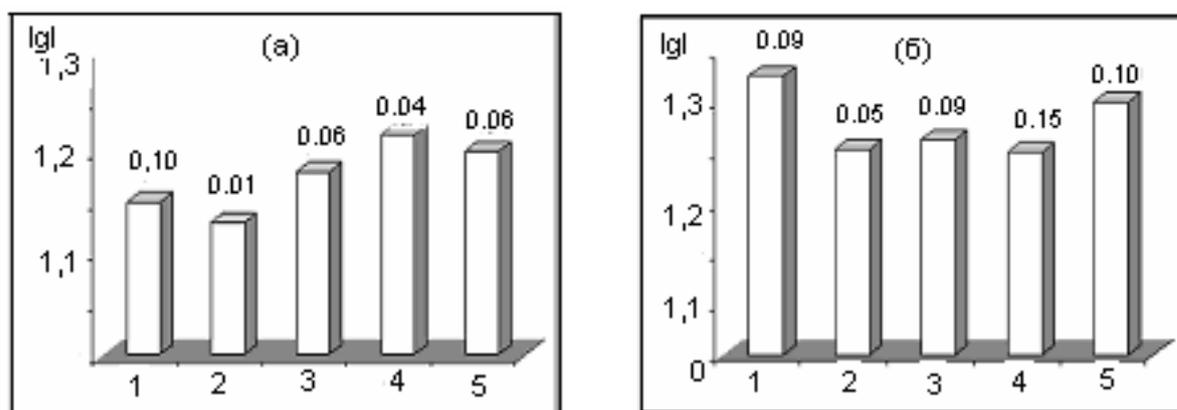


Рис. 2.6. Зависимость величины аналитического сигнала Si и Mg в корундовой керамике от состава буферной смеси: 1 – графитовый порошок; 2 – графитовый порошок с носителем NaCl; 3 – графитовый порошок с носителем PbO; 4 графитовый порошок с носителем CuO; 5 - графитовый порошок с носителем C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. Вверху над диаграммами приведены значения средне-квадратичного отклонения (СКО)

### 3. Разработка и метрологическая аттестация методик атомно-эмиссионного спектрального анализа материалов оксидной керамики

На основании полученных результатов созданы методики атомно-эмиссионного анализа корундовой и циркониевой керамик и проведена их метрологическая аттестация. Метрологическую аттестацию методик проводили в аккредитованной в системе аккредитации аналитических лабораторий (центров) федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии лаборатории «Мониторинга окружающей среды». В качестве стандартных образцов использовались синтетические стандартные образцы на основе оксидов, содержащие 10%  $Al_2O_3$  или  $ZrO_2$  и буферную смесь, состоящую из графитового порошка и рекомендованного носителя. Пробу разбавляли буфером, состоящим из графитового порошка и соответствующего носителя. Используемые

формулы: 
$$S_{Rm}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{mi} - \bar{x})^2}{N - 1},$$

$S_{Rm}^2$  — выборочная дисперсия результатов.

Показатель внутрилабораторной прцизионности  $\sigma_R^*$  принимали равным  $S_{Rm}$

$$\sigma_R^* \approx S_{Rm} .$$

Предел внутрилабораторной прецизионности  $R^*$  рассчитывали по формуле:

$$R^* = Q(P,2)\sigma_R^* ,$$

где  $Q(P,2) = 2,77$  при  $P = 0,95$ . Оценку показателя точности методики анализа рассчитывали по формуле:

$$\Delta_B = [\Delta_n] = \Delta = 1,96 \sigma_R^* .$$

По предложенному алгоритму метрологической аттестации рассчитывались показатели и пределы внутрилабораторной прецизионности. Результаты представлены в таблицах 3.1, 3.2

Таблица 3.1

Результаты метрологической аттестации методик выполнения измерений (МВИ) массовых содержаний примесей в корундовой керамике ( $n=30$ ,  $P=0,95$ )

Определяемый показатель	Среднее значение концентрации показателя в ОО, $\bar{x}$ , масс. %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma^*_R$ , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R$ , %	Погрешность $\Delta$ , %
Si(SiO <sub>2</sub> )	2,80	1,8	6,2	4,4
	1,70	2,2		
	0,75	2,6		
Mg(MgO)	2,10	1,2	5,0	3,6
	1,04	1,5		
	0,64	2,8		
Ca(CaO)	1,10	2,3	4,5	5,2
	0,67	2,7		
	0,35	2,9		
B (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,58	2,2	6,7	4,8
	0,32	2,4		
	0,11	2,6		

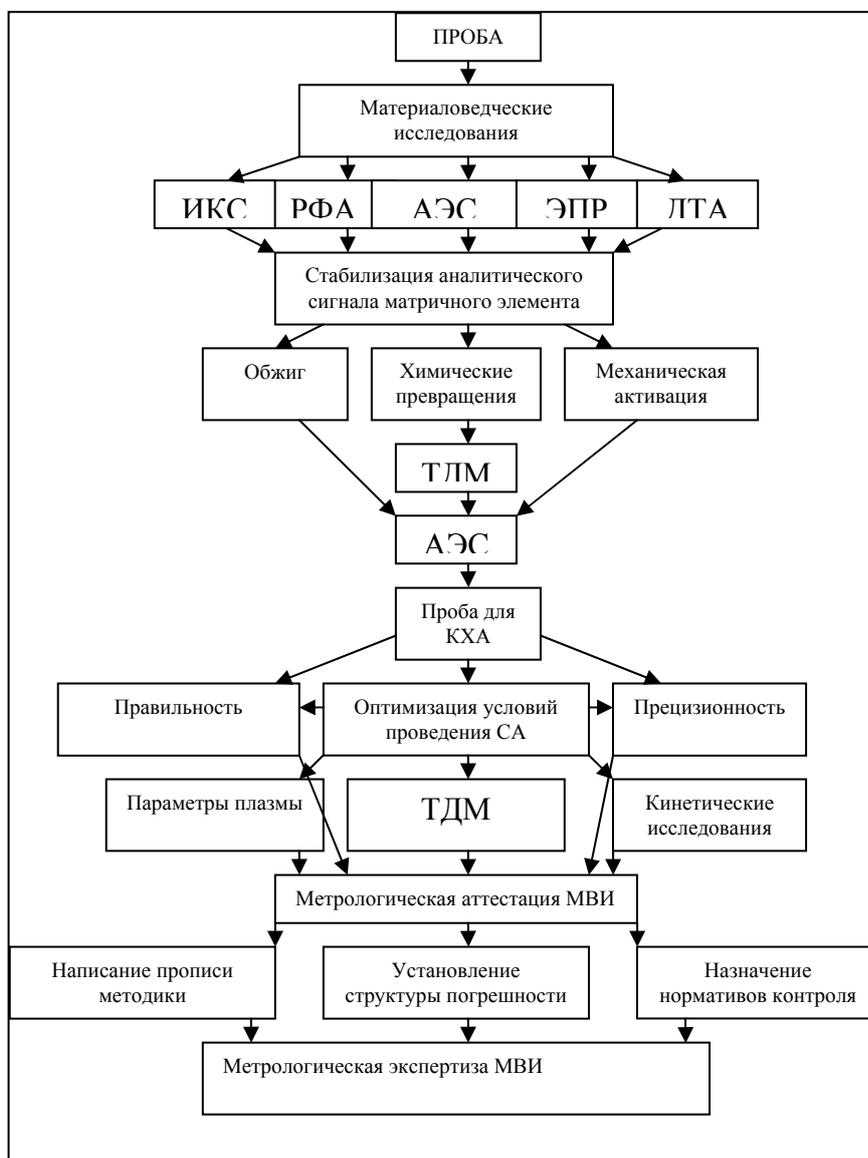
Таблица 3.2

Результаты метрологической аттестации методик выполнения измерений (МВИ) массовых содержаний примесей в циркониевой керамике ( $n=30$ ,  $P=0,95$ )

Определяемый показатель	Среднее значение концентрации и показателя в ОО, $\bar{x}$ , масс. %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma^*_r$ , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R$ , %	Погрешность $\Delta$ , %
Mg(MgO)	1,2	2,3	6,4	5,5
	3,6	3,3	9,3	
	4,8	2,7	7,6	
Y(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,8	2,5	7,0	4,2
	2,4	1,4	3,9	
	3,2	2,4	6,7	

Из таблиц видно, что разработанные методики по показателям качества измерений соответствуют регламентируемым требованиям к исследуемым материалам и могут быть использованы для практической реализации.

На основании полученных результатов предложена структурно-методологическая схема проведения исследований по созданию методик на основе атомно-эмиссионного анализа (АЭС) (рис.3.1).



## **Основные выводы:**

1. Установлено, что структурно-фазовое состояние оксидных керамик влияет на формирование аналитического сигнала матричных элементов алюминия и циркония.
2. Установлена возможность устранения влияния матричного элемента (алюминия или циркония) на определение вводимых добавок за счет химических превращений при введении графитового порошка.
3. С помощью термодинамического моделирования и экспериментальных данных установлено, перевод пробы на графитовую основу позволяет устранить матричное влияние основы при анализе исследуемых керамик.
4. Для оптимизации условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа для корундовой и циркониевой керамик подобраны соответствующие буферные смеси.
5. Разработана структурно-методологическая схема проведения исследований по созданию методик на основе атомно-эмиссионной спектроскопии.
6. Разработаны и метрологически аттестованы высокоэффективные методики атомно-эмиссионного спектрального анализа корундовой и циркониевой керамик.

## **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Химико-аналитические методы исследования оксидно-силикатных систем при воздействии высококонцентрированных потоков плазмы. – Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы// материалы Российской научно-технической конференции. – Томск, 2001 – с.27-28
2. Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Физико-химические закономерности при атомно-эмиссионном спектральном анализе тугоплавких оксидных систем. – XV Уральская конференция по спектроскопии, тезисы докладов – г. Заречный, 2001 – с.27-28
3. Шабанов Д.В., Глотов С.А., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Химико-минералогический состав продуктов электроимпульсного дробления «Бакора-33». – Нетрадиционные технологии в строительстве // Материалы второго международного научно-технического семинара. – Томск, 2001 – с.234-237
4. Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Физико-химические исследования новых материалов на основе оксидно-силикатных систем. – Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технический менеджмент// Материалы 3 региональной молодежной научно-технической конференции, посвященной 70-летию химического факультета ТГУ – Томск, 2002 - с. 10-11

5. Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Физико-химические исследования высокотемпературных процессов в оксидно-силикатных системах типа  $R_2O-RO-R_2O_3-RO_2$ . – Архитектура и строительство // Международная научно-техническая конференция, посвященная 50-летию ТГАСУ. – Томск, 2002 – с.83-84
6. Марьянов Б.М., Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного спектрального анализа неорганических материалов. – Аналитика и аналитики // Международный форум. Каталог рефератов и статей. – Воронеж, 2003 – с.162
7. Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Моделирование аналитических сигналов при атомно-эмиссионном анализе материалов на основе оксидных систем. – Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции, посвященной 125-летию ТГУ. – Томск, 2003 – с.117
8. Варламова Н.В., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Физико-химические исследования космических стекол методами атомно-эмиссионной и ИК-спектроскопии. - Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции, посвященной 125-летию ТГУ. – Томск, 2003 – с.117
9. Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Разработка методики атомно-эмиссионного спектрального анализа бакоровых огнеупоров, полученных после плазменного восстановления. – Вестник ТГАСУ, сб. научных трудов Томского лесотехнического института. – Томск, изд-во ТГАСУ, 2003г., вып.2, с. 111-117
10. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Отмахова З.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного спектрального анализа неорганических материалов и объектов окружающей среды /V Всесоюзная конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» С.-Петербург, 6-10 октября, с.98
11. Варламова Н.В., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Физико-химические исследования космических стекол в интересах экологической безопасности среды обитания человека. /Проблемы геологии и освоения недр – Труд 7 международного симпозиума им. академика М.А Усова –2003г. – с.82
12. Отмахов В.И., Верещагин В.И., Мокроусов Г.М., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Моделирование процессов, протекающих в оксидно-силикатных системах при воздействии плазмы с целью улучшения качества покрытий. – Стекло и керамика – 2004, №2, с. 25-28
13. Отмахов В.И., Отмахова З.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.), Вторушина М.Ю., Вербицкая А.С. Методологические особенности создания

эффективных методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов с применением МАЭС / Материалы V международного симпозиума “Применение анализаторов МАЭС в промышленности” Новосибирск, август 2004г. – с.44-51

- 14.Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Материаловедческий подход при разработке методик прямого АЭА нанокерамики на основе  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  / VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Тезисы докладов. Новосибирск. – 2 том. – 2004. – с.49
- 15.Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.), Кульков С.Н., Марьянов Б.М. Материаловедческий подход к разработке прямого атомно-эмиссионного анализа корундовой нанокерамики // Огнеупоры и техническая керамика.–2004.– № 4 С. 39–45
- 16.Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.). Способы пробоподготовки при атомно-эмиссионном спектральном анализе материалов на основе оксидных систем / Материалы Российской научно-практической конференции 21-22 октября 2004 года «Полифункциональные химические материалы и технологии» Томск: Томский государственный университет. – 2004. – с.141
- 17.Отмахов В.И., Абакумова Е.П. (Адамова Е.П.), Кульков С.Н. Атомно-эмиссионный анализ циркониевой нанокерамики //Огнеупоры и техническая керамика.–2006.– № 3 с. 9–13

Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность научному руководителю – к.т.н., доценту Отмахову В.И. за помощь при подготовке и написании диссертационной работы, а также к.х.н., доценту кафедры аналитической химии ТГУ Отмаховой З.И., к.х.н., доценту кафедры аналитической химии ТГУ Петровой Е.В.