

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ LA-Q-ICP-MS

© 2021 г. О. Н. Королева^{1, *}, Д. А. Артемьев¹, В. А. Булатов²

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
т. Ильменский заповедник, г. Миасс, 456317 Россия

²Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, г. Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: olgankoroleva@gmail.com

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

В работе представлены методика и особенности определения химического состава борсодержащих стекол методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-Q-ICP-MS). В качестве исследуемых материалов применялся ряд стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ с содержанием бора от 2.2 до 16.1 мас. %. При анализе использовались международные стандартные образцы NIST SRM-610 и SRM-612, а также природные кристаллы данбурита и датолита в качестве контрольных образцов сравнения. Установлена корреляция при сопоставлении результатов содержания натрия, бора, германия и кремния в стеклообразных образцах с данными рентгеноспектрального микроанализа. Показано, что оптимальными условиями определения химического состава методом LA-Q-ICP-MS являются максимальный размер пучка лазера, не превышающий 40 мкм, энергия абляции выше 20–22 Дж/см² и использование в качестве внешнего стандарта для бора кристаллов природных боросиликатов. Определены закономерности потерь бора при синтезе стекол стандартным методом закали расплава, которые для изученных систем варьируют в пределах от 13.5 до 32 отн. %.

Ключевые слова: стекла, бор, LA-Q-ICP-MS

DOI: 10.31857/S0132665121030069

ВВЕДЕНИЕ

Борсодержащие стекла являются важными функциональными материалами, представляющими интерес для атомной промышленности, энергетики, медицины, электроники и других отраслей [1–6]. Но их синтез в лабораторных условиях сопряжен с трудностями, связанными с тем, что фактический состав стекло часто не соответствует заложенному в шихте вследствие высокой летучести бора и его соединений [7]. По этим причинам возникает необходимость строгого контроля составов полученных борсодержащих материалов. Однако, аналитические методы часто имеют проблемы с возможностью или низкой точностью определения легких элементов, имеющих важное значение в изготовлении промышленных стекол.

Из литературы известны ряд методик определения малых концентраций бора на уровне ppm. Так, природные объекты характеризуются содержаниями от 1 до 130 ppm – в раковинах и кораллах [8–12], до 10 ppm в воде [13, 14] и 25 ppm в почве [15]. Диапазон концентраций бора в вулканических и осадочных породах варьирует по разным дан-

ным от 1 до 2000 ppm [16–18]. Методы, используемые для определения микросодержаний бора, разнообразны и позволяют подобрать оптимально подходящий для поставленных целей и применимый к выбранным объектам. Выбор в пользу того или иного метода определяется погрешностями и пределами обнаружения бора.

Использование бора в промышленных и сельскохозяйственных целях (стеклянные и керамические материалы, удобрения, текстиль и т.д.) характеризуется гораздо большими концентрациями. Однако при определении содержания бора в образцах, таких как стекла, керамика, сплавы, вопрос выбора метода является неоднозначным. Существует ряд аналитических сложностей, связанных с особенностями физико-химических свойств бора. Во-первых, высокая летучесть борсодержащих соединений может стать причиной частичной потери бора из водных растворов, особенно в кислой среде. Во-вторых, летучие компоненты могут приводить к “эффекту памяти”, возникающему при распылении материала образца и оседанию капель на поверхностях прибора. В-третьих, “матричный эффект”, вызванный эффектом пространственного заряда, наиболее значим для легких ионов и может существенно влиять на результат измерения концентрации изотопов бора [8, 19, 20].

Существует ограниченное число работ, в которых приводятся данные анализа химического состава стекол или других материалов, содержащих бор в макроколичествах. Из них можно выделить результаты, полученные методами LA-МС-ICP-MS [21–24], МС-ICP-MS [25–27], ICP-OES [26–28], LIBS [29–31], SIMS [32], SEM-EDX и EPMA [33–35], XRF [36] и мокрой химии [37–39]. Определение макроконцентраций бора в борсодержащих минералах ограничивается несколькими методами: PTIMS [40], LA-МС-ICP-MS [23], PIGE, EPMA [41, 42].

Нашими приоритетами при выборе метода анализа стекол являлись отсутствие необходимости сложной пробоподготовки, точность и неразрушаемость образца при аналитических исследованиях. Кроме того, был принят во внимание сравнительный анализ результатов определения концентрации бора в различных материалах методом LA-ICP-MS [23, 43]. Целью нашей работы стало установление особенностей и возможностей определения макрохимического состава борсодержащих стекол с помощью метода лазерной абляции, совмещенного с анализом, выполняемым с применением квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (LA-Q-ICP-MS). В настоящей работе приводятся данные по ряду составов борогерманатных и борогерманосиликатных стекол, оптимизации условий измерений их химического состава, отработке методики определения макроконцентраций бора. Для подтверждения результатов использовались данные, полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа в реализации на электронно-зондовом микроанализаторе (EPMA).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез стекол

Для исследования были синтезированы стекла в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$, составы которых приведены в табл. 1. Также использованы природные борсодержащие минералы (датолит и данбурит), отличающиеся выдержанностью химического состава и минимальными изоморфными замещениями позиций Ca–Si–B другими элементами.

Для приготовления шихты использовали карбонат калия (Na_2CO_3) квалификации “х. ч.”, оксид бора обезвоженный (B_2O_3) квалификации “х. ч.”, оксиды германия (GeO_2) и кремния (SiO_2) квалификации “х. ч.”. Реактивы прокаливали в сушильном шкафу при температуре 130°C в течение 4 ч, после чего взвешивали в необходимых пропорциях на электронных лабораторных весах специального класса точности Сартотосм SE224-С ($d = 0.1$ мг). Плавление шихты проводили в платиновом тигле в муфельной печи ПКЛ-1.2-12 при температуре 1200°C до полной гомогенизации распла-

Таблица 1. Состав шихты синтезированных стекол и состав использованных минералов

№ п.п.	Наименование	Мольная доля оксида				Состав стекла и минералов	Массовая доля элемента, ω				
		Na ₂ O	B ₂ O ₃	GeO ₂	SiO ₂		B	Na	Si	Ca	Ge
1	Стекло 1	12	52	10	26	12Na52B10Ge26Si	16.13	7.91	10.47		10.41
2	Стекло 2	12	39	10	39	12Na39B10Ge39Si	12.31	8.06	15.99		10.60
3	Стекло 3	12	26	10	52	12Na26B10Ge52Si	8.36	8.21	21.72		10.79
4	Стекло 4	22.5	25	7.5	45	22.5Na25B7.5Ge45Si	8.16	15.62	19.08		8.22
5	Стекло 5	22.5	22	7.5	48	22.5Na22B7.5Ge48Si	7.21	15.69	20.44		8.26
6	Стекло 6	10	10	80	—	10Na10B80Ge	2.23	4.75			59.97
7	Стекло 7	20	20	40	—	20Na20B40Ge	4.85	10.32			48.90
8	Стекло 8	35	35	30	—	35Na35B30Ge	9.77	20.78			28.12
9	Датолит 1					CaBSiO ₄ (OH)*	6.76		17.56	25.05	
10	Датолит 2					CaBSiO ₄ (OH)*	6.76		17.56	25.05	
11	Данбурит					Ca[B ₂ Si ₂ O ₈]*	8.79		22.85	16.30	

Примечание. * Приведен стехиометрический состав минералов

ва. Затем расплав отливали на стальную пластину и охлаждали на воздухе. Для предотвращения поглощения влаги, образцы помещали в герметичный эксикатор с силикагелем.

Рентгеноспектральный микроанализ (EPMA)

Определение химического состава выполнено в ЦКП “Геоаналитик” (г. Екатеринбург) на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX100 (Франция) с использованием волновых спектрометров с кристалл-анализаторами PC2, TAP, LPET, LLIF. Регистрация бора проводилась в спектрометре с полипропиленовыми окнами, обладающими слабым коэффициентом поглощения мягкого рентгеновского излучения. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка электронов на образце 40 нА с расфокусированным пучком 10 мкм. Использовались стандартные образцы CaSiO₃ (для определения Si и Ca), хлорапатит (Cl), жадеит (Na), Rb-стекло (Ge), датолит (B). Время измерения интенсивности в пике каждой аналитической линии составляло 10 с (Na, Si, Ca и Cl) и 20 с (B и Ge), значение фона определено в линейном приближении измерением с двух сторон от пика за половинное время.

LA-Q-ICP-MS

Состав минералов и синтезированных стекол исследовался с помощью лазерной абляционной системы New Wave Research UP-213, сочлененной с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 7700х. Измерения проводились на Nd : YAG UV лазере с длиной волны 213 нм с настройками плотности потока, варьировавшими в пределах 18–25 Дж/см², и скоростью потока газа-носителя (He) в ячейке 0.5–0.6 л/мин. При этом использовались настройки масс-спектрометра с мощностью источника плазмы 1450–1500 Вт. Скорость потока рабочего газа-носителя (Ar) варьировала в разных сессиях в пределах 0.85–0.95 л/мин, расход плазмообразующего газа в масс-спектрометре составлял 15 л/мин, расход вспомогательного газа – 0.9 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по эталонному материалу NIST SRM-612. Уровень молекулярных оксидов (²³²Th¹⁶O/²³²Th) поддерживался на уровне ниже 0.3%. Соотношение ²³⁸U/²³²Th при настройке по NIST SRM-612 составляло приблизительно 1:1. Опти-

Таблица 2. Таблица значений концентраций элементов в используемых стандартах, ppm

Стандарт	Источник данных	B	Na	Si	Ca	Ge
1 NIST SRM-612	[44]*	24.4–54.0	91440–103991	314026–343000	75700–89726	32.77–42.0
	[45]**	34.3 ± 1.7	101635	337040	85050	36.1 ± 3.8
2 NIST SRM-610	[44]	274.5–384	88400–102300	297773–352000	77700–84530	391.3–505
	[45]	350 ± 56	99409 ± 2230	325800 ± 2340	81476 ± 1430	447 ± 78
3 Датолит	CaBSiO ₄ (OH)***	67600	–	175600	250500	–
4 Данбурит	CaB ₂ Si ₂ O ₈	87900	–	228500	163000	–

Примечание. * Приведен разброс значений из разных литературных источников по базе данных GEOREM. ** Принятые для расчета данные из [45]. *** Рассчитанный стехиометрический состав минерала.

мизация настроек масс-спектрометра при калибровке была проведена на спектр масс легких элементов. Внешние калибровочные стандарты анализировали каждые 9–10 точек для учета дрейфа лазера и масс-спектрометра. В качестве внешнего стандарта использовались международные стандартные материалы NIST SRM-610 и NIST SRM-612, а также внутрилабораторные стандарты, представленные тремя природными кристаллами датолита и данбурита. Массовые значения элементов для NIST SRM-610 и SRM-612 были взяты из базы референсных значений GeoReM (табл. 2).

Абляция стекол проводилась в режимах точки и линии. Размер лазерного пятна варьировал в диаметре от 30 до 80 мкм при частотах 10–20 Гц. Время подсчета для каждой массы составляло 50 мс. Наиболее оптимальными параметрами лазера оказались размеры пятна абляции 40 мкм, при плотности потока 20–22 Дж/см² и частоте 20 Гц. При этих параметрах происходит более равномерное испарение исследуемых стекол с минимальным растрескиванием и разбрызгиванием аблируемого материала вокруг кратера. Размер кратера определялся исходя из наименьшей интенсивности сигнала, достаточной для подсчета количества вещества, достигаемого детектора масс-спектрометра. Время анализа для каждого образца составляло 90–100 с, включая измерение фона в течение 30–40 с и анализ в течение 60 с. Предварительная абляция в течение 2–3 с проводилась перед каждым анализом. Между анализами, а также между анализом и предабляцией использовалась продувка газом в течение 120 с.

Расчет проводился согласно стандартным методикам, описанным в работе [46] в программном комплексе Iolite [47], с использованием в качестве внутреннего стандарта ²⁹Si (для борogerманосиликатных стекол) и ²³Na (для борogerманатных стекол) и нормализации содержаний до 100% оксидных форм используемых элементов. Для расчета использовались интенсивности сигналов элементов ¹⁰B, ²³Na, ²⁹Si, ⁴³Ca, ⁷²Ge, как имеющие наименьшие интерференционные наложения в области используемых составов.

Новизна предлагаемой методики определения химического состава борсодержащих стекол методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией проб заключается в возможности экспрессного измерения макросодержаний бора в стеклах без трудоемкой подготовки исследуемого материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом LA-Q-ICP-MS проведено исследование стеклообразных образцов 1–8. Для расчета первоначально были использованы международные стандарты NIST SRM-610 и SRM-612. На начальном этапе расчета определялись содержание основных компонентов, которые нормировались на 100%. Затем содержания элементов пере-

считывались в оксидные формы и пропорционально уменьшались до получения 100% суммы всех оксидов и соответственно высчитывались содержания внутреннего стандарта: ^{29}Si – для стекол 1–5 и ^{23}Na – для стекол 6–8. При следующей расчетной итерации получались содержания элементов в ppm, при пересчете которых на оксидные формы получались суммы их оксидных форм близкие к 100%.

Результаты, полученные по бору со стандартом NIST SRM-612, оказались значительно сильнее занижены, чем по NIST SRM-610. Вероятно, это связано с более низкими концентрациями бора в NIST SRM-612, составляющими 34.3 ppm, тогда как для NIST SRM-610 эта величина составляет 350 ppm (см. табл. 2), что при экстраполяции данных на несколько порядков дает более существенную ошибку. Таких недостатков лишены Si и Ca, концентрации которых довольно высоки в используемых стандартах и составляют около 33 и 8 мас. % соответственно [48]. Вследствие этого расчет Si и Ca в боросиликатах и стеклах не вызывает значительного систематического отклонения. Другим возможным фактором занижения при больших содержаниях являются матричные эффекты, связанные с различием структуры, состава, физико-химических свойств и различной степени абляции в стандартных образцах, природных боросиликатных минералах и изученных синтетических стеклах. Исходя из вышесказанного, рассчитанные по NIST SRM-612 данные не приводятся и не обсуждаются в работе, тогда как результаты анализов, полученные при расчете по NIST SRM-610 приведены в табл. 3 и названы в данной статье как результаты, полученные по методике № 1.

Для установления корректности значений определения бора были также исследованы образцы природных минералов – два кристалла датолита и данбурит (результаты приведены в табл. 3). Исходя из того, что в измеренных с помощью NIST SRM-610 и SRM-612 природных образцах датолита и данбурита содержания бора занижаются на 6–20 отн. % при сравнении со стехиометрическим составом, при этом точность в среднем около 14.6 отн. %, можно говорить о систематическом занижении результатов по бору, рассчитанных с помощью стандартных образцов NIST. При этом относительное стандартное отклонение (RSD), показывающее точность, в среднем составляло 5.1%. Остальные элементы (Ca и Si), рассчитанные по стандартным образцам NIST, имеют хорошую сходимость со стехиометрической формулой соответствующего минерала и их воспроизводимость не превышает 3.8 отн. % (в среднем составляет 1.0 отн. % по 21 анализу) при среднем RSD, равном 1.3%.

Для минимизации проблем определения бора из-за различного содержания его в стандартных образцах и борогерманосиликатных стеклах, в качестве внешнего стандарта при LA-Q-ICP-MS был использован природный данбурит. Сопоставимые содержания бора в данбурите и исследуемых стеклах позволили снизить ошибку при экстраполяции данных. Для борогерманатных стекол подобная процедура не проводилась в связи с отсутствием кремния в их составе. При расчете химического состава природного датолита по данбуриту содержания бора были определены со средним отклонением 3.2 отн. % от их содержания исходя из стехиометрии минерала $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ (табл. 3). В тоже же время, отличия в содержания Ca оказались меньше и оставались на уровне 1.1 отн. % относительно идеального состава минерала. Прецизионность при этом для образцов датолита улучшилась по бору в среднем до $\text{RSD} = 1.5\%$, а по Ca осталась на уровне 1.3%. Полученные данные исследования природных боросиликатов позволяют говорить о возможности использования данбурита в качестве внешнего стандарта и датолита в качестве контрольного образца при определении бора методом LA-Q-ICP-MS в стеклах с близкими значениями содержания бора (выше 1 мас. %).

Результаты, полученные согласно методике № 2, а именно с учетом измерения и расчета стекол по данбуриту в качестве внешнего стандарта для бора и NIST SRM-610 – для остальных элементов, нормированные на 100% оксидных форм этих элементов приведены в табл. 3. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что скорректированные

Таблица 3. Результаты исследования химического состава борсодержащих стекол и минералов методами LA-Q-ICP-MS и EPMA, мас. %

	Элемент		Образец								стекло 8	датолит 1	датолит 2	данбурит
			стекло 1	стекло 2	стекло 3	стекло 4	стекло 5	стекло 6	стекло 7					
EPMA *	B	av	12.21	8.24	5.18	5.20	4.64					7.04	6.85	8.41
		RSD***	1.3	1.4	4.6	3.9	3.6					3.2/4.2	2.5/2.0	1.7/4.3
	Na	av	10.30	8.75	10.46	17.37	20.99							
		RSD	1.1	2.0	3.3	1.2	0.8							
	Si	av	12.24	20.35	23.69	21.61	20.36					17.43	17.48	23.22
		RSD***	1.7	1.4	1.6	0.8	0.9					0.3/0.7	0.5/0.5	0.3/1.6
	Ca	av										25.12	25.01	16.70
		RSD***										0.4/0.4	0.2/0.2	0.5/2.4
	Ge	av	14.44	12.56	12.81	9.41	9.31							
		RSD	2.0	1.2	1.3	1.7	2.1							
	B	av	11.18	8.40	5.37	5.50	4.77	1.81	3.29	7.50	5.85	5.83	7.34	
		RSD***	1.3	4.1	3.6	4.9	0.4	3.7	1.8	0.9	5.0/13.5	5.3/13.8	4.1/16.5	
Методика № 1 LA-Q-ICP-MS расчет по NIST SRM-610**	Na	av	12.81	11.44	10.22	20.28	20.60	4.90	9.90	22.23				
		RSD	1.5	1.6	4.7	5.7	0.6	0.7	0.5	0.4				
	Si	av***	11.84	17.90	23.62	19.82	20.14	0.13	0.14	0.13	17.60	17.60	22.90	
		RSD	4.2	4.8	3.7	7.4	0.4	10.2	12.2	9.6	0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2	
	Ca	av***									25.10	25.27	16.16	
		RSD									1.1/1.0	1.5/1.0	1.3/1.2	
	Ge	av	14.88	13.42	12.78	8.66	9.59	61.61	52.74	31.90				
		RSD	2.3	3.3	2.9	6.2	1.9	0.6	0.4	0.8				
	B	av	13.95	10.29	6.46	6.34	5.30				6.99	6.96	8.78	
		RSD***	1.1	4.0	3.8	4.8	0.3				1.6/3.4	1.4/3.0	0.5/0.4	
	Методика № 2 LA-Q-ICP-MS расчет по NIST SRM-610 и данбуриту**	Na	av	11.80	10.81	9.90	19.60	20.19						
			RSD	1.3	1.4	4.6	5.5	0.6						
Si		av	10.91	16.92	22.89	19.17	19.74				17.60	17.60	22.90	
		RSD***	4.4	5.0	3.8	7.7	0.4				0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2	
Ca		av									24.95	25.10	16.18	
		RSD***									1.3/1.2	1.4/1.1	1.8/1.0	
Ge		av	13.71	12.69	12.39	8.37	9.40							
		RSD	2.1	3.2	2.9	6.0	1.9							

Примечание: av – среднее арифметическое, мас. %, RSD – относительное стандартное отклонение, отн. %.
 * Среднее арифметическое по 10 точкам. ** Среднее арифметическое по 9 точкам для стекол и 7 точкам для минералов. *** Для датолита и данбурита через косую черту также приведено среднее отклонение от стехиометрического состава минерала, отн. %.

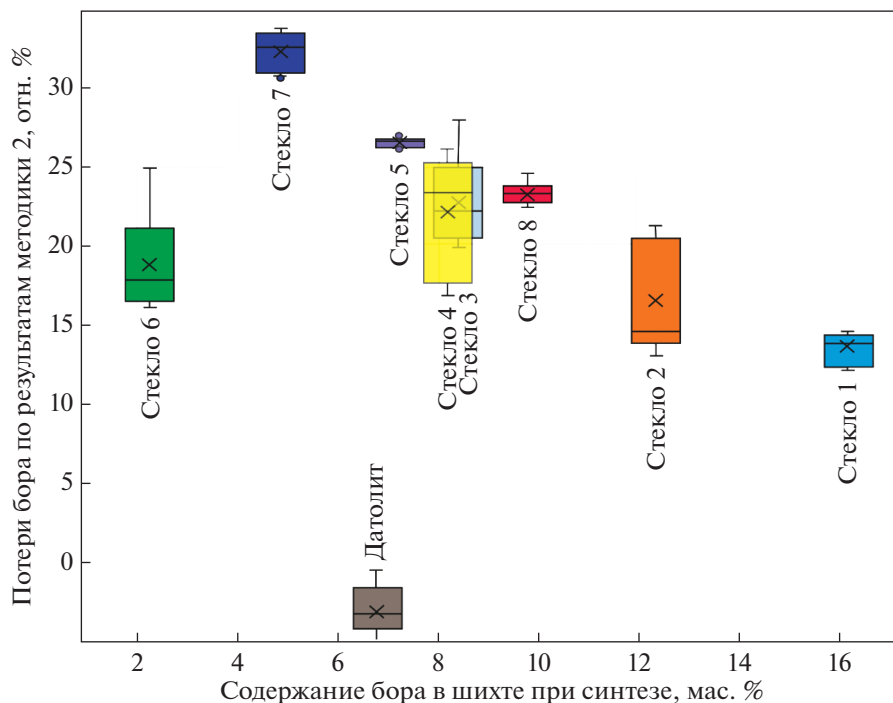


Рис. 1. Диаграмма размаха потерь бора при синтезе по результатам измерения по методике № 2 в зависимости от состава исходной шихты при нормировке на 100% оксидов.

значения концентраций бора для исследуемых стекол и датолита выросли на 9–21 отн. % или 0.5–2.8 мас. %. Очевидно, что реальные концентрации бора после синтеза значительно отличаются от составов, заложенных в исходной шихте.

При сравнении полученных LA-Q-ICP-MS значений содержания бора в образцах стекол с составом исходной шихты, обнаружено, что потери бора при синтезе в единичных точечных анализах варьируют в пределах от 13.5 до 32.2 отн. % (рис. 1). Для природного датолита, наоборот, наблюдается завышение содержания бора в пределах 0.5–5 отн. % по сравнению с его стехиометрическим составом.

По результатам сравнения данных LA-Q-ICP-MS и EPMA анализов, приведенных в табл. 3, следует, что содержание бора в датолите завышено на 2–4 отн. % по данным микронзондового анализа и на 3 отн. % – по LA-Q-ICP-MS (методика № 2). При этом методика № 1 показала занижение бора в среднем на 13–17 отн. %, что говорит о невозможности ее использования при химическом анализе материалов, содержащих бор в значительных количествах (от 1%). Однако, интересно, что для синтетических стекол близкие, но несколько завышенные, значения бора между LA-Q-ICP-MS и EPMA анализами характерны именно при расчете по NIST SRM-610 (методика № 1), за исключением стекла 1. Подобная закономерность свидетельствует о том, что результаты EPMA могут быть несколько занижены для исследуемых в данной работе стекол. Таким образом, совпадение результатов определения химического состава кристаллических образцов датолита с их стехиометрическим составом по результатам EPMA и LA-Q-ICP-MS (методика № 2) является основанием для применения последнего метода в качестве основного метода определения химического состава борсодержащих стекол.

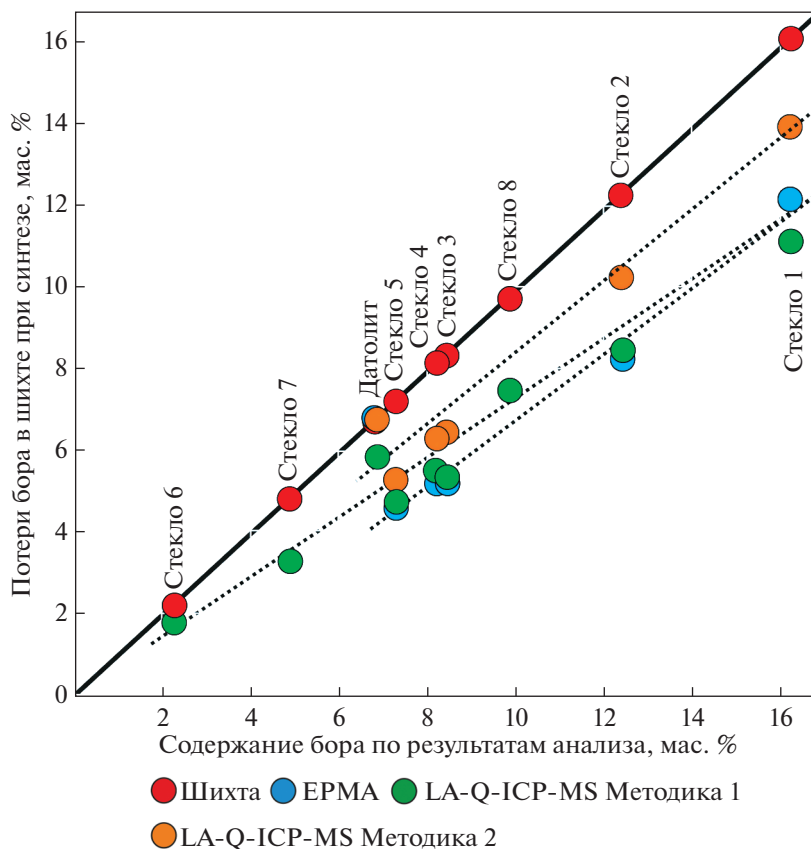


Рис. 2. Сопоставление результатов измерений содержания бора в исходных шихтах, стеклах после синтеза и образцах природного датолита, полученных с использованием LA-Q-ICP-MS и EPMA.

При сопоставлении результатов анализа бора различными методами с составом исходной шихты потери бора наблюдаются во всех случаях и растут в ряду при использовании следующих методик LA-Q-ICP-MS (методика № 2) → EPMA → LA-Q-ICP-MS (методика № 1) (рис. 2).

Из рис. 2 очевидна прямая зависимость между содержанием бора в исходной шихте и его потерями при синтезе, однако в отн. % эта зависимость обратная и выражена графиком, представленным на рис. 3.

Кроме того, была определена зависимость между содержаниями германия, кремния и натрия в исходной шихте и их реальными содержаниями в стеклах 1–8, определенных методами LA-Q-ICP-MS и EPMA. При сравнении средних содержаний германия, полученных методом LA-Q-ICP-MS, наблюдается завышенные значения относительно исходной шихты, лежащие в пределах 1.9–31.7 отн. % для борогерманосиликатных стекол и 2.7–13.4 отн. % для борогерманатных (табл. 4). Данные микрозондового анализа иллюстрируют наличие более высокого содержания германия, по сравнению с содержанием в исходной шихте до синтеза, которые составили 12.7–38.7 отн. % для борогерманосиликатных стекол. Подобные отклонения являются следствием уменьшения содержания бора при синтезе стекол, что приводит к

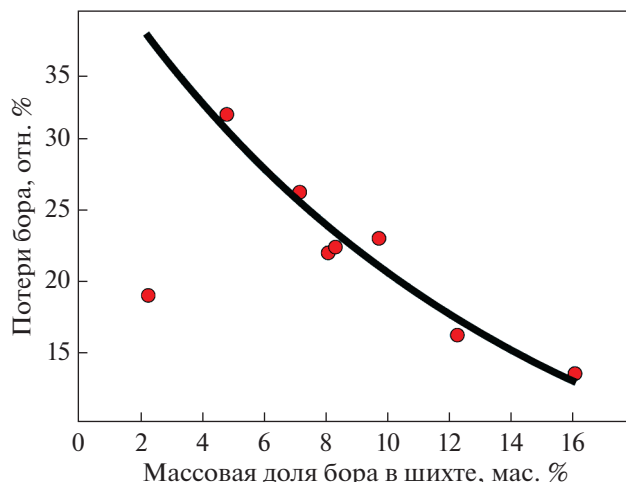


Рис. 3. Зависимость величины потери бора при стандартной методике синтеза борсодержащих стекол от заданного содержания бора “по синтезу”.

росту концентрации остальных компонентов стекла пропорционально количеству бора, предполагаемому по синтезу (табл. 4).

Содержания натрия в борогерманосиликатных стеклах по результатам определения методом LA-Q-ICP-MS превышали его предполагаемую концентрацию по синтезу на 20.6–49.1 отн. %. Однако при сравнении с данными микрозондового анализа этот показатель варьировал в меньших пределах (8.6–33.8 отн. %). Лучшие показатели по результатам LA-Q-ICP-MS оказались для борогерманатных стекол, где отклонения не превышали 3.2–7.0 отн. %.

Во всех стеклах, помимо стекла состава 5 в среднем наблюдаются завышенные концентрации кремния относительно исходной шихты на 0.4–5.8 отн. %, что опять же

Таблица 4. Рассчитанное количество потерь бора и изменение состава стекла при синтезе по данным анализов EPMA и LA-Q-ICP-MS

Но- мер образ- ца	ω (B), мас. %	Потери бора при синтезе, отн. %.		Изменение состава стекла относительно шихты, отн. %.								
		EPMA	мето- дика № 2*	Na, мас. %	Si, мас. %		Ge, мас. %	методика № 2				
					EPMA	мето- дика № 2		EPMA	мето- дика № 2			
1	16.13	24.3	13.5	7.91	+30.1	+49.1	10.47	+16.8	+4.2	10.41	+38.7	+31.7
2	12.31	33.1	16.4	8.06	+8.6	+34.1	15.99	+27.2	+5.8	10.60	+18.4	+19.7
3	8.36	38.0	22.7	8.21	+27.5	+20.6	21.72	+9.1	+5.4	10.79	+18.7	+14.8
4	8.16	36.3	22.3	15.62	+11.2	+25.5	19.08	+13.3	+0.4	8.22	+14.4	+1.9
5	7.21	35.6	26.6	15.69	+33.8	+28.7	20.44	-0.4	-3.4	8.26	+12.7	+13.9
6	2.23	—	18.9	4.75	—	+3.2				59.97	—	+2.7
7	4.85	—	32.2	10.32	—	-4.1				48.90	—	+7.9
8	9.77	—	23.3	20.78	—	+7.0				28.12	—	+13.4

Примечание. * Составы стекол 6–9, в связи с отсутствием кремния, рассчитаны по методике № 1.

Таблица 5. Отношение основных компонентов в синтезированных стеклах по данным анализов EPMA и LA-Q-ICP-MS

Номер образца	Si/Na			Si/Ge			Ge/Na		
	шихта	EPMA	методика № 2	шихта	EPMA	методика № 2	шихта	EPMA	методика № 2
1	1.32	1.19	0.92	1.01	0.85	0.80	1.32	1.40	1.17
2	1.99	2.33	1.57	1.51	1.62	1.33	1.32	1.43	1.19
3	2.65	2.26	2.31	2.01	1.85	1.85	1.32	1.22	1.26
4	1.22	1.24	0.98	2.32	2.30	2.29	0.53	0.54	0.42
5	1.30	0.97	0.98	2.48	2.19	2.10	0.53	0.44	0.46
6							12.63	—	12.57
7							4.74	—	5.33
8							1.35	—	1.43

связано с улетучиванием бора при синтезе стекла и увеличением пропорции всех остальных компонентов, соответственно. По данным микронзондового анализа содержания кремния в стеклах 1–4 (табл. 4) в среднем превышают содержания его в исходной шихте на 9.1–27.2 отн. %. Содержания кремния в стекле состава 5, по данным микронзондового анализа, сопоставимы с шихтой, а по результатам LA-Q-ICP-MS, даже ниже на 3.4 отн. %.

Также были рассчитаны соотношения основных компонентов Si/Na, Si/Ge и Ge/Na (табл. 5). Близкие значений по результатам EPMA и LA-Q-ICP-MS анализов были получены для соотношения Si/Ge. Идентичные результаты для Si/Na были получены для составов стекол 3 и 5, тогда как по составам 1, 2 и 4 значения LA-Q-ICP-MS анализа были ниже результатов EPMA. Соотношение Ge/Na по результатам LA-Q-ICP-MS анализа определено с лучшей точностью для борogerманатных стекол, чем для борogerманосиликатных. Из табл. 5 можно заметить, что LA-Q-ICP-MS несколько занижает значения соотношения Ge/Na, тогда как результаты EPMA в среднем для составов 1–5 показали неплохую сходимость.

Результаты химического анализа изученных стекол, полученные EPMA и LA-ICP-MS методами, позволяют предположить, что количество потерь бора при синтезе стекол связано с его абсолютным содержанием в шихте. Зависимость количества потерь бора от его содержания по синтезу, определенная для исследуемых в данной работе образцов, может быть выражена экспоненциальной функцией, представленной на рис. 3. Образец стекла 6, содержащий наименьшее количество бора “по синтезу”, очевидно является исключением из наблюдаемой зависимости. Можно предположить, что большему содержанию бора в шихте хоть и соответствуют большие потери при спекании и выдерживании расплава при температурах около 1200°C, но влияние на конечный состав стекол при этом оказывается минимальным. Тогда как для материалов, содержащих меньшие количества бора “по синтезу”, его потери могут быть значительны и оказывать значительное влияние на структуру и свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом LA-Q-ICP-MS был определен химический состав синтетических борсодержащих стекол. Для расчета содержаний бора в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ использовались различные методики, в частности с применением стандартов NIST SRM-610 и SRM-612, а также природных кристаллических образцов данбурита и датолита, используемых в качестве контрольных образцов.

При сопоставлении результатов определения составов природных боросиликатов методами LA-Q-ICP-MS и EPMA было установлено, что наиболее точный результат их состава был получен с использованием NIST SRM-610 и данбурита в качестве внешних стандартов. В связи с этим, истинный химический состав борогерманатных и борогерманосиликатных стекол определялся именно с использованием этой методики расчета (методика № 2) (см. табл. 3).

Исходя из полученных результатов химического состава, можно оценить уменьшение концентрации бора в стекле во время его синтеза при стандартном методе закалки расплава. Для исследуемых в работе стекол 1–8 потери бора по сравнению с заданной исходной шихтой изменяются от 13.5 до 32.2 отн. % при снижении заданного содержания бора в шихте от 16.1 до 4.9 мас. %. Этим объясняется закономерное завышение содержаний остальных химических элементов, входящих в состав стекол. Полученные нами результаты могут использоваться при синтезе боросодержащих материалов заданных составов, что позволит избежать значительного отклонения от прогнозируемых параметров.

Авторы благодарны д. г.-м. н В.А. Попову за предоставленные образцы датолита и данбурита, Д.А. Замятину и И.А. Блинову за дискуссию, а также рецензентам за справедливые замечания, позволившие улучшить качество работы. Также авторы благодарят РФФИ за финансовую помощь (грант № 18-05-00079), аналитическая часть работы выполнена при поддержке программ № АААА-А19-119042590024-1 и № АААА-А19-119071090011-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun X.-Y., Wen Z.-X., Liu X.-J., Hu Q.-L., Yang Q.-M., Kang Z., Superdense Tb³⁺-activated borogermanate-tellurite scintillating glasses // J. American Ceramic Society. 2019. V. 102. P. 896–900.
2. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Zainullina R.T., Lebedeva S.M., Nevolina L.A. Vibrational spectroscopy and density of K₂O–B₂O₃–GeO₂ glasses with variable B/Ge ratio // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. V. 21. P. 12676–12684.
3. Yuliantini L., Kaewnuam E., Hidayat R., Djamal M., Boonin K., Yasaka P., Wongdeeying C., Kiv-sakunkran N., Kaewkhao J. Yellow and blue emission from BaO–(ZnO/ZnF₂)B₂O₃TeO₂ glasses doped with Dy³⁺ for laser medium and scintillation material applications // Optical Materials. 2018. V. 85. P. 382–390.
4. Taqiullah S.M., Ahmmad S.K., Samee M.A., Rahman S. Elastic properties and optical absorption studies of mixed alkali borogermanate glasses // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 1953. P. 090009.
5. Struebing C., Lee G., Wagner B., Kang Z. Synthesis and luminescence properties of Tb doped LaB-GeO₅ and GdBGeO₅ glass scintillators // J. Alloys and Compounds. V. 686. 2016. P. 9–14.
6. Starobor V., Zheleznov D.S., Palashov V., Savinkov V.I., Sigaev V.N. Borogermanate glasses for Faraday isolators at high average power // OPTICS Optics Communications. V. 358. 2016. P. 176–179.
7. Lee S.K., Kim H.N., Lee B.H., Kim H.-I., Kim E.J. Nature of Chemical and Topological Disorder in Borogermanate Glasses: Insights from B–11 and O–17 Solid-State NMR and Quantum Chemical Calculations // The J. Physical Chemistry B. V. 114. 2010. P. 412–420.
8. Hönisch B., Eggins S., Haynes L., Allen K., Holland K., Lorbacher K. Boron Concentration and Isotope Ratio Analysis. In Boron Proxies in Paleocyanography and Paleoclimatology (eds B. Hönisch, S.M. Eggins, L.L. Haynes, K.A. Allen, K.D. Holland and K. Lorbacher). 2019. P. 165–223.
9. Stewart J.A., Anagnostou E., Foster G.L. An improved boron isotope pH proxy calibration for the deep-sea coral *Desmophyllum dianthus* through sub-sampling of fibrous aragonite // Chemical Geology. 2016. V. 447. P. 148–160.
10. Farmer J.R., Hönisch B., Robinson L.F., Hill T.M. Effects of seawater-pH and biomineralization on the boron isotopic composition of deep-sea bamboo corals // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. V. 155. P. 86–106.
11. Rae J.W.B., Foster G.L., Schmidt D.N., Elliott T. Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: Proxies for the deep ocean carbonate system // Earth and Planetary Science Letters. V. 302. 2011. P. 403–413.
12. Elderfield J.Yu., H., Hönisch B. B/Ca in planktonic foraminifera as a proxy for surface water pH // Paleocyanography. 2007. V. 22. PA2202.
13. Türker A., Türker A. A critical review on the determination of boron in various matrices // Boron. 2019. V. 4. P. 31–38.

14. *Kmiecik E., Tomaszewska B., Wątor K., Bodzek M.* Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. V. 23. P. 11658–11667.
15. *Sarkar D., Sheikh A.A., Batabyal K., Mandal B.* Boron Estimation in Soil, Plant, and Water Samples using Spectrophotometric Methods // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2014. V. 45. P. 1538–1550.
16. *Gmelling K., Kasztovszky Z., Szentmiklósi L., Révay Z., Harangi S.* Boron concentration measurements by prompt gamma activation analysis: Application on miocene-quaternary volcanics of the Carpathian-Pannonian Region // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2007. V. 271. P. 397–403.
17. *Trompeter W.J., Reyes A.G., Vickridge I.C., Markwitz A.* Lithium and boron distributions in geological samples // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999. V. 158. P. 568–574.
18. *Harder H.* Boron content of sediments as a tool in facies analysis // *Sedimentary Geology*. 1970. V. 4. P. 153–175.
19. *Standish C.D., Chalk T.B., Babila T.L., Milton J.A., Palmer M.R., Foster G.L.* The effect of matrix interferences on in situ boron isotope analysis by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2019. V. 33. P. 959–968.
20. *Farhat A., Ahmad F., Arafat H.* Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review // *Desalination*. 2013. V. 310. P. 9–17.
21. *Castro J., Sant'Ana Gallo L., Zanoito E., Pereira-Filho E.R.* Glass and glass-ceramic homogeneity evaluation using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*. 2017. V. 4. P. 8–18.
22. *Devulder V., Gerdes A., Vanhaecke F., Degryse P.* Validation of the determination of the B isotopic composition in Roman glasses with laser ablation multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015. V. 105. P. 116–120.
23. *Lin L., Hu Z., Yang L., Zhang W., Liu Y., Gao S., Hu S.* Determination of boron isotope compositions of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS using newly designed high sensitivity skimmer and sample cones // *Chemical Geology*. 2014. V. 386. P. 22–30.
24. *Le Roux P.J., Shirey S.B., Benton L., Hauri E.H., Mock T.D.* In situ, multiple-multiplier, laser ablation ICP-MS measurement of boron isotopic composition ($\delta^{11}\text{B}$) at the nanogram level // *Chemical Geology*. 2004. V. 203. P. 123–138.
25. *Kong N., Zhang H.-H., Wang J., Liu Z.-H.* Thermochemical properties of microporous materials for two borogermanates, $\beta\text{-K}_2[\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}]$ and $\text{NH}_4[\text{BGe}_3\text{O}_8]$ // *The J. Chemical Thermodynamics*. 2016. V. 92. P. 29–34.
26. *Vuollo P., Honkamo J., Niemelä M., Perämäki P., Jantunen H.* Determination of boron and lithium in ferroelectric samples by ICP-OES and ICP-MS // *Microchimica Acta*. 2009. V. 164. P. 217–224.
27. *Fuuskó J., Tan S.H., La H., Balazs M.K.* Fluoride Interference in the Determination of Boron by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy // *Appl. Spectroscopy*. 1993. V. 47. P. 150–155.
28. *Kumar S., Khatel J., Kashiurjengan S., Rao K.S.R.K., Ramesh K.P.* Optical absorption and photoluminescence studies of Nd^{3+} doped alkali boro germanate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. P. 842–846.
29. *Yisma C.R., Dyar M.D.* Accuracies of lithium, boron, carbon, and sulfur quantification in geological samples with laser-induced breakdown spectroscopy in Mars, Earth, and vacuum conditions // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2019. V. 162. P. 105715.
30. *Guo L.B., Zhu Z.H., Li J.M., Tang Y., Tang S.S., Hao Z.Q., Li X.Y., Lu Y.F., Zeng X.Y.* Determination of boron with molecular emission using laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced radical fluorescence // *Opt. Express*. 2018. V. 26. P. 2634–2642.
31. *Li C., Hao Z., Zou Z., Zhou R., Li J., Guo L., Li X., Lu Y., Zeng X.* Determinations of trace boron in superalloys and steels using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with laser-induced fluorescence // *Opt. Express*. 2016. V. 24. P. 7850–7857.
32. *Steller L., Nakamura E., Ota T., Sakaguchi C., Sharma M., Van Kranendonk M.* Boron Isotopes in the Puga Geothermal System, India, and Their Implications for the Habitat of Early Life // *Astrobiology*. 2019. V. 19. P. 1459–1473.
33. *Chi Y., Zhuang Y., Guo S.-P.* Synthesis and crystal structure of the rare earth borogermanate EuGeBO_5 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2017. V. 72. P. 95.
34. *Petermüller B., Petsching L., Wurst K., Heymann G., Huppertz H.* Synthesis and Characterization of the New Strontium Borogermanate $\text{Sr}_{3-x/2}\text{B}_{2-x}\text{Ge}_{4+x}\text{O}_{14}$ ($x = 0.32$) // *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. P. 9722–9728.
35. *Хиллер В.В., Маракулин А.В., Минашина Л.А.* Определение содержания бора в силикатной матрице заготовок для волоконных световодов методом рентгеноспектрального микроанализа // *Фотон-экспресс*. 2013. № 6. С. 319–320.

36. *Finkelshtein A.L., Dergin A.A., Nepomnyaschikh A.I., Konovalova A.G.* Lithium and boron oxides ratio determination in lithium borates using the X-ray tube scattered radiation measurements with X-ray fluorescence spectrometer // *Analytics and Control*. 2020. V. 24. P. 15–20.
37. *Пирютко М.М.* Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах // *Журнал аналитической химии*. 1970. № 25. С. 136–141.
38. *Svenson M.N., Guerette M., Huang L., Smedskjaer M.M.* Raman spectroscopy study of pressure-induced structural changes in sodium borate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 443. P. 130–135.
39. *Acharya R., Raja S.W., Chhillar S., Gupta J., Sonber J.K. Murthy T.S.R.C., Bhushan K.S., Rao R.M., Majumdar S., Pujari P.K.* Non-destructive quantification of total boron and its isotopic composition in boron based refractory materials by PIGE and an inter-comparison study using TIMS and titrimetry // *J. Analytical Atomic Spectrometry*. 2018. V. 33. P. 784–791.
40. *Palmer M.R., Slack J.F.* Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1989. V. 103. P. 434–451.
41. *Dyar M.D., Wiedenbeck M., Robertson D., Cross L.R., Delaney J.S., Ferguson K., Francis C.A., Grew E.S., Guidotti C.V., Hervig R.L., Hughes J.M., Husler J., Leeman W., McGuire A.V., Rhede D., Rothe H., Paul R.L., Richards L., Yates M.* Reference Minerals for the Microanalysis of Light Elements // *Geostandards Newsletter*. 2001. V. 25. P. 441–463.
42. *Хиллер В.В.* Определение бора и кислорода в турмалинах методом рентгеноспектрального микрозондового анализа // *Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества*. 2015. № 12. С. 128–135.
43. *Tiepolo M., Zanetti A., Vannucci R.* Determination of Lithium, Beryllium and Boron at Trace Levels by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007. V. 29. P. 211–224.
44. *Jochum K.P., Nohl U., Herwig K., Lammel E., Stoll B., Hofmann A.W.* // *GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards*. 2005.
45. *Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J.* Determination of Reference Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011. V. 35. P. 397–429.
46. *Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D.* Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1996. Vol. 11. P. 899–904.
47. *Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J.* Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26. P. 2508–2518.
48. *Gagnon J., Fryer B., Samson I., Williams-Jones A.* Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA–ICP–MS with and without an internal standard // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008. V. 23. P. 1529–1537.