

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА

докторант Елецких Альбина

Технический университет Молдовы

ABSTRACT

Introduction. Determination of the basic substance. Determination of coloring impurities. Determination of the chemical composition of optical glasses. Chemical analysis of materials for the production of glass-melting vessels and stirrers. Table "The content of the main substance and coloring impurities in the main materials for optical glass making and ceramic production." Conclusion.

1. Введение

Производство оптического стекла является сложным процессом. Большое значение в обеспечении качества оптического стекла имеет решение аналитических проблем. Химический анализ играет главную роль в обеспечении требуемых значений оптических постоянных и пропускания - основных характеристик оптического стекла. Химическому контролю подвергаются сырьевые материалы для стекловарения, поступающие на предприятие, и материалы для керамики. В сырьевых материалах и керамике определяется содержание основного вещества и содержание красящих примесей. При необходимости химическому анализу подвергается и оптическое стекло на соответствие синтетическому составу.

2. Определение основного вещества

Для определения основного вещества в сырьевых материалах для оптического стекловарения используются следующие методы: комплексонометрический, объёмный ацидиметрический, весовой и окислительно-восстановительный.

Комплексонометрическое определение основного вещества базируется на практически мгновенном образовании малодиссоциированных комплексов определяемых катионов с титрованным раствором комплексона. Этот метод позволяет определять содержание многих катионов, значительно сократить время анализа и не уступает по точности весовым методам.

Объёмный ацидиметрический метод основан на реакции нейтрализации между кислотами и основаниями.

Весовой метод основан на: переведении определяемого вещества в соединение определенного состава (в виде сульфата щелочного металла), имеющего после прокаливания постоянную форму взвешивания (способ 1); отгонке кремневой кислоты (в виде четырехфтористого кремния) и прокаливании остатка до постоянной массы с учётом потерь при прокаливании (способ 2); определении основного вещества условно по разности между 100% и процентным содержанием потерь при прокаливании (способ 3).

Окислительно-восстановительный метод используется для определения основного вещества в соединениях, в состав которых входят ванадий, марганец, сурьма, таллий. Этот метод основан на окислении сурьмы и таллия бромноватокислым калием, восстановлении ванадия и марганца двухвалентным железом и последующем титровании - прямом или обратном в присутствии соответствующего индикатора.

3. Определение красящих примесей

К примесям, которые переходят из сырьевых материалов в стекло и снижают его пропускание относятся: железо, никель, хром, кобальт, ванадий, марганец и медь.

Большое количество применяемых сырьевых материалов и марок оптических стёкол, высокие требования к чувствительности и точности измерений делают определение красящих примесей сложной проблемой.

Железо является наиболее распространённым элементом из числа красящих примесей. В зависимости от квалификации сырьевого материала содержание железа колеблется от 10^{-3} до 10^{-5} % (масс.).

Одним из лучших реагентов для определения железа является ортофенантролин. Для определения железа в большой группе сырьевых материалов используется ортофенантролиновый колориметрический метод, основанный на образовании окрашенного в оранжевый цвет комплексного соединения иона двухвалентного железа с ортофенантролином. С помощью этого метода железо определяется в следующих сырьевых материалах: алюминий гидроксид, глинозём, алюминий нитрат, аммоний, сульфат, барий нитрат, борная кислота, калий нитрат, калий карбонат, барий карбонат, кальций карбонат, иттрий оксид, лантан оксид, литий карбонат, магний оксид, натрий карбонат, натрий хлорид, свинец оксид, сурьма оксид, титан оксид, церий оксид, цинк оксид, цирконий оксид, кремний оксид.

Содержание хрома в сырьевых материалах составляет 10^{-4} - 10^{-6} % (масс.). Хром в сырьевых материалах определяют фотоколориметрированием окрашенного соединения хрома (VI) с дифенилкарбазидом.

Содержание меди в сырьевых материалах составляет 10^{-4} - 10^{-6} % (масс.), и она входит в виде примеси во все сырьевые материалы. Примесь меди в

сырьевых материалах определяют спектрофотометрически после образования комплекса с диэтилдитиокарбаматом свинца.

Никель содержится в сырьевых материалах в пределах 10^{-5} - 10^{-6} % (масс.). Никель в сырьевых материалах для оптического стекловарения определяют экстракционно-фотометрическим методом с диметилглиоксимом или атомно-абсорбционным методом.

Кобальт содержится в сырьевых материалах в пределах 10^{-5} - 10^{-6} % (масс.). Кобальт в сырьевых материалах определяют экстракционно-фотометрическим методом или атомно-абсорбционным методом.

Ванадий содержится в сырьевых материалах в пределах 10^{-5} - 10^{-6} % (масс.). Определение содержания ванадия проводят атомно-абсорбционным методом после предварительного концентрирования.

Марганец содержится в сырьевых материалах в пределах 10^{-4} - 10^{-6} % (масс.). Определение содержания марганца в сырьевых материалах проводят атомно-абсорбционным методом.

Определение содержания примесей железа, кальция, магния в кварцевом сырье проводят спектральным методом.

Спектральный метод используется также для определения содержания железа, меди и хрома в таких труднорастворимых материалах как цирконий оксид, титан оксид, калий кислый фторид, тантал оксид, ниобий оксид, церий оксид и др.

Для определения микропримесей меди, хрома, марганца, никеля, кобальта в сырьевых материалах квалификации "осч" (особо чистый) разработаны атомно-абсорбционные методы. Определение содержания микропримесей проводят на атомно-абсорбционном спектрометре типа ААС-30 после предварительного концентрирования примесей (Рис.1).



Рис. 1. Атомно-абсорбционный спектрометр ААС 30

4. Определение химического состава оптических стёкол

Номенклатура выпускаемых оптических и технических стёкол обширна и разнообразна: оптическое бесцветное стекло, оптическое цветное стекло,

лазерное стекло, инфракрасное стекло, очковое стекло, стекло для волоконной оптики, стекло для электронной промышленности, оптические ситаллы и др. Производство широкой номенклатуры стёкол возможно при использовании большого количества компонентов, придающих стеклу различные физико-химические свойства. Около половины элементов периодической системы Д.И. Менделеева при их соответствующем сочетании дают стёкла. Многообразие стёкол определяется многообразием химического состава. Состав стёкол каждого типа характеризуется содержанием некоторых компонентов, меняющихся в относительно небольших пределах.

Для определения химического состава стёкол используются самые разнообразные методы:

- весовой метод для определения содержания кремния оксида, фосфора (V) оксида, соединений селена, серы, бария оксида, тантала (V) оксида;
- комплексонометрический метод для определения оксидов висмута, свинца, алюминия, циркония;
- объёмный метод для определения содержания селена, мышьяка, сурьмы, церия, бора;
- фотоколориметрический метод для определения содержания мышьяка, титана, неодима;
- атомно-абсорбционный метод для определения содержания оксидов алюминия, натрия, калия, лития, магния, кальция, олова, цинка, бария, свинца, железа;
- потенциометрический метод для определения содержания фтора;
- спектральный метод для определения содержания церия оксида.

Для определения железа в стёклах используют фотоколориметрический метод, чувствительность которого составляет 10^{-4} % (масс.).

Для определения железа, никеля, кобальта, меди, ванадия, хрома и марганца в боросиликатных стёклах используют химико-спектральный метод и метод атомной абсорбции.

5. Химический анализ материалов для производства стекловаренных сосудов и мешалок

Для изготовления стекловаренных сосудов и мешалок используют глину, каолин, шамот и различные намазки для защитных покрытий.

Алюминий оксид в глине, каолине и шамоте определяют комплексонометрически, кремневую кислоту - весовым методом, титан оксид - фотоколориметрически, оксиды натрия, калия, кальция, магния, железа, хрома - атомно-абсорбционным методом.

Содержание основного вещества и красящих примесей в основных материалах для оптического стекловарения и керамического производства приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Содержание основного вещества и красящих примесей в основных материалах для оптического стекловарения и керамического производства

Материалы	Квалификация	Содержание основного вещества, % (масс.)	Содержание красящих примесей, $\times 10^5$, % (масс.), не более						
			Fe	Cu	Cr	Ni	Co	Mn	V
Кварц	кусовой	99,5	350	-	-	-	-	-	-
	крошка	99,5	200	-	-	-	-	-	-
	повышенной чистоты	99,6	70	1	1	1	0,5	1	-
Кремний оксид для волоконной оптики	ОСЧ 7-5	-	3	0,3	0,5	0,5	0,2	0,2	3,2
Алюминий гидроксид	ЧДА	97,5	500	-	-	-	-	-	-
	ОСЧ 7-3	-	100	-	-	-	-	-	-
Барий нитрат	М.А	99,5	30	5	5	-	-	-	-
	М.Б	99,5	100	-	-	-	-	-	-
	ОСЧ 10-2	99,5	20	2	1	1	0,5	2	-
	ОСЧ 7-5	99,5	3	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	0,3
Борная кислота	М.А	99,9	20	-	-	-	-	-	-
	ОСЧ 13-2	99,5	1	1	0,5	0,5	0,2	5	1
	ОСЧ 7-5	99,8	2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Калий нитрат	М.А	99,9	100	10	50	20	0,5	50	100
	ОСЧ 7-4	99,8	1	1	1	1	0,5	5	1
	ОСЧ 7-5	99,9	3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3
Лантан оксид	ЛАО-Ж	-	50	5	5	5	5	5	5
	ЛАО-Д	-	10	1	1	5	3	5	5
Натрий углекислый	М.А	99,4	200	-	-	-	-	-	-
	Х.Ч.	99,8	30	10	5	2	0,5	50	100
Сурик Свинцовый	М-5	Pb₃O₄ 74,5-93,1 PbO₂ 26,0-32,5 PbO₂ 26,0	200	-	-	-	-	-	-
	П.Ч.		50	-	-	-	-	-	-
Тантал оксид	TaO-1	-	50	-	-	-	-	-	-
Титан оксид	PO-2	93,0	-	-	-	-	-	-	-
	ОСЧ 7-3	-	100	-	-	-	-	-	-
Церий оксид	ЦЕО-Ж	-	300	-	-	-	-	-	-
	ЦЕО-Д	-	30	-	-	-	-	-	-
Цирконий оксид	ОСЧ 9-2	-	50	-	-	-	-	-	-

Глина огнеупорная		SiO_2 54,0 Al_2O_3 33,0 TiO_2 1,5	Fe_2O_3 не более 1,3%	Cr_2O_3 0,03% п.п.п. 12,0%	CaO 1,0% MgO 0,9% TiO_2 1,5%	$\text{SUM Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 3,2\%$
----------------------	--	---	--	---	---	--

6. Вывод

Разнообразие состава стёкол и используемых в производстве сырьевых материалов для оптического стекловарения и керамического производства, требуют самого разнообразного подхода к методам химического анализа: от классических методов аналитической химии до самых современных методов с использованием атомно-абсорбционных методов и методов рентгенофлуоресцентного анализа.

Библиография

- 1) В.С. Постников. ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. Курс лекций. Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 2013
- 2) С.В.Немилов. ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: ОПТИЧЕСКИЕ СТЁКЛА. Учебное пособие. Санкт-Петербург, 2011
- 3) Никоноров Н.В., Евстропьев С.К. ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: ОСНОВЫ ПРОЧНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО СТЕКЛА. Учебное пособие. Санкт-Петербург, 2009
- 4) С.В.Немилов. Оптическое материаловедение: физическая химия стекла. Учебное пособие. СПбГУ ИТМО С.- Петербург, 2009
- 5) А.К.Warshneya. Fundamentals of Inorganic Glasses, Soc. Glass Technol., GB, Sheffield, 2006
- 6) V.F. Kokorina, Glasses for Infrared Optics, Boca Raton, New York-London-Tokyo, 1996
- 7) S.V. Nemilov. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. CRC Press. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo, 1995
- 8) Свойства и разработка новых оптических стекол. Сб. трудов. под ред. Е.Н. Царевского, Л. Машиностроение, 1977
- 9) Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Л.И.Демкиной. Химия., Л. 1976
- 10) https://bigenc.ru/technology_and_technique/text/2692511
- 11) https://portal.tpu.ru/SHARED/e/ELP/teaching/omit/Tab1/Lekcii_OMIT-1.pdf
- 12) <https://innoscope.ru/engineering/equipment/38639/>