

- Jung J. K., Dong J. K., Su T. K., et al. Influence of sand to coarse aggregate ratio on the interfacial bond strength of steel fibers in concrete for nuclear power plant. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, vol. 252, pp. 1–10.
- Zhu D., Zongjin Li. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phosphor-silicate cement. *Cement and Concrete Composites*, 2005, vol. 27, no. 1, pp. 11–18.
- Nosov A. V., Chernykh T. N., Kramar L. Ja., et al. High strength dolomite binder. *Vestnik JuUrGU, seriya «Stroitel'stvo i arkhitektura»*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 30–37 (in Russian).
- De Castellar M. D., Lorente J. C., Traveria A., et al. Cracks in Sorel's Cement Polishing Bricks as a Result of Magnesium Oxychloride Carbonation. *Cement and Concrete Research*, 1996, no. 26, pp. 1199–1202.
- Walter-Levy L., De Wolff P. M., Pascal P. Contribution a l'etude du ciment Sorel. *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, 1949, vol. 229, pp. 1077–1079.
- De Wolff P. M., Walter-Levy L., Pascal P. Structures et formules de quelques constituants du ciment Sorel. *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, 1949, vol. 229, pp. 1232–1234.
- Matkovich V., Rogich I. Modified magnesium cement (cement Sorel). *Shestoy mezhdunarodnyy kongress po khimii tsementa*, vol. 2, issue 1, Moscow: Stroyizdat, 1976, pp. 94–100 (in Russian).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

В. М. Нарцев, С. В. Мулеванов, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород

Ключевые слова: промышленные силикатные стекла, оптическая спектрофотометрия, разновалентные формы железа, градуировочные графики, фенантролиновый метод

Key words: industrial silicate glasses, optical spectrophotometry, different-shaped iron, calibration curves, phenanthroline method

Высокие требования к качеству промышленных силикатных стекол обуславливают необходимость снижения общего содержания железа и стабилизации окислительно-восстановительного состояния стекломассы, индикатором которого является соотношение концентраций Fe^{2+}/Fe^{3+} . По этому параметру может производиться управление процессом стекловарения – корректировка содержания окислителей и восстановителей в шихте, состава газовой атмосферы, температурного режима [1]. Изменение соотношения концентраций двух- и трехвалентного железа способно вызвать дополнительное образование пузырей [2].

Следует отметить, что определение содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в стекле традиционными химическими методами (национальные ОСТ 21-67.3-91, ОСТ 21-67.8-91 и другие международные стандарты) трудоемко, продолжительно и требует высокой квалификации при выполнении аналитических операций. Оптическая спектрофотометрия стекла характеризуется большей экспрессностью, точностью, чувствительностью и, в отличие от других физических спектральных методов (атомно-эмиссионной спектроскопии [3], электронного парамагнитного резонанса, ядерного гамма-резонанса), более доступна.

С помощью спектрофотометра могут быть получены как спектры пропускания, так и показатели оптической плотности. Спектрофотометрический метод определения разновалентных форм железа основан на измерении спектра пропускания стекла, вычислении поглощения на характеристических для Fe^{3+} и Fe^{2+} длинах волн (соответственно ~ 380 и ~ 1100 нм) и определении с помощью градуировочных графиков концентраций этих ионов (соответствующих оксидов).

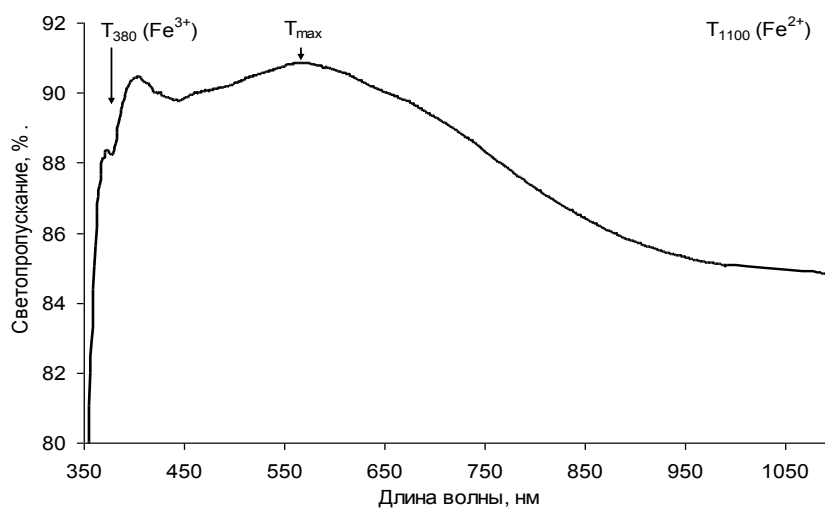
До последнего времени данный метод широко применялся при определении оптических характеристик листового стекла, однако существует принципиальная возможность его использования и при изготовлении различных полых изделий (тарные, медицинские и светотехнические стекла). Для измерений пригоден образец с минимальным размером около 13×13 мм (применительно к спектрофотометрам СФ-56, ПЭ-6100). При этом вовсе не обязательно получение полированной плоско-параллельной пластинки, что требует наличия соответствующего оборудования и значительных трудозатрат: образец может быть вырезан из боковой стенки полого изделия.

Работа спектрофотометра СФ-56 предусматривает применение управляющей программы Sf56.exe в режиме прецизионного сканирования с шагом 1 нм в диапазоне длин

волн от 350 до 1100 нм при ширине щели 1 нм (для плоского образца). При наличии кривизны образца и уменьшении ее радиуса требуется корректировка режима работы спектрофотометра (увеличение ширины щели).

Первоначально производится съемка спектра воздуха до получения воспроизводимой линии 100% пропускания, что служит показателем выхода прибора на стационарный режим. Образец стекла должен быть хорошо отожен, не иметь видимых дефектов (разнотолщинности, свилей, пузырей, кристаллов, выраженной кованости поверхности) и тщательно обезжирен. Полученный спектр образца стекла не должен содержать оптических искажений (артефактов), связанных с неудовлетворительной подготовкой или неправильной установкой образца.

Спектр пропускания образца бесцветного тарного стекла толщиной 3,12 мм с радиусом кривизны 40 мм приведен на рисунке. Спектр получен по указанному режиму при ширине щели 6 нм.



Спектр пропускания образца бесцветного тарного стекла

Расчет концентраций разновалентных форм железа включает измерение толщины образца (d , см) цифровым микрометром с точностью $\pm 0,001$ см, определение минимальных значений пропускания в районе 380 нм (T_{380}) и 1100 нм (T_{1100}), а также максимума пропускания в районе 520–560 нм (T_{max}).

Содержание $\omega(\text{FeO})$ и $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (в мас. %) вычисляют по формулам

$$\omega(\text{FeO}) = \frac{D_1}{k_1}; \quad \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{D_2}{k_2},$$

где k_1, k_2 – массовые коэффициенты поглощения FeO и Fe₂O₃, определенные по градуировочным графикам, мас. %⁻¹·см⁻¹; D_1, D_2 – оптические плотности, приведенные к толщине образца стекла с учетом фона, см⁻¹, определяемые по формулам

$$D_1 = \frac{-\ln(T_{1100}) + \ln(T_{max})}{d}; \quad D_2 = \frac{-\ln(T_{380}) + \ln(T_{max})}{d}.$$

Для определения массовых коэффициентов поглощения оксидов железа необходимо построение градуировочных графиков на образцах стекол с содержанием Fe₂O₃ и FeO, установленным химико-аналитическим методом [$\omega_{x,a}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, $\omega_{x,a}(\text{FeO})$]. При этом предпочтительнее использовать фенантролиновый метод, который более точен по сравнению с сульфосалицилатным. С помощью фенантролинового метода может быть достигнуто отклонение между результатами параллельных определений около 0,0002 мас. %, что соответствует относительной погрешности 1%. Экспериментальные точки наносят на графики в координатах « $\omega_{x,a}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, мас. % – D_2 , см⁻¹» и « $\omega_{x,a}(\text{FeO})$, мас. % – D_1 , см⁻¹», которые аппроксимируются прямыми. Тангенсы углов наклона этих прямых соответствуют массовым коэффициентам поглощения.

Важно отметить, что использование градуировок, полученных из литературных источников или на других спектрофотометрах, из-за различий в конструкциях приборов недопустимо.

Таким образом, для применения предлагаемой методики все же необходимы данные, полученные традиционным аналитическим путем. Однако эти данные требуются только на стадии построения градуировочных графиков и при их периодической корректировке. Сама же съемка спектра занимает всего 3–4 мин, а последующие расчеты на ПК в программе EXCEL – менее 1 мин.

При наличии в окрашенных стеклах хромофорных центров (сульфиды, соединения хрома и других элементов) [4] предлагаемая методика может быть скорректирована с учетом поглощения этих групп на соответствующих длинах волн. Для опалесцирующих и глушенных светотехнических стекол следует учитывать как увеличение поглощения во всем спектральном диапазоне, так и изменение формы спектра в коротковолновой области .

ЛИТЕРАТУРА

1. Аткарская А. Б., Зайцева М. И. Окислительно-восстановительное равновесие железа в силикатных стеклах // Стекло и керамика. – 2005. – № 10. – С. 5–8.
2. Аткарская А. Б. Влияние окислительно-восстановительного потенциала на склонность стекла к образованию пузырей // Стекло и керамика. – 2010. – № 4. – С. 3–8.
3. Контроль химического состава медицинского стекла методом атомно-эмиссионной спектроскопии / В. Л. Сакович, Л. А. Боброва, А. М. Лазарева [и др.] // Стекло и керамика. – 2006. – № 4. – С. 7–9.
4. Гулоян Ю. А. Условия получения янтарных и коричневых стекол // Стекло и керамика. – 2005. – № 10. – С. 3–5.

REFERENCES

1. Atkarskaya A. B., Zaytseva M. I. Redox equilibrium of iron in silicate systems. *Steklo i keramika*, 2005, no. 10, pp. 5–8 (in Russian).
2. Atkarskaya A. B. Influence of redox potential on the tendency of glass to the formation of bubbles. *Steklo i keramika*, 2010, no. 4, pp. 3–8 (in Russian).
3. Sakovich V. L., Bobrova L. A., Lazareva A. M., et al. Control of the chemical composition of medical glass by atomic emission spectroscopy. *Steklo i keramika*, 2006, no. 4, pp. 7–9 (in Russian).
4. Guloyan Yu. A. Conditions for obtaining amber and brown glass. *Steklo i keramika*, 2005, no. 10, pp. 3–5 (in Russian).

ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАСЕРПЕНТИНА

**И. П. Кременецкая, Б. И. Гуревич, Т. К. Иванова, В. В. Лащук,
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Мурманская обл.,
г. Апатиты; Т. П. Бубнова, Институт геологии Карельского научного центра
РАН, г. Петрозаводск**

Ключевые слова: серпентин, метасерпентин, дисперсность, среда хранения, гранулирование
Key words: serpentine, metaserpentine, dispersion, storage environment, granulation

Вяжущие свойства термоактивированных серпентиновых минералов активно изучались в 1950-е годы [1]. Материал, полученный на основе обезвоженного серпентинита, был назван серпентинитовым цементом [2]. Установлено, что в определенном температурном интервале в результате дегидратации серпентиновых минералов происходит образование метастабильной фазы – метасерпентина $MgO \cdot SiO_2$ [3]. Именно наличие этой фазы и является причиной проявления вяжущих свойств у материалов на основе термоактивированных серпентиновых минералов. В то же время термоактивированные серпентины в виде магнезиально-силикатного реагента предложено использовать для очистки воды от тяжелых металлов (ТМ) [4]. Рассмотрено влияние структуры серпентиновых минералов на активность реагента [5], предложена методика определения оптимальных условий обжига [6], определены характеристики процесса взаимодействия реагента с растворами ТМ [7].