

УДК 543.621, 543.42.062

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ ИСТОРИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

М.Н. Андреев, А.А. Дроздов\*, В.Д. Краснобров

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии; \*e-mail: camertus@mail.ru)

Разработанная авторами методика определения свинца в стеклах методом портативного рентгенофлуоресцентного анализа применена к анализу смальт, изготовленных на Усть-Рудицкой фабрике М.В. Ломоносова. Проведено комплексное исследование этих объектов в целях определения их элементного состава и микроструктуры. Описана методика проведения анализа исторических стекол методом рентгенофлуоресцентного анализа.

**Ключевые слова:** МС-ИСП, АЭС-ИСП, лазерная абляция, анализ исторических стекол, рентгенофлуоресцентный анализ.

В силу сложности состава и неоднородности микроструктуры исторических стекол их анализ представляет собой нетривиальную задачу. Знание составов исторических объектов несет в себе важную информацию о времени, а иногда и месте их создания. Так, например, стекло «золотой рубин», произведенное на фабрике Иоганна Кункеля в Потсдаме (1690–1700) представляет собой поташно-известковое стекло с низким содержанием свинца [1]. В изученном образце стекла найдено золото и олово. Это означает что при варке стекла использовался кассиев пурпур.

В мастерской Жака Перро в Орлеане для производства стекла «золотой рубин» использовали высокосвинцовые составы, куда добавляли золото, растворенное в царской водке, а в качестве восстановителя использовали мышьяк и сурьму [2]. Знание состава позволяет различать стекла, изготовленные на этих двух предприятиях. Для исследования археологических образцов стекол в 1960-е годы был применен метод спектрального анализа, основанный на анализе почернения спектральных линий на спектрограммах [3]. Стекла были исследованы с помощью твердотельного варианта спектрального анализа, однако разновидности данного метода в настоящее время не используются для определения основных компонентов ввиду высоких значений относительной погрешности, составляющих 1,0% для основы (кремнезема) и от 6 до 8% для остальных компонентов. В настоящее время для анализа древнерусских исторических стекол используется метод оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [4].

Состав русского художественного стекла XVIII–XIX вв. до сих пор практически не изучен.

Это отчасти обусловлено отсутствием надежного неразрушающего метода экспресс-анализа, который можно было бы применять к музейным предметам *in situ*. В качестве такого метода мы рассматриваем рентгенофлуоресцентный анализ. В данной работе представлена разработанная нами методика неразрушающего экспрессного анализа с применением портативного анализатора, которая может быть использована для изучения исторических стекол. Она апробирована на исторических образцах – смальтовых стеклах производства Усть-Рудицкой фабрики М.В. Ломоносова, которые датированы временем работы фабрики (не раньше 1754 г. и не позже 1768 г.). Образцы представляют собой силикатные стекла, преимущественно свинцовые, глушеные включениями стеклообразных и кристаллических фаз. Данные образцы в работе комплексно охарактеризованы по составу (с помощью метода МС-ИСП) и микроструктуре. Изучение микроструктуры стекол позволило объяснить природу их глушения.

### Экспериментальная часть

Исследуемые объекты представляют собой силикатные стекла. Для изучения их состава и микроструктуры использовали микросколы массой 10–50 мг. Микроструктуру образцов изучали на растровом электронном микроскопе «LEO Supra 50VP» («Carl Zeiss»). Для увеличения электропроводности на поверхность вакуумированных образцов наносили углерод методом катодного термического напыления.

### Масс-спектрометрия

**Подготовка образцов.** При проведении МС-ИСП-анализа для разложения образцов стекол

с помощью системы автоклавного вскрытия МКП-05 НПВФ («АНКОН-АТ-2», Россия) использовали партию анализируемых и контрольных образцов. Навески стекол помещали в тефлоновые реакционные емкости автоклавов, добавляли 0,1 мл раствора, содержащего по 8 мкг/дм<sup>3</sup> <sup>145</sup>Nd, <sup>161</sup>Dy и <sup>174</sup>Yb (контроль химического выхода при проведении процедуры разложения образцов), и добавляли 0,5 мл HClO<sub>4</sub> (Perchloric acid fuming 70% Supratur, «Merck»), 2 мл (HF Hydrofluoric acid 40% GR, ISO, «Merck»). Реакционные емкости закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах аналитических автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали 1 ч при 160 °С, 2 ч при 180 °С и 1 ч при 200 °С. После охлаждения автоклавы открывали, полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0,2 мл раствора содержащего 10 мг/дм<sup>3</sup> In (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), разбавляли деионизованной водой до 10 мл. Для получения контрольных образцов в тефлоновых реакционных емкостях проводили описанные выше процедуры с применением всех указанных реактивов, но без исследуемого образца.

**Ход работы.** Содержание Li, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr и Ba в пробах определяли методом АЭС-ИСП (iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, США), соблюдая следующие условия: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель VeeSpray, стеклянная распылительная камера циклонного типа, расход плазмообразующего потока Ar 12 л/мин, расход вспомогательного потока Ar 0,5 л/мин, расход потока Ar в распылителе 0,57 л/мин, расход анализируемого образца 1,8 мл/мин.

Содержание Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th и U в образцах определяли методом МС-ИСП (Х-7, Thermo Scientific, США). Определение проводили, соблюдая следующие условия: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель концентрический PolyCon, кварцевая охлаждаемая распылительная камера (3 °С), расход плазмообразующего потока Ar 13 л/мин, расход вспомогательного потока Ar 0,9 л/мин, расход потока Ar в распылителе 0,89 л/мин; расход анализируемого образца 0,8 мл/мин, полное разрешение достигается при разности масс 0,8 а.с.м.

Для определения элементов в образцах количественным методом использовали эталонные растворы, содержащие от 1 до 500 мкг/л определяемых элементов.

Для проверки правильности определения концентрации элементов ряд образцов стекол одновременно анализировали двумя методами: методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и предварительным растворением образцов, а также методом МС-ИСП с использованием лазерного пробоотбора.

В работе применяли квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США). Образцы помещали на предметный столик в камеру для образцов лазерной системы, соединенную с горелкой масс-спектрометра пластиковой трубкой. Камеру продували гелием (расход 0,6 л/мин). Образовавшийся при распылении образцов аэрозоль потоком гелия переносился в масс-спектрометр и перед вводом в горелку смешивался с аргоном (расход 0,6 л/мин), необходимым для устойчивого горения плазмы. Образцы распылялись излучением лазера длиной волны 266 нм (четвертая гармоника неодимового лазера), длительность импульса составляла 4 нс. Энергию импульса лазера (2,5 мДж), частоту (10 Гц) и диаметр луча (60 мкм) подбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить необходимую чувствительность измерения, а с другой стороны, не допустить разрушения образцов во время анализа. Время одного измерения составляло 25 с. Измерения проводили при перемещении луча лазера по поверхности образца (скорость перемещения 10 мкм/с). При измерениях использовали стандартные настройки масс-спектрометра с пониженной до 1200 Вт мощностью ВЧ-генератора. Для элементов, образующих основу исследуемых стекол и стандартных образцов (Si, Al, Ca, Na, K), устанавливали высокое разрешение (0,4 М) и сокращали время удержания (Dwell = 1 мс). Для остальных элементов стандартное разрешение составляло 0,8 М, а время удержания – 10 мс.

На каждом образце проводили по пять измерений, а результаты усредняли. Если в результате пяти параллельных измерений были получены результаты, резко отличающиеся от других, они отбрасывались в соответствии с критерием Смирнова–Граббса [5] при уровне достоверности 0,05. Внешнюю градуировку проводили с помощью стандартных образцов NIST SRM-610 – SRM-616 на основе силикатного стекла. Для каждого элемента выбирали два или более изотопа, свободных

от полиатомных интерференций. Концентрацию элементов вычисляли усреднением по всем изотопам с учетом их распространенности. В качестве внутреннего стандарта использовали изотоп кремния  $^{29}\text{Si}$  (распространенность 4,68%), который входит как в состав исследуемых стекол, так и в состав стандартных образцов. Кроме того, проводили дополнительную коррекцию матрицы.

### *Рентгенофлуоресцентный анализ*

**Подготовка образцов.** Для калибровки рентгенофлуоресцентного спектрометра были синтезированы стекла в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ . Расчет шихты проводили, варьируя содержание в стекле  $\text{PbO}$  и  $\text{SiO}_2$  при фиксированной массовой доле оксида калия. Часть калия (20%) вводили в шихту в виде нитрата калия, а остальной – в виде карбоната. В качестве источника свинца использовали сурик. Варку стекол осуществляли в алундовых тиглях в электропечи при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Готовое стекло выливали на чугунную плиту с ограничителями, формируя пластины толщиной 5–10 мм. Стандартные образцы электровакуумного стекла (193-72 и 194-72), изготовленные в виде стержней, переплавляли в электропечи в пластины. На всех исследованных образцах стекол одну из граней шлифовали и полировали до зеркальной поверхности.

**Ход работы.** Для анализа использовали портативный анализатор «ХМЕТ-7500» («Oxford Instruments»). Регистрацию спектров проводили при энергии возбуждающего излучения 40 кэВ с силой тока 10 мА. Образец стекла помещали гладкой поверхностью на предметный столик прибора и закрывая крышкой, поглощающей рентгеновские лучи. Длительность измерения составляла 60 с. Для анализа использовали образцы, которые полностью закрывали окно размером  $15\times 7$  мм, через которое из прибора выходит луч. Это позволило исключить фактор геометрии образца и его расположения относительно рентгеновского луча.

### *Методика определения свинца в стекле $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ мокрым методом*

Навеску стекла массой около 2 г смешивают с 12 г безводного карбоната натрия и сплавляют в открытом платиновом тигле при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с периодическим проветриванием печи. Проветривание необходимо для создания окислительных условий, что препятствует восстановлению свинца и образованию его сплава с материалом тигля. Полученный продукт спекания

выщелачивают горячей водой, переносят раствор в фарфоровую чашку и добавляют 1–2 мл концентрированной соляной кислоты до полного осаждения кремниевой кислоты. Перед фильтрованием раствор сильно разбавляют горячей водой, чтобы весь образовавшийся хлорид свинца перешел в водную фазу. Осадок кремниевой кислоты отделяют фильтрованием и тщательно промывают фильтр горячей водой, соединяя смывные воды с фильтратом. Часть кремниевой кислоты в виде золя способна пройти сквозь фильтр. Для ее удаления полученный раствор упаривают досуха, а затем обрабатывают остаток горячей 1 М соляной кислотой. Выделившийся осадок кремниевой кислоты отделяют, промывают горячей водой, а фильтрат и промывные воды вновь объединяют. Полученный раствор разбавляют до 200 мл и прибавляют 8 капель концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения и медленно из бюретки при перемешивании прибавляют 2%-й раствор молибдата аммония. Добавив рассчитанный объем осадителя кипятят еще 1 мин. В остывший раствор добавляют 1 каплю осадителя для проверки полноты осаждения. Затем из бюретки добавляют 8–10%-й раствор аммиака до нейтрально-слабощелочной реакции по лакмусу. Затем подкисляют пятью каплями уксусной кислоты. Отстоявшуюся жидкость декантируют через беззольный фильтр и промывают горячим 2–3%-м раствором нитрата аммония. Осадок промывают до отрицательной реакции на молибдат-ион с фосфорной кислотой. Фильтр с осадком сушат при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , затем прокаливают в печи при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. По массе прокаленного сульфата свинца рассчитывают массовую долю свинца в стекле:  $m(\text{Pb}) = 0,5640m(\text{PbMoO}_4)$  [6].

### **Обсуждение результатов**

Исследуемые образцы представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие преимущественно из рентгеноаморфной стеклофазы. В процессе кислотного вскрытия катионы металлов, содержащиеся в стекле, переходят в раствор в виде аква-ионов или фторидных комплексов. Хлорная кислота создает сильно кислотную среду, а фторид-ионы выступают в роли лигандов, координирующих ионы металлов. Кремнезем, представляющий собой основу силикатных стекол, полностью растворяется с образованием гексафторосиликатов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа,  $\text{PbSiF}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит два типа атомов свинца с координационным числом 9, находящихся в окружении фторид-ионов

и молекул воды:  $[\text{PbF}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_{3+x}]$ ,  $x = 0,1$  [7]. Вероятно, такое же окружение ионы свинца имеют и в водном растворе. Гидролиз гексафторосиликат-ионов в сильно кислотной среде подавлен в силу высокой константы кислотности  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ( $K_{a,2} = -0,65$ ). При  $\text{pH} > 3,5$  в растворе начинаются процессы гидролиза и поликонденсации, приводящие к образованию кремниевых кислот [8]. Таким образом, вскрытие в сильно-кислой среде приводит к количественному переводу кремния в раствор. При высокой концентрации свинца возможна кристаллизация из раствора  $\text{PbSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , однако нами это явление не наблюдалось.

Для обработки масс-спектров и расчета содержания элементов в пробах использовали программное обеспечение масс-спектрометра. Содержание Li, Be, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi, Th и U в образце рассчитывали как среднее значение, измеренное по их изотопам. Для нахождения пределов определения элементов в качестве контрольных использовали чистые образцы стекла, а также синтетического сапфира и карбида кремния. Для каждого из контрольных образцов проводили по 10 измерений, вычисляли среднее значение и среднеквадратичное отклонение, находили пределы определения по  $10\sigma$ -критерию с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ . Предел обнаружения (ПО) рассчитывали следующим образом:

$$\text{ПО} = C_i + 3s,$$

где  $C_i$  – среднее значение содержания изотопа  $i$  при измерении контрольных образцов;  $s$  – стандартное отклонение для изотопа  $i$  при измерении контрольных образцов.

Для элементов с несколькими изотопами в дальнейших расчетах использовали величину ПО наиболее распространенного изотопа. Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0,3 при измерении содержания этих элементов до 5 ПО и не превышало 0,15 при измерении содержания  $>5$  ПО.

Для большинства элементов найденные пределы определения составляют от  $1 \times 10^{-9}$  до  $1 \times 10^{-7}$  мас%. Относительно высокие пределы определения по ряду элементов обусловлены полиатомными интерференциями:  $^{45}\text{Sc}$  ( $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ ),  $^{72}\text{Ge}$  ( $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ ),  $^{75}\text{As}$  ( $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ), а по элементам Na, K, Ca, Ni – их высоким содержанием как в стандартных, так и в контрольных образцах.

С учетом того, что в стеклах элементы основного состава находятся в форме оксидов, их концентрацию пересчитывали на соответствующие концентрации оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ) и вычисляли сумму. Затем вводили такой поправочный коэффициент, чтобы суммарная концентрация всех оксидов составляла 100%. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Проверку правильности определения проводили сравнением результатов, полученных методом ЛА МС-ИСП, с результатами, полученными масс-спектральными методами с индуктивно связанной плазмой и предварительным растворением в кислотах. При этом для 70% всех результатов расхождение между двумя методами составило менее 10–15%, а для остальных – не более 30%. Различия имеют место в основном при малом содержании элементов (на уровне пяти пределов обнаружения), а также могут быть следствием неоднородности образцов по составу.

В исследуемых образцах интенсивность линии  $^{39}\text{K}^+$  на четыре порядка превышает интенсивность линии  $^{38}\text{ArH}^+$ , что не требует учета спектральных интерференций. Для получения достоверных результатов содержание кальция измерялось по изотопам  $^{43}\text{Ca}^+$ ,  $^{44}\text{Ca}^+$  и  $^{48}\text{Ca}^+$  в целях подавления интерференций  $^{40}\text{K}^+$  и  $^{40}\text{Ca}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$  и  $^{40}\text{Ca}$ .

Метод МС-ИСП не дает информации о содержании в стеклах некоторых легких элементов (B, C, N, O, F), а также кремния, являющегося основой. Исходя из данных об отсутствии в исследуемых стеклах бора, углерода и азота, можно оценить содержание кремния по разности, условно представляя все входящие в состав стекла элементы (кроме золота и серебра) в виде оксидов, поскольку известно, что исследуемые объекты представляют собой силикатные стекла. В результате такого расчета для стекла **24** получено 25,1 % кремния, а для стекла **25** – 25,6%, что согласуется с данными ЛА МС-ИСП (24,6% для стекла **24** и 24,4% для стекла **25**) (табл. 1). Это согласуется с учетом погрешности метода ЛА МС-ИСП.

По описанной в экспериментальной части методике нами проведен анализ 37 смальтовых стекол (табл. 2, ссылка на Google-таблицу: <https://lomonosovsmalt.page.link/table>), произведенных на Усть-Рудицкой фабрике М.В. Ломоносова. Все изученные стекла представляют собой сложные многокомпонентные системы  $\text{K}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{PbO}$ – $\text{SiO}_2$ . Окраску стеклофазе придают ионы меди (+2), железа (+2) и (+3), марганца (+3), кобальта (+2), а также наночастицы золота. Подробное обсуждение технологии приготовления смальт,

Т а б л и ц а 1

## Сравнение результатов МС-ИСП и ЛА МС-ИСП в мкг/г

Элемент \ Образец	24*	24**	25*	25**
Li	21,9	16,0	179	169
Be	< ПО	0,23	< ПО	0,21
B	–	44,6	–	71,4
Na	17799	20314	22307	27352
Mg	1146	1290	1550	1798
Al	4316	6903	1177	1855
Si	Основа	245729	Основа	243620
p	7828	7758	< ПО	154
S	1729	< ПО	< ПО	< ПО
K	53085	46288	43853	43638
Ca	53154	77384	33085	48162
Sc	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ti	152	171	81,1	96,7
V	4,8	10,2	< ПО	8,7
Cr	< ПО	3,3	< ПО	3,1
Mn	868	802	769	730
Fe	1149	969	839	711
Co	< ПО	1,3	< ПО	2,4
Ni	6,9	8,0	< ПО	10,6
Cu	49,2	51,1	376	325
Zn	< ПО	26,3	< ПО	57,1
Ga	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
As	3038	3496	10454	9033
Se	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Rb	83,9	87,6	71,9	78,2
Sr	85,0	114	45,3	59,5
Y	1,5	2,42	< ПО	1,26
Zr	8,8	49,1	< ПО	19,4
Nb	< ПО	0,62	< ПО	0,33
Mo	< ПО	0,33	< ПО	1,1
Rh	< ПО	< 3	< ПО	< 3
Pd	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО

Окончание табл. 1

Элемент \ Образец	24*	24**	25*	25**
Ag	7,1	6,3	6,2	5,7
Cd	< ПО	0,11	< ПО	0,19
Sn	706	509	5721	5000
Sb	832	885	299	252
Te	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Cs	0,51	0,46	0,49	0,44
Ba	129	137	68,5	84,0
La	2,0	2,7	1,7	1,7
Ce	3,6	4,1	3,0	2,6
Pr	0,43	0,55	0,4	0,32
Nd	< ПО	2,3	< ПО	1,3
Sm	< ПО	0,45	< ПО	0,27
Eu	< ПО	0,099	< ПО	0,052
Gd	< ПО	0,42	< ПО	0,25
Tb	< ПО	0,070	< ПО	0,036
Dy	< ПО	0,42	< ПО	0,23
Ho	< ПО	0,092	< ПО	0,043
Er	< ПО	0,26	< ПО	0,13
Tm	< ПО	0,038	< ПО	0,019
Yb	< ПО	0,27	< ПО	0,12
Lu	< ПО	0,042	< ПО	0,016
Hf	< ПО	1,2	< ПО	0,52
Ta	< ПО	0,067	< ПО	0,033
W	< ПО	0,60	10,2	3,7
Re	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Ir	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Pt	< ПО	< ПО	1,1	2,0
Au	28,5	22,1	48,1	66,3
Tl	0,35	0,077	0,39	0,067
Pb	240560	261881	270342	298089
Bi	3,0	1,9	107	96,9
Th	< ПО	0,97	< ПО	0,34
U	< ПО	0,31	< ПО	0,25

\*Результаты, полученные методом введения раствора, \*\* результаты, полученные методом лазерной абляции поверхности.

Т а б л и ц а 2

Составы смальтовых стекол Усть-Рудицкой фабрики по данным ИСПМС в мг/г  
(таблица доступна по ссылке <https://lomonosovsmalt.page.link/table>)

QR-code:



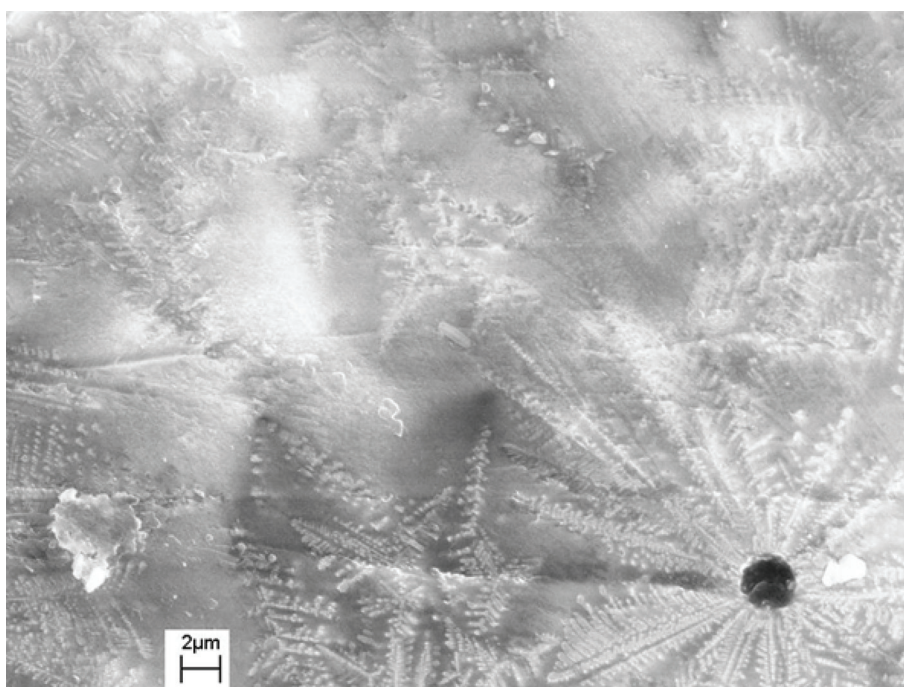
а также анализ их составов будет представлен отдельно.

Образцы смальтовых стекол **1–4** (табл. 2) были проанализированы два раза путем отделения микросколов от разных частей одного и того же образца. Заметное различие в составах этих частей служит дополнительным доказательством неоднородности образцов, что характерно для смальтовых стекол этого исторического периода.

Изучена микроструктура смальт **3**, **15**, **19**, **21** (табл. 2) и **24**. Образец **15** содержит дендриты оксида меди(I) длиной 10–15 мкм (рис. 1), которые рассеивают свет, что приводит к потере прозрачности. Присутствие в них фазы оксида меди(I) и отсутствие фазы меди подтверждено методом рентгенофазового анализа (рис. 2).

Во всех других образцах в стеклофазе присутствуют хаотично расположенные слабо кристаллические включения нерегулярной формы размером от 0,5 до 5,0 мкм. Рефлексы на дифрактограммах сильно уширены, часть из них может быть однозначно отнесена к кварцу. Малое количество рефлексов прочих фаз не позволяет достоверно провести фазовый анализ. Приведенное ниже отнесение сделано по максимальному совпадению наиболее интенсивных линий.

По данным рентгенофазового анализа, в образце **21** присутствуют кварц, а также антимонаты свинца и кальция ( $Pb_2Sb_2O_7$ ,  $Ca_2Sb_2O_7$ ). По данным локального энергодисперсионного анализа, в смальте **21** некоторые из этих включений содержат повышенную концентрацию кремния, другие – кальция и сурьмы. Образец **3** помимо

Рис. 1. Микрофотография (СЭМ) образца **15**

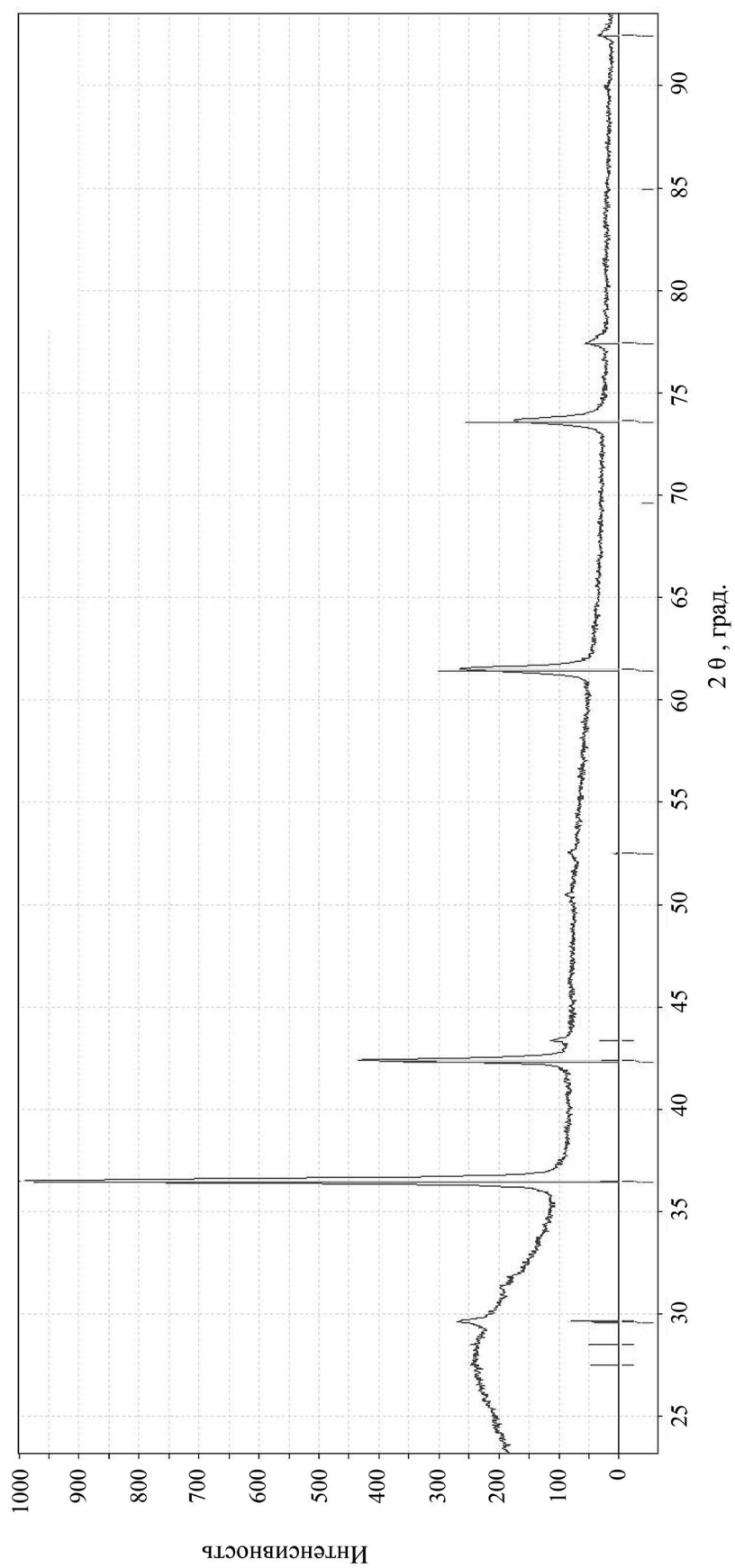


Рис. 2. Рентгенограмма образца **15** и эталонная рентгенограмма куприта



кварца содержит ортосиликат свинца  $Pb_2SiO_4$ . В смальте **19** помимо кварца присутствуют силикаты кальция и свинца:  $Pb_8Ca(Si_2O_7)_2$ ,  $PbSiO_3$ ,  $Ca_2SiO_4$ . В то же время нами не обнаружены фазы фосфатов и арсенатов свинца, которые выступают глушителями в высокосвинцовых составах при большом содержании мышьяка [9].

Во всех исследованных образцах одновременно присутствуют многие разновидности кварца, отличающиеся взаимной ориентацией кремнекислородных тетраэдров относительно друг друга, а также искажением внутри кремнекислородных тетраэдров с сохранением и изменением длины связи Si–O [10]. Это свидетельствует об их образовании из стеклофазы. Процесс кристаллизации разных модификаций кремнезема из стекол проходит через стадию ликвации. Первоначально образуются капли второй стеклофазы, обогащенные кремнеземом, в которых происходят образование и рост кристаллов  $SiO_2$ . Тот факт, что образуется кварц, свидетельствует о низкой температуре вторичной термообработки стекол. Известно [11], что важную роль в процессах фазового разделения играет вода, участвующая в механизме образования новой (богатой  $SiO_2$ ) фазы, путем гидроксидирования поверхности группы Si–OH. Водяной пар через микротрещины проникает внутрь стекла, способствуя модифицированием отдельных участка выделению новой фазы. Выдерживание стекол при 600 °C в атмосфере насыщенного водяного пара приводит к ускорению разделения двух фаз [12]. О наличии фрагментов Si–OH в исследованных смальтах свидетельствует наличие пика при  $3570\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах образцов. В образцах **3**, **16**, **24**, **25** содержится золото в концентрации 22–194 ppm. Хотя использование сканирующей электронной микроскопии не позволяет выявить наночастицы золота, факт их существования может быть подтвержден полосой плазмонного резонанса при 530–540 нм. Симметричная полоса плазмона соответствует сферической форме наночастиц.

В качестве метода экспресс-анализа образцов был выбран метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии [13, 14]. Выбор свинца в качестве идентификационного признака обусловлен тем, что по его содержанию в стекле можно судить об общности места и приблизительного времени производства нескольких стекольных изделий. Немаловажной особенностью стекол являются способы их глушения, также в ряде случаев связанные с содержанием свинца. Использование встроенной программы Mining FP,

позволяющей провести расчет содержания элементов по фундаментальным параметрам, дало результаты определения содержания свинца в образцах, отличающиеся от данных МС-ИСП более чем на 5%. Это вызвало необходимость калибровки прибора. Для этого нами была синтезирована серия стекол  $K_2O-PbO-SiO_2$ . Содержание свинца в этих образцах, использованных нами в качестве стандартных для калибровки прибора, определялось методом МС-ИСП. Результаты МС-ИСП были подтверждены методом гравиметрии (весовая форма  $PbMoO_4$ ), проведенной по методике, представленной в экспериментальной части.

С учетом того, что в исторических объектах часто присутствует мышьяк, а линия  $K_{a1}$  мышьяка (10,543 кэВ) расположена близко к самой интенсивной линии свинца  $L_{a1}$  (10,551 кэВ) мы использовали для анализа данные второй по интенсивности линии  $L_{b1}$  свинца (12,614 кэВ). Зависимость интенсивности флуоресценции от количества свинца в полученной нами калибровке (рис. 3) линейна в области низких концентраций (менее 20 мас.%), заметно отклоняется от линейности в области средних концентраций и опять выходит на прямую при более высоких концентрациях свинца.

Была проведена линейная аппроксимация ( $R = 0,98$ ) начального участка зависимости, где содержание свинца составляет 0–18%. Для проверки методики использовали два контрольных образца, один из которых (К-1) представлял собой стекло системы  $K_2O-PbO-SiO_2$ , состав которого был определен с помощью метода ИСП-МС по аналогии с калибровочными образцами. В качестве контрольного образца К-2 использовали стандартный образец электровакуумного стекла 194-72, содержащий 10,55–0,05%  $PbO$ , что соответствует 9,79–0,05%  $Pb$ . Измерение контрольных образцов проводили 10 раз. С помощью встроенного в анализатор пакета обработки данных был проведен регрессионный анализ полученных данных. Определенное по нашей методике содержание свинца в К-1 составило  $15,46 \pm 1,12\%$ , что согласуется с данными МС-ИСП (15,64%). В образце К-2 содержание свинца составило 10,12–1,10%. Отметим, что использование встроенной в XMet-7500 программы Mining, работающей по фундаментальным параметрам, дает ошибку до 8% в сторону занижения, заметно возрастающую при увеличении содержания свинца в стекле.

Отклонение от линейности в графике зависимости (рис. 3) можно объяснить усилением

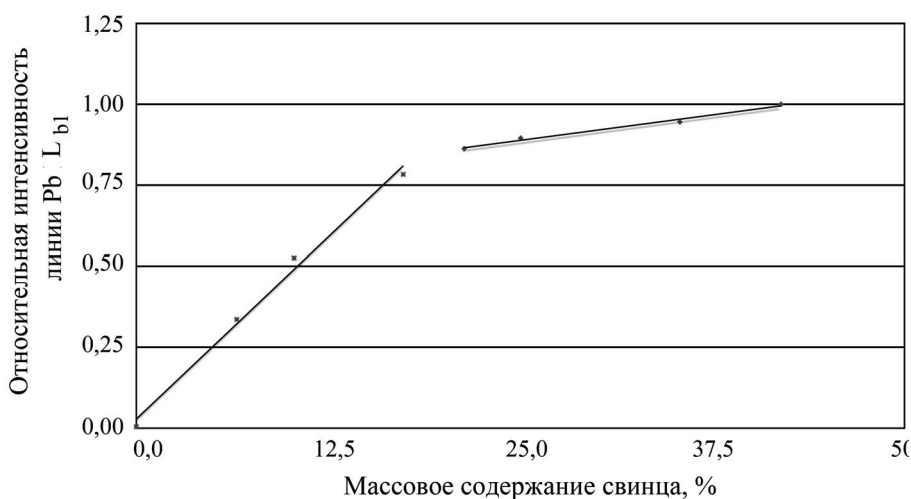


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности линии Pb L<sub>β1</sub> от массовой доли свинца в калибровочных образцах

матричных эффектов. Речь идет не только о присутствии калия, о поглощении части излучения атомами свинца, но также и о серьезных структурных изменениях, присходящих в стеклофазе при увеличении концентрации свинца. В настоящее время бинарную систему PbO–SiO<sub>2</sub> принято рассматривать как систему, состоящую из двух стеклообразователей [15], в которой кремнекислородный каркас по мере увеличения количества свинца последовательно сменяется каркасом [PbO<sub>x</sub>]. Известно, что некоторые свойства стекол (коэффициент диффузии) в такой системе меняются скачкообразно в области содержания свинца 57–73 мас.% [16].

До сих пор не разработана структурная модель тройной системы K<sub>2</sub>O–PbO–SiO<sub>2</sub>. Однако можно ожидать, что введение оксида калия способствует более эффективному разрушению кремниевокислородного каркаса. Ионы калия, присутствующие в стеклофазе, взаимодействуют с концевыми атомами кислорода тетраэдров [SiO<sub>4</sub>] более активно, чем с концевыми атомами кислорода пирамид [PbO<sub>x</sub>], так как связь Si–O более полярна, чем Pb–O. Таким образом, можно предположить, что в тройной системе K<sub>2</sub>O–PbO–SiO<sub>2</sub> переход атомов свинца из октаэдрических позиций в пустотах кремнекислородного каркаса в соединенные друг с другом пирамиды [PbO<sub>x</sub>] происходит при более низком содержании свинца, чем в бинарной системе. Перестройка структуры протекает более плавно, что следует, например, из монотонного изменения максимума полосы поглощения (Si–O, Q<sub>3</sub>) в рамановских спектрах [17].

В стеклах, содержащих более 30 мас.% Pb, значения интенсивности можно аппроксимировать прямой с меньшим наклоном, чем в случае низкосвинцовых составов. Определение свинца в области высоких концентраций в реальных стеклах осложнено сильными матричными эффектами, а также значительной зависимостью структуры стекла от присутствия примесей, которые именно здесь начинают играть существенную роль, вызывая отклонения. Применение встроенной программы Mining FP, где используются фундаментальные параметры, в случае высокосвинцовых составов приводит к сильному занижению результата. Так, стандартный образец электровакуумного стекла 193-72, используемый нами в качестве контрольного образца на высокосвинцовых составах (29,6–0,2% PbO или 27,5–0,2% Pb, К-3) при расчете по программе Mining содержит 23,5% Pb. При расчете по предложенной нами методике получено значение 28,0–1,5%, которое гораздо ближе к истинному.

Известно, что пробоподготовка образцов для рентгенофлуоресцентного анализа проводится либо прессованием таблетки из порошка стекла, либо изготовлением диска из порошка стекла, смешанного с флюсом на основе бората лития, который прозрачен для рентгенофлуоресцентного анализатора [18]. Такой подход невозможно перенести на образцы, находящиеся в музейных собраниях. Здесь при проведении измерения образец помещают на детектор наиболее плоской стороной (желательно плоской гранью), полностью закрывающей окно анализатора. На

примере образца К-1 была исследована применимость методики для анализа объектов различной геометрии. Показано, что уменьшение площади соприкосновения образца с детектором за счет изменения кривизны поверхности (вогнутая, гофрированная) приводит к тому, что занижение результатов определения свинца достигает 15% в зависимости от формы кривизны, а уменьшение образца до размеров, не перекрывающих полностью окно детектора, может показать результат на 20% меньше, чем реальное содержание свинца, определенное по МС-ИСП. В этих случаях программа Mining FP в среднем дает меньшую ошибку, но с разбросом в сторону как занижения, так и завышения истинного результата.

Так, при изучении куска смальты **37** с помощью программы Pb-X получен разброс от 14,3 до 9,7% в зависимости от площади поверхности грани, соприкасающейся с прибором, и ее кривизны. В любом случае значение оказывается заниженным, причем тем сильнее, чем меньше площадь соприкосновения образца с окном прибора. Анализ, проведенный по программе Mining FP, менее зависит от геометрии образца и площади поверхности, но дает непредсказуемый разброс в обе стороны (12,1–16,2%) от истинного содержания свинца в образце (14,53%). При изучении образца **30**, представляющего собой кусок смальты кубической формы с ребром 4 мм, перекрывающий лишь 45% площади окна детектора, получены следующие результаты: 9,5% по Pb-X и 9,2% по Mining (АЭС 10,75%).

Сравнение результатов определения содержания свинца в усть-рудических смальтах методами АЭС и МС-ИСП с измерениями на портативном РФС-анализаторе показывает, что полученный нами калибровочный график в области концентраций свинца ниже 18% наиболее достоверно характеризует его содержание в низкосвинцовых составах. В то же время следует признать, что точность определения свинца в реальных

исторических объектах понижается вследствие, по крайней мере, двух факторов:

- 1) различные геометрия образцов и площадь их соприкосновения с детектором,
- 2) более сложный состава по сравнению с модельной системой  $K_2O-PbO-SiO_2$ , использованной нами для калибровки.

Эти отклонения значительны в составах с высоким содержанием стекла, где присутствует значительное число элементов, отсутствующих в стандартных образцах. Для использования методики в музейной практике необходимо помещать предметы на детектор плоской полированной гранью, полностью закрывающей окно детектора.

### Выводы

Методом масс-спектрометрии с индуцированно-связанной плазмой проведен анализ исторических стекол Усть-Рудицкой фабрики М.В. Ломоносова, включающий определение содержания основных и примесных элементов. Проведена корреляция результатов, полученных при разных способах введения образца в плазму спектрометра – в виде раствора и лазерной абляцией поверхности. Показано, что использование лазерной абляции применимо к анализу данных образцов при условии их однородности. Разработана методика определения содержания свинца в свинцовых силикатных стеклах при помощи портативного рентгенофлуоресцентного анализатора при его содержании в образце не более 18%. Эта методика, апробированная на усть-рудических смальтах, может быть использована для количественного определения свинца в изделиях из художественного стекла, в том числе и в исторических.

Авторы выражают благодарность В.К. Карандашеву и В.А. Хвостикову за проведение и обсуждение ЛА МС-ИСП, МС-ИСП и АЭС анализа образцов.

Конфликта интересов нет.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fredrickx P., Schryvers D., Janssens K. // *Phys. Chem. Glasses*. 2002. Vol. 43. N 4. P. 176.
2. Gratze B. // *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. P. 179.
3. Наумов Д.В. / Сб. Очерки технологии древнейших производств М., 1975. С. 156.
4. Столярова Е.К. / Сб. Археология Подмосквья: Материалы научного семинара. Вып. 7. М., 2011. С. 422.
5. Nelms S. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Oxford, M., 2005.
6. Гуллебранд В.Ф. и др. *Практическое руководство по неорганическому анализу*. М., 1966.
7. Burt J., Grantham W., Levason W., Light M.E., Reid G. // *Polyhedron*. 2015. Vol. 85. P. 530.
8. Finney W.F., Wilson E., Callender A., Morris M.D., Beck L.W. // *Environmental Science & Technology*. 2006. Vol. 40. N 8. P. 2572.
9. Rookzby H.P. // *J. Society of Glass Technology*. 1939. Vol. 23. P. 76.
10. Jorgensen J.D. // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49. P. 5473.

11. Jewell J.M., Shelby J.E. // Phys. and Chem. of glasses. 1991. Vol. 32. N 3. P. 81.
12. Kreidl N.J., Maklad M.S. // J. Amer. Ceram. Soc. 1969. Vol. 52. N 9. P. 508.
13. Potts P.J., West M. // Royal Society of Chemistry. 2008. P. 292.
14. Kaiser B., Shugar A. // Handheld XRF for art and archeology. Eds. Shugar A.N., Mass J.L. Leuven University Press. 2012. P. 449.
15. Kohara S., Ohno H., Takata M., Usuki T., Morita H., Suzuya K., Akota J., Pusztai L. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 134209-1.
16. Mizuno M., Takahashi M., Takaishi T., Yoko T. // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. N 10. P. 2908.
17. Robinet L., Bouquillon A., Hartwig J. // J. Raman Spectrosc. 2008. Vol. 39. P. 618.
18. Falcone R., Renier A., Verita M. // Archeometry. 2002. Vol. 44. N 4. P. 531.

Поступила в редакцию 10.06.2019  
Получена после доработки 12.06.2019  
Принята к публикации 14.06.2019

## COMPLEX RESEARCH ON COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF HISTORICAL GLASSES

M.N. Andreev, A.A. Drozdov\*, V.D. Krasnobrov

(Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry Division; \*e-mail: camertus@mail.ru)

**A novel method of determining lead concentration in glasses by portable X-ray fluorescence Analyzer was developed and applied to the analysis of smalts manufactured by Mikhail Lomonosov at his factory in Ust'-Ruditsa. Complex research on microstructure and composition of glasses was carried out. XRF method as a new approach to study of historical glasses was described.**

**Key words:** ICP-MS, LA-ICP-MS, historical glasses analysis, X-ray fluorescence

**Сведения об авторах:** *Андреев Максим Николаевич* – инженер кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (maksandreev@inbox.ru); *Дроздов Андрей Анатольевич* – доцент кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (camertus@mail.ru); *Краснобров Василий Дмитриевич* – студент химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (hitfooter@gmail.com).