

# Анализ винных бутылок

Неразрушающий контроль качества, а также быстрый и простой способ проверки путём сочетания УФ-спектрофотометрии и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)



Рисунок 1: Для исследования представляют интерес два типа винных бутылок с различным цветом стекла. Зелёная бутылка (слева) относится к старой винной бутылке, зелёно-синяя бутылка (справа) – новая винная бутылка

Некоторые напитки чувствительны к свету, в результате воздействия которого может измениться не только цвет напитка, но и произойти потеря, например, витаминов. Вот почему с целью защиты от воздействия света они разливаются в цветные стеклянные бутылки. Зачастую цвет и форма бутылки являются частью стратегии продаж и направлены на привлечение внимания покупателей. Так как производство стеклянной тары очень энергоёмко, повсеместно распространена переработка стекла. В Германии переработке способствует система стандартов экологической упаковки «Green Dot» (Зелёная точка). Используемые стеклянные бутылки собираются в отдельные контейнеры, предназначенные для белого, коричневого и зелёного стекла. Однако разнообразие цветов представляет собой некоторую проблему, потому что возникает вопрос: как сортировать бутылки по цвету?

Понятие цвета субъективно, но при этом его можно объективно охарактеризовать с помощью таблицы цветов. На помощь могут прийти такие спектральные методы, как например, спектрофотометрия в УФ и видимой областях спектра. В зависимости от желаемого качества конечного продукта в настоящее время при производстве стекла используются более высокие или низкие процентные доли вторичного стекла. Основной материал диоксид кремния смешивают в зависимости от желаемого цвета конечного продукта с разнообразными оксидами, придающими окраску.

Например, добавление в белое стекло оксида железа приводит к появлению легкого зеленоватого оттенка за счёт интерференции света. При необходимости получения более интенсивного цвета добавляют оксид хрома, в результате чего стекло приобретает насыщенный зелёный цвет. Стекло коричневого цвета содержит оксиды марганца и железа.

Использование различных оксидов приводит к разному цвету стекла. Для ограничения огромного количества цветовых оттенков добавляют оксиды дополнительных цветов для обесцвечивания стекла.

Поэтому необходимо знать состав стекольной шихты до плавления и, с учётом этой информации, добавлять при необходимости оксиды других металлов. Для контроля этого процесса задействуют энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (EDX). Данный метод позволяет проводить прямой неразрушающий анализ материала с целью определения его элементного состава. Он позволяет получить информацию об основных и примесных элементах при производстве стекла.



Рисунок 2: Бутылка помещена в многоцелевое кюветное отделение MPC-2600, в положение перед интегрирующей сферой. Окно измерения составляет 1 x 2,5 см. Положение бутылки может регулироваться с помощью столика по направлениям X-Y-Z. Измерительное окно можно увидеть через прозрачную бутылку

Несмотря на то, что стекло содержит в основном  $\text{SiO}_2$ , можно, кроме кремния, определять в нём также железо (Fe), марганец (Mn) хром (Cr). Художественное стекло изготавливают из свинцового хру-

стала, содержащего оксиды свинца. Свинец (Pb) также можно определять на системах EDX, кроме того, свинец контролируется согласно директиве RoHS (Restriction of Hazardous Substances).

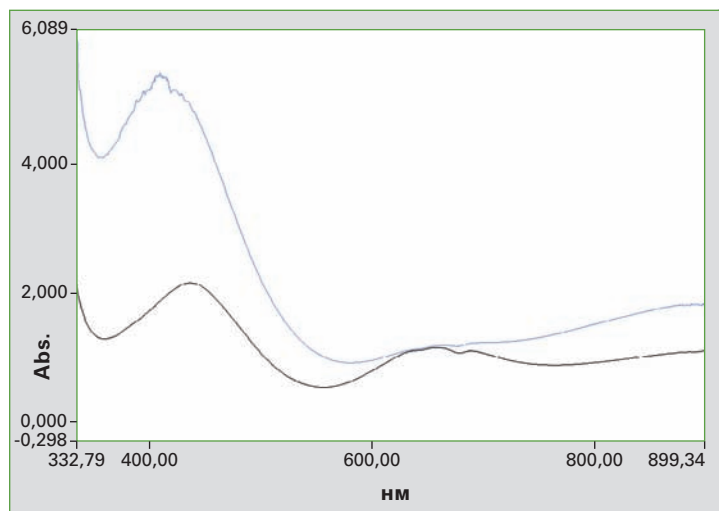


Рисунок 3: Спектры поглощения стеклянных бутылок в видимом диапазоне спектра от 310 до 890 нм

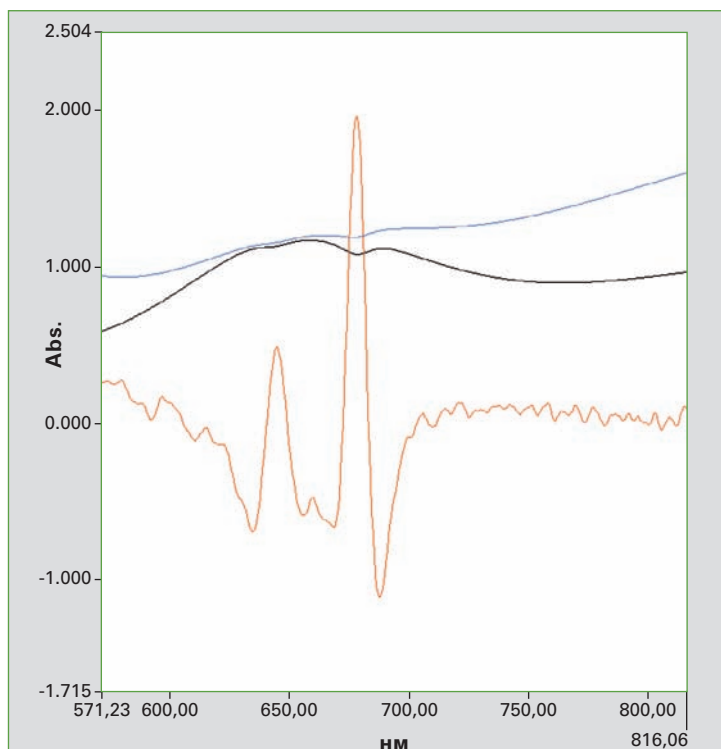


Рисунок 4: Использование второй производной спектра старой винной бутылки позволяет выделить энергетические зоны, принадлежащие к Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, согласно литературным данным [2]

Настоящее исследование базировалось на проведении экспериментов по изучению состава материала винных бутылок (рис. 1). Основной задачей было проведение неразрушающего анализа, что стало возможным благодаря использованию УФ-ВИД спектрофотометрии и системы EDX. Кюветное отделение обеих систем достаточно велико, что позволяет проана-

лизировать винную бутылку целиком, не разбивая её (рис. 2).

**Результаты измерений с использованием спектрофотометрии в УФ и видимом диапазоне спектра**

Существуют разные подходы к квалификации стекла при проведении анализа. Можно выполнить стандартизированный анализ, в котором для оценки цвета используется специализированное программное обеспечение такое как, например, Chroma (ILIS) или ColorLite (LabCognition). Эти программные пакеты, предназначенные для вычисления стандартных значений цветов на основе данных УФ-спектров, представляют собой так называемые объективные методы анализа цвета.

Природа оксидов и их удельные энергетические потенциалы оказывают влияние на спектр в УФ и видимом диапазоне, который даже в случае высоких концентраций представляет собой спектр «отпечатков пальцев». Интерпретация спектров позволяет классифицировать элементы, которые вовлечены в окраску стекла. До-

полнительной проблемой служит непосредственная форма анализируемого материала, например бутылка с толстыми стенками. В режиме пропускания и поглощения обе стенки освещены, что неизбежно приводит к сильному поглощению света. Помимо этого, другим мешающим фактором в этом анализе является стекло само по себе, которое характеризуется сильным поглощением в ультрафиолетовом диапазоне, что влияет на анализ оксидов железа. УФ-спектрофотометрический анализ фокусируется на цвете твёрдого вещества, при этом сам материал не разрушается в ходе анализа (рис. 2).

В дополнение к веществам, придающим окраску, стекло также содержит другие основные элементы, которые необходимы для придания свойств целевому продукту. Именно для определения этих элементов рекомендуется использовать неразрушающий метод анализа, основанный на использовании системы EDX.

быть однозначно идентифицированы. Для спектра старой бутылки (чёрный цвет) характерно большее присутствие Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как в спектре новой бутылки (синий цвет) наблюдается сильное поглощение оксида железа, которое проявляется при 410 нм. Использование второй производной позволяет выявить более тонкую структуру оксида (рис. 4) исходя из спектров, измеренных с разрешением 5 нм. Увеличение интенсивности полос оксида железа в спектре новой бутылки может служить предметом для обсуждения. В литературе [3] описывалось увеличение интенсивности полос оксида марганца, что вместе с восстановлением оксида хрома приводило к изменению цвета бутылки до коричневого.

**Результаты измерений на спектрометре EDX**

С помощью EDX могут быть определены все элементы, входящие в состав стекла. Для измерения бутылку размещают над окошком

Оксид	Цвет (меняется в зависимости от степени окисления элемента)
Оксид железа	Зелёный, жёлтый или тёмно-коричневый
Оксид меди	Голубой, красный
Оксид хрома	Зелёный
Оксид кобальта	Голубой
Оксид марганца	Используется для обесцвечивания зелёного оттенка
Редкоземельные	Различные цвета элементы

Таблица 1: Оксиды, применяемые для окраски стёкол [1]

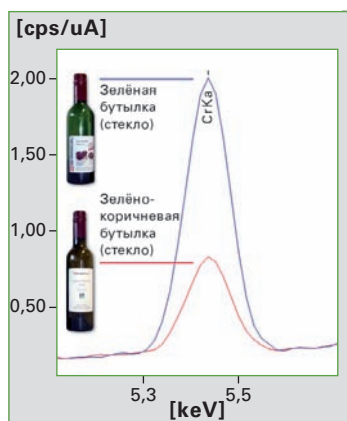


Рисунок 5: Линия хрома в рентгеновских спектрах стёкол бутылки; голубая – «старая» бутылка, красная – «новая» бутылка. Зелёный цвет «старой» бутылки связан с высоким содержанием хрома в стекле

Элемент	«Старая» винная бутылка	«Новая» винная бутылка
CaO	23,56 %	21,60 %
K <sub>2</sub> O	10.736 ppm	13.010 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.662 ppm	8.640 ppm
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.932 ppm	1.789 ppm
MnO	732 ppm	810 ppm
SiO <sub>2</sub>	73,66 %	75,44 %
Цвет	Зелёный	Зелёно-коричневый

Таблица 2: Сравнение элементного состава винных бутылок

На рисунке 3 представлены спектры поглощения двух типов бутылки. Спектр чёрного цвета (нижний) соответствует цветам и компонентам старой бутылки, спектр синего цвета (верхний) – новой бутылки. В обоих спектрах диапазон, относящийся к поглощению Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400 - 450 нм), и диапазон при 650 нм, относящийся к поглощению Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также величины

количественного сдвига могут детектора. Рентгеновское излучение облучает стекло, входящие в состав стекла элементы испускают вторичное флуоресцентное излучение. Это флуоресцентное излучение регистрируется детектором, при этом каждому элементу соответствует излучение своей специфичной энергии. Основным компонентом стекла является диоксид кремния SiO<sub>2</sub>, поэтому кремний содержится в большой

Sample : New Shimadzu Wine										
Operator :										
Comment :										
Group : easy_10mm_solid_glas										
Date : 2014-08-13 10:36:15										
Measurement Condition										
Instrument: EDX-7000 Atmosphere: Air Collimator: 10(mm)										
Analyte	TG	KV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)		
Al-U	Rh	50	40-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Real- 100	30		
Na-Sc	Rh	15	342-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	29		
Quantitative Result										
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.	Calc.	Line	Int. (cps/uA)				
CaO	216023.2 ppm	[820.157]	Quan-FF		CaKa	60.1445				
K2O	13010.04 ppm	[177.567]	Quan-FF		K Ka	2.9257				
Fe2O3	8640.910 ppm	[73.025]	Quan-FF		FeKa	40.6842				
Cr2O3	1789.420 ppm	[63.732]	Quan-FF		CrKa	4.3924				
BaO	1580.463 ppm	[233.593]	Quan-FF		BaLa	0.7990				
TiO2	1347.052 ppm	[114.795]	Quan-FF		TiKa	1.3841				
MnO	810.726 ppm	[41.019]	Quan-FF		MnKa	3.0715				
ZrO2	507.743 ppm	[11.705]	Quan-FF		ZrKa	14.3686				
SiO2	433.802 ppm	[358.370]	Quan-FF		Si Ka	0.0219				
PbO	350.837 ppm	[24.869]	Quan-FF		PbLb1	3.3818				
SrO	331.637 ppm	[ 9.694]	Quan-FF		SrKa	9.8975				
CuO	282.707 ppm	[18.632]	Quan-FF		CuKa	2.8501				

Рисунок 6: Результаты анализа «новой» винной бутылки

Sample : Old Shim Wine										
Operator :										
Comment :										
Group : easy_10mm_solid_glas										
Date : 2014-08-13 10:31:44										
Measurement Condition										
Instrument: EDX-7000 Atmosphere: Air Collimator: 10(mm)										
Analyte	TG	KV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)		
Al-U	Rh	50	40-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Real- 100	30		
Na-Sc	Rh	15	310-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	29		
Quantitative Result										
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.	Calc.	Line	Int. (cps/uA)				
CaO	235621.2 ppm	[863.851]	Quan-FF		CaKa	71.3630				
K2O	10736.95 ppm	[157.385]	Quan-FF		K Ka	2.6355				
Fe2O3	7662.724 ppm	[66.980]	Quan-FF		FeKa	37.8581				
Cr2O3	4932.159 ppm	[70.385]	Quan-FF		CrKa	12.7734				
TiO2	965.559 ppm	[99.887]	Quan-FF		TiKa	1.0483				
BaO	941.295 ppm	[203.421]	Quan-FF		BaLa	0.5019				
MnO	732.888 ppm	[41.495]	Quan-FF		MnKa	2.9334				
PbO	450.079 ppm	[25.686]	Quan-FF		PbLb1	4.5544				
ZrO2	433.835 ppm	[10.944]	Quan-FF		ZrKa	12.8783				
SrO	279.375 ppm	[ 9.093]	Quan-FF		SrKa	8.7470				
CuO	246.846 ppm	[16.969]	Quan-FF		CuKa	2.6182				
SiO2	174.241 ppm	[335.493]	Quan-FF		Si Ka	0.0096				

Рисунок 7: Результаты анализа «старой» винной бутылки

концентрации. Поскольку исходные материалы, используемые в производстве стекла, содержат оксид кремния и оксиды других металлов, можно ожидать наличие в спектрах линий ряда других элементов. Анализ проводят методом фундаментальных параметров и анализируют поверхность диаметром 1 см. Для анализа бутылку помещают непосредственно в камеру для образца.

Были проанализированы две бутылки разных лет производства. Обе бутылки используются для

розлива красного вина. Как можно было ожидать, в спектрах преобладают линии элементов, являющихся основными компонентами материала обеих бутылок и входящих в состав стекла в виде оксидов SiO<sub>2</sub>, CaO и K<sub>2</sub>O. Основные результаты представлены в таблице 2. Результаты отдельных измерений показаны на рисунках 6 и 7.

#### Обсуждение

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают дан-

ные визуального анализа и молекулярной спектроскопии.

Установлено, что молекулярная спектроскопия позволяет идентифицировать характеристические полосы, которые могут быть отнесены к используемым оксидам. Таким образом, исходя из одного спектра возможно определение цвета и композиции исследуемого стекла.

Рентгенофлуоресцентный анализ дополняет полученные результаты, например, указывает на влия-

ние неожиданных элементов, таких как серебро, привносимое из переработанного стекла.

#### Литература

- [1] Werner Vogel: Glaschemie. 3. Auflage, Springer-Verlag, 1992.
- [2] The effect of chromium oxide on optical spectroscopy of sodium silicate glasses, Bahman, Mirhadi, Behzad Mehdikhani, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 13, No. 9, September 2011, p. 1067 - 1070
- [3] Effect on manganese oxide on redox iron in sodium silicate glasses, Bahman, Mirhadi, Behzad Mehdikhani, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 13, No. 10, October 2011, p. 1309 - 1312

# Кофе вдохновляло не только науку

## Анализ размеров частиц с помощью SALD-2300



» Мечтайте, попивая вино, осуществляйте мечты, попивая кофе». Этими словами Джин Пол, писатель эпохи Романтизма, воздал почести кофе и ассоциировал его стимулирующий эффект с креативной работой. Но кофе помогает не только писателям за их письменными столами, он также помогает учёным выдерживать длинные ночи в лаборатории, и, кто знает, свидетелем каких фундаментальных достижений был дымящийся кофе. Но интересовался ли кто-нибудь из исследователей историей происхождения этого экзотического напитка?

Согласно легенде, пастух заметил, что его животные ведут себя странно: они были бодрые, не спа-

ли и прыгали вокруг, несмотря на приближение ночи. Он обнаружил, что его энергичные барашки



SALD-2300