

*На правах рукописи*



**Фадеева Дарья Анатольевна**

**АНАЛИЗ СТЕКОЛ СИСТЕМ As-S, As-Se, Ge-Se-Te И ИХ ПРЕКУРСОРОВ  
МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ  
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

**1.4.2 – Аналитическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена в лаборатории аналитической химии высокочистых веществ  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии  
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук» (ИХВВ РАН)

**Научный руководитель:** **Пименов Владимир Георгиевич,**  
кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник, ведущий научный сотрудник  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки «Институт химии высокочистых  
веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии  
наук»

**Официальные оппоненты:** **Сапрыкин Анатолий Ильич,**  
доктор технических наук, главный научный  
сотрудник, руководитель центра коллективного  
пользования Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки «Институт  
неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук»

**Захаров Юрий Анатольевич,**  
кандидат физико-математических наук, доцент  
кафедры общей физики Федерального  
государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Казанский  
(Приволжский) федеральный университет»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт проблем технологии  
микроэлектроники и особочистых материалов  
Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «27» октября 2022 г. в 10.00 часов на заседании  
диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО  
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1247>  
и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Буланов Е.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Стекла систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te являются материалами, активно используемыми для создания оптических устройств, работающих в ближнем и среднем ИК-диапазоне. Такие важные характеристики стекол, как устойчивость к кристаллизации, температура стеклования, диапазон прозрачности, показатель преломления и др. зависят от их матричного и примесного состава. Исходя из потребностей технологии особо чистых халькогенидных стекол (ХС) для волоконной оптики, важной задачей является определение матричных элементов с неопределенностью результатов 0.1–0.2 % мол. ( $P = 0.95$ ) и примесей с пределами определения  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  % мас. в стеклах и их прекурсорах.

Матричный состав ХС обычно определяют методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с неопределенностью результатов на уровне 0.5–1 % мол., в редких случаях – 0.2–0.3 % мол. При этом необходимы идентичные анализируемым пробам образцы сравнения (ОС), изготовление которых представляет сложную задачу, не всегда решаемую с необходимой точностью.

Наиболее распространенным методом примесного анализа прекурсоров ХС до недавнего времени являлась атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом (АЭС-ДР) в сочетании с предварительным концентрированием примесей. Такие комбинированные методики позволяют определять элементы до  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  % мас., однако при этом сокращается число определяемых примесей (например, Р, S, Sb, Se, Те теряются при концентрировании отгонкой матрицы), повышается трудоемкость и длительность анализа.

Перспективным методом, пригодным для определения матричных элементов с высокой точностью и примесей с низкими пределами обнаружения, является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Данный метод обладает такими достоинствами, как многоэлементность (определение до ~70 химических элементов за одну

процедуру анализа); высокая прецизионность измерений ( $s_r$  сигнала менее 1 %); низкие пределы определения примесей ( $c_{\min} = 10^{-9}$ – $10^{-6}$  % мас. в растворе); использование ОС в виде растворов, которые легче приготовить, чем твердые ОС сложного состава. В литературе не описано методик анализа ХС данным методом.

Таким образом, актуальной является задача многоэлементного анализа халькогенидных стекол и их прекурсоров методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

В соответствии с вышеизложенным, **цель работы** заключалась в разработке методик АЭС-ИСП определения в особо чистых стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te:

- макрокомпонентов с неопределенностью результатов не более 0.1–0.2 % мол. ( $P = 0.95$ );
- широкого круга примесей в стеклах и их прекурсорах (As, S, Se, Te) с пределами определения не выше  $10^{-4}$  % мас.

В рамках поставленной цели решали следующие **задачи**:

1) при определении матричных элементов халькогенидных стекол:

- приготовление первичных градуировочных растворов и растворов проб;
- выбор оптимальных условий анализа с целью обеспечения требуемого уровня неопределенности результатов;
- выявление источников неопределенности, их минимизация и оценка вклада в итоговый результат;
- подтверждение правильности результатов анализа;

2) при определении примесных элементов в халькогенидных стеклах и их прекурсорах:

- приготовление растворов проб, обеспечивающее минимальный уровень загрязнений и потерь определяемых примесей;
- выбор условий анализа с целью достижения пределов определения примесей в пробах не более  $10^{-4}$  % мас.;

- изучение матричных влияний на аналитический сигнал примесей при анализе 1–10 %-ных растворов проб As, S, Se, Te и стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te;
- оценка метрологических характеристик разработанных методик;
- подтверждение правильности результатов анализа.

### **Научная новизна**

1. На примере разработки методик анализа халькогенидных стекол продемонстрированы новые возможности метода АЭС-ИСП: определение матричных элементов стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te с расширенной неопределенностью результатов на уровне 0.1–0.2 % мол. ( $P = 0.95$ ); более 40 примесей с пределами определения  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас. без использования процедуры концентрирования. Методики анализа халькогенидных стекол методом АЭС-ИСП, включающие определение матричных элементов с высокой точностью и широкого круга примесей с низкими пределами определения, разработаны впервые.

2. Разработаны комплекты первичных градуировочных растворов систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te на основе особо чистых простых веществ, стандартная неопределенность отношения молярных концентраций макрокомпонентов в которых составляет не более 0.0005 – для двухкомпонентных систем и не более 0.005 – для трехкомпонентной системы. Приготовленные образцы сравнения сохраняют свои функциональные характеристики (относительные концентрации матричных элементов) без статистически значимых изменений не менее трех лет.

### **Теоретическая и практическая значимость**

- Разработан методический подход к определению в халькогенидных стеклах матричных элементов с высокой точностью и примесей в стеклах и их прекурсорах с низкими пределами определения в рамках метода АЭС-ИСП.
- Исследованы способы снижения неопределенности результатов, включающие применение образцов сравнения с высокоточным заданием отношения концентраций определяемых элементов, построение градуировочных зависимостей в относительных концентрациях, оптимизация условий анализа и

пробоподготовки. В результате достигнута высокая точность определения макросостава (неопределенность результатов 0.1–0.2 % мол. при  $P = 0.95$ ), достаточная для аналитического контроля стекол, применяющихся при изготовлении волоконно-оптических устройств. Результаты исследований могут быть использованы при разработке АЭС-ИСП методик определения макросостава других объектов с аналогичными метрологическими характеристиками.

– Разработанные методики определения широкого круга примесей позволяют контролировать в халькогенидных стеклах и их прекурсорах более 40 элементов с пределами определения  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас., что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к контролю примесного состава указанных объектов для применения в волоконной оптике.

– Методики анализа применяются для контроля качества халькогенидных стекол и их прекурсоров при решении научных и практических задач в технологическом процессе изготовления волоконных световодов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1) результаты разработки методик определения матричных элементов стекол систем As-S, As-Se с расширенной неопределенностью результатов 0.05–0.1 % мол., в стеклах системы Ge-Se-Te – с расширенной неопределенностью результатов 0.01–0.2 % мол. ( $P = 0.95$ );

– способы приготовления первичных градуировочных растворов на основе высокочистых простых веществ (As, S, Se, Ge и Te) с неопределенностью отношения молярных концентраций макрокомпонентов не более 0.0005 – для двухкомпонентных систем и не более 0.005 – для трехкомпонентной системы;

– оценка неопределенности результатов анализа;

2) результаты разработки методик определения более 40 элементов-примесей (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr) в особо чистых стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсорах с пределами определения на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас.;

- результаты изучения матричных влияний на аналитический сигнал примесей при анализе растворов халькогенидных стекол и их прекурсоров;
- оценка метрологических характеристик разработанных методик.

### **Степень достоверности**

Правильность результатов исследования подтверждена сопоставлением с результатами, полученными другими независимыми методами, результатами анализа модельных образцов, аттестованных по процедуре приготовления, а также посредством метода «введено-найдено». Достоверность результатов проведенных исследований подтверждена внутрिलाбораторной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного поверенного оборудования; аттестованных внутри лаборатории первичных градуировочных растворов и коммерческих аттестованных многоэлементных стандартных растворов.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались на 2 Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва, 2015 г.), 13 и 14 российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов (с международным участием)» (2016 и 2017 г., Москва), 18 конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2015 г.), 15 и 16 Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (2015 и 2018 г., Нижний Новгород), 2 и 3 Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (2015 и 2019 г., Краснодар), 19 и 21 Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (2016 и 2018 г., Нижний Новгород), 20 Международном симпозиуме по неоксидным и новым оптическим стеклам (2016 г., Нижний Новгород.), 10 Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (2016 г., Барнаул), 20 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2016 г., Екатеринбург), Третьем съезде аналитиков

России (2017 г., Москва), 24 Нижегородской сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) (2019 г., Арзамас).

### **Личный вклад автора**

Заключается в проведении основной части изложенных в работе экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов. Анализ литературных данных, планирование экспериментов, оценка метрологических характеристик полученных результатов выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и оформление публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах и 17 тезисов докладов на научных конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 131 наименования и двух приложений. Объем диссертации: 166 стр. текста, включая 24 рисунка, 41 таблицу и 2 приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность и показана степень разработанности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных по теме диссертации. Описано влияние химического состава халькогенидных стекол на их функциональные свойства, сформулированы требования к аналитическому контролю матричных и примесных элементов стекол для волоконной оптики и их прекурсоров. Обсуждены основные методы определения матричного и примесного состава ХС. Показано, что метод АЭС-ИСП благодаря своим возможностям может быть с успехом использован для определения

макрокомпонентов ХС с высокой точностью и широкого круга примесей в стеклах и их прекурсорах с низкими пределами определения. В литературе не опубликовано методик анализа ХС данным методом. Для повышения точности результатов проводили измерение относительных интенсивностей линий матричных элементов, а в качестве основной метрологической характеристики градуировочных растворов использовали относительные концентрации.

**Во второй главе** охарактеризованы материалы, реактивы и оборудование, использованные в настоящей работе. Все использованные реактивы (вода, азотная и фтористоводородная кислоты) были доочищены дистилляцией без кипения. Нагрев растворов проводили в термостате Lab Tech ED36 (Италия). Разложение серосодержащих проб проводили в микроволновой системе пробоподготовки (МВПП) MDS-6 (Sineo, КНР).

АЭС-ИСП анализ растворов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре-полихроматоре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания).

**В третьей главе** описана разработка АЭС-ИСП методик определения матричного состава стекол систем As-Se, As-S, Ge-Se-Te.

Для достижения требуемого уровня неопределенности результатов анализа (0.1–0.2 % мол.) необходимо было разработать комплекты ОС в виде растворов с более точным значением концентраций интересующих элементов, чем в коммерчески доступных образцах. Поэтому в качестве основной характеристики состава первичных градуировочных растворов (ПГР) использовали относительные концентрации матричных элементов, т.к. они характеризуются более высокой точностью задания и временной стабильностью, чем массовые или молярные концентрации. ПГР готовили совместным растворением навесок соответствующих простых веществ чистотой не менее 5N в концентрированных кислотах ( $w_{\text{HNO}_3} = 68.4$  % мас.,  $w_{\text{HF}} = 38.6$  % мас.). Для систем As-Se и As-S использовали  $\text{HNO}_3$ , для системы Ge-Se-Te – смесь  $\text{HNO}_3$  и HF (3 : 1 по об.). Перевод в раствор навесок As и S и стекол As-S проводили при нагревании в системе МВПП 2 ч при 150 °С в

герметично закрытых фторопластовых сосудах; навески As и Se и пробы стекол системы As-Se переводили в раствор при нагревании в термостате в течение 1–2 ч при 80–90 °С. Навески Ge, Se и Te переводили в раствор поэтапно во избежание бурного протекания реакций и разбрызгивания раствора (нагревание до 80 °С, 1 ч). Пробы стекол системы Ge-Se-Te растворяли в аналогичной смеси кислот при нагревании до 80 °С. Объем растворов доводили водой до нужной суммарной концентрации ( $w_{\Sigma}$ ) элементов в пробирках из полипропилена.

Таким образом было приготовлено 3 набора ПГР: 10 растворов для системы As-Se (содержание As варьировалось от 10 до 60 % мол.), 12 растворов для системы As-S (содержание As изменялось от 10 до 45 % мол.) и 15 растворов для системы Ge-Se-Te (содержание Ge варьировалось от 10 до 35 % мол., Se и Te – от 30 до 50 % мол.). Составы ПГР соответствовали составам стекол, перспективных для создания волоконно-оптических устройств. Величина стандартной неопределенности относительных молярных концентраций  $u(c_{As}/c_{Se})$  не превышала 0.00024,  $u(c_{As}/c_S)$  не превышала 0.00045,  $u(c_{Se}/c_{Ge})$  и  $u(c_{Te}/c_{Ge})$  не превышала 0.005.

Исследовали потери матричных элементов при приготовлении ПГР и растворов проб стекол. Для проверки гипотезы о возможных потерях сравнивали по  $t$ -критерию Стьюдента относительные интенсивности линий соответствующих элементов при распылении в ИСП растворов, полученных при варьировании длительности растворения соответствующих навесок стекол и смесей навесок элементарных As и Se; As и S; Ge, Se и Te. Варьировали длительность самой высокотемпературной стадии растворения, для которой, скорее всего, характерна наибольшая вероятность потерь матричных элементов. Установлено, что потерь определяемых элементов, при которых наблюдалось бы статистически значимое изменение отношения их концентраций, при выбранных условиях растворения не происходит.

Устойчивость во времени приготовленных наборов ПГР исследовали путем построения с их помощью градуировочных зависимостей (ГЗ) через определенные промежутки времени (1, 2 и 3 года) и анализа одних и тех же

образцов стекол по данным ГЗ. Результаты анализа сравнивали попарно по  $t$ -критерию Стьюдента. Статистически значимых различий не зафиксировано, что подтверждает устойчивость функциональных характеристик (относительных концентраций) наборов ПГР при длительном хранении и позволяет использовать их не менее 3-х лет.

Из базы данных программного обеспечения спектрометра (iTEVA) выбирали аналитические линии As, S, Se, Ge и Te (Табл. 1), свободные от статистически значимых спектральных наложений и обеспечивающие самые низкие значения  $s_T$  измеряемой интенсивности. Данные линии принадлежат нейтральным атомам и характеризуются близкими энергиями возбуждения. Величина  $s_T$  отношений интенсивностей выбранных линий находится в интервале 0.002–0.004 ( $w_{\Sigma} \sim 5\text{--}300$  мкг/мл).

**Табл. 1 – Некоторые характеристики атомов As, S, Se, Ge и Te и выбранных спектральных линий**

Атом	$E_{и.}, eV^*$	$\lambda, nm$	$E_{в.}, eV^{**}$	Интенсивность, отн.ед.	Атом	$E_{и.}, eV^*$	$\lambda, nm$	$E_{в.}, eV^{**}$	Интенсивность, отн.ед.
As	9.81	189.042	6.56	150000	Ge	7.88	265.118	4.83	300000
		193.759	6.40	120000			265.158	4.65	60000
Se	9.75	196.090	6.32	100000	Te	9.01	214.281	5.63	100000
		203.985	6.32	60000			238.578	5.71	40000
S	10.357	180.731	6.85	220000	S		182.034	6.85	140000

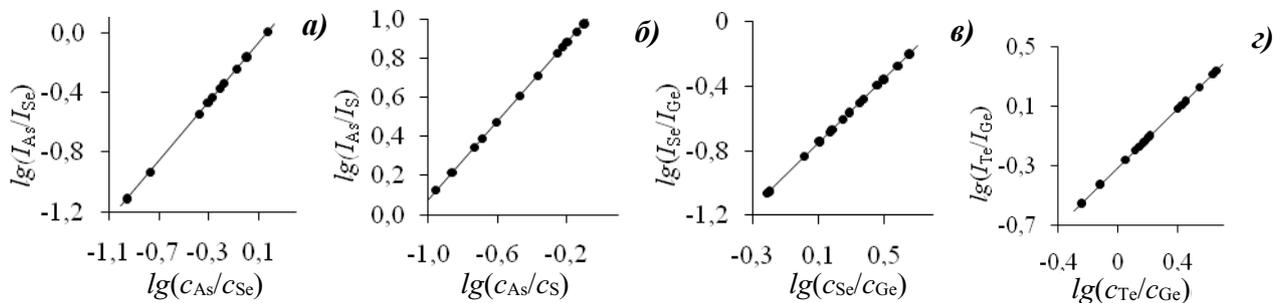
Примечание: \* – энергия ионизации нейтрального атома; \*\* – энергия возбуждения линии.

При выборе условий анализа исходили из достижения наивысшей прецизионности измерений. Установлено, что наилучшая прецизионность достигается при максимальной для данного спектрометра мощности ИСП (1350 Вт), времени интегрирования аналитического сигнала 10 с и стабилизации спектрометра перед анализом в течение 40 мин. Другие параметры выбрали в качестве рабочих исходя из рекомендаций фирмы-производителя спектрометра (радиальный обзор плазмы, давление аргона на входе в распылитель – 0.2 psi, вспомогательный поток аргона – 0.5 л/мин, скорость подачи раствора в пневматический распылитель – 2 мл/мин).

Диапазон  $w_{\Sigma}$  в растворах выбирали исходя из следующих условий: 1) прецизионность относительных интенсивностей должна быть наивысшей; 2) желательна линейная зависимость между относительными интенсивностями и относительными концентрациями; 3) смещение относительных интенсивностей линий, связанное с возможным неполным соответствием растворов проб градуировочным растворам по  $w_{\Sigma}$ , должно быть статистически незначимо; 4) не наблюдалось значимой зависимости  $I_{Se}/I_{Ge}$  от  $c_{Te}/c_{Ge}$  и  $I_{Te}/I_{Ge}$  от  $c_{Se}/c_{Ge}$  для системы Ge-Se-Te. Экспериментально установленные значения  $w_{\Sigma}$ , удовлетворяющие данным условиям, составили: 5 – 250 мкг/мл – для систем As-s и As-Se, 10 – 150 мкг/мл – для системы Ge-Se-Te.

Полагая  $w_{\Sigma} = 100\text{--}200$  мкг/мл и учитывая, что для регистрации нескольких реплик спектра необходимо  $\sim 10$  мл раствора, минимально необходимая для АЭС-ИСП анализа масса навески стекла составит 1–2 мг, что позволяет анализировать дорогостоящие пробы или пробы, масса которых ограничена.

Градуировочные зависимости, построенные с использованием приготовленных наборов ПГР, представляли в виде  $\lg(I_1 / I_2) = \text{const} + \lg(c_1 / c_2)$  (Рис. 1). Использование относительных концентраций и относительных интенсивностей в расчетах позволило снизить вклад неточного разбавления растворов в неопределенность результатов анализа, а также частично релятивизировать изменения аналитических сигналов благодаря их одновременной регистрации.



**Рис. 1** – Градуировочные зависимости вида: а)  $\lg(I_{As} / I_{Se}) = \text{const} + \lg(c_{As} / c_{Se})$  ( $w_{\Sigma} = 250$  мкг/мл), б)  $\lg(I_{As} / I_S) = \text{const} + \lg(c_{As} / c_S)$  ( $w_{\Sigma} = 250$  мкг/мл), в)  $\lg(I_{Se} / I_{Ge}) = \text{const} + \lg(c_{Se} / c_{Ge})$  ( $w_{\Sigma} = 150$  мкг/мл), з)  $\lg(I_{Te} / I_{Ge}) = \text{const} + \lg(c_{Te} / c_{Ge})$  ( $w_{\Sigma} = 150$  мкг/мл)

На графиках доверительные интервалы значений координат меньше размера точек. Расчет констант  $a$  и  $b$  в регрессионных уравнениях выполнили с помощью метода невзвешенных наименьших квадратов. Коэффициент корреляции градуировочных зависимостей составил  $R = 0.99994-0.99996$ .

Прогноз логарифмов относительных концентраций при проведении анализа находили с помощью обратных градуировочных функций:

$$\lg\left(\frac{c_i}{c_N}\right) = \lg a + \lg\left(\frac{I_i}{I_N}\right). \quad (1)$$

где  $i$  – определяемый элемент,  $N$  – элемент сравнения.

Мольные доли компонентов в пробах рассчитывали по формуле:

$$x_i = \frac{c_{отн.,i}}{1 + \sum_{j=1}^n c_{отн.,j}}, \quad (2)$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в системе;  $c_{отн., i}$  – относительная молярная концентрация компонента  $i$ ;  $j$  – число относительных молярных концентраций в системе;  $n$  – число элементов.

Подтверждение правильности результатов анализа стекол систем As-S и As-Se осуществляли сопоставлением с результатами, полученными методами РФА [2], гравиметрическим (ГМ) [3] и титриметрическим (ТМ) [4] (Табл. 2, 3) ( $N$  – число параллельных определений).

**Табл. 2 – Сопоставление результатов анализа (указана мольная доля As, % мол.) проб стекол системы As-S ТМ, РФА и АЭС-ИСП методами**

Обозначение анализируемого образца	ТМ (N=3)	РФА (N=3)	АЭС-ИСП (N=5)	Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{крит.}$ при $P=0.95$ и $df=6$
				$t_{ГМ, АЭС}$	$t_{РФА, АЭС}$	
As <sub>35</sub> S <sub>65</sub>	35.00 (0.06)*	35.2 (0.15)	35.05 (0.07)	1.4	1.1	2.5
As <sub>37</sub> S <sub>63</sub>	37.03 (0.04)	37.2 (0.13)	37.04 (0.06)	0.2	1.4	
As <sub>38</sub> S <sub>62</sub>	37.97 (0.05)	37.9 (0.10)	38.00 (0.06)	0.9	1.3	
As <sub>39</sub> S <sub>61</sub>	39.03 (0.04)	39.1 (0.10)	39.02 (0.05)	0.3	0.9	
As <sub>40</sub> S <sub>60</sub>	40.02 (0.03)	40.1 (0.08)	40.03 (0.04)	0.4	1.0	
As <sub>41</sub> S <sub>59</sub>	40.98 (0.04)	41.0 (0.07)	40.97 (0.06)	0.2	0.8	
As <sub>42</sub> S <sub>58</sub>	42.00 (0.03)	42.0 (0.08)	41.99 (0.05)	0.2	0.2	

Примечание: \* – в скобках указано стандартное отклонение среднего.

**Табл. 3 – Сопоставление результатов анализа (указана мольная доля Se) проб стекол системы As-Se ГМ, РФА и АЭС-ИСП методами**

Обозначение анализируемого образца	ГМ (N=3)	РФА (N=3)	АЭС-ИСП (N=5)	Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{\text{крит. при } P=0.95 \text{ и } df=6}$
				$t_{\text{ГМ, АЭС}}$	$t_{\text{РФА, АЭС}}$	
As <sub>50</sub> Se <sub>50</sub>	50.00 (0.04)*	50.2 (0.13)	50.05 (0.04)	0.4	1.8	2.5
As <sub>42</sub> Se <sub>58</sub>	57.93 (0.06)	58.0 (0.11)	58.0 (0.05)	0.8	0.0	
As <sub>38</sub> Se <sub>62</sub>	61.97 (0.04)	61.9 (0.10)	61.9 (0.05)	0.8	0.0	
As <sub>21</sub> Se <sub>79</sub>	78.96 (0.03)	79.1 (0.08)	78.98 (0.07)	0.3	2.0	
As <sub>15</sub> Se <sub>85</sub>	84.97 (0.03)	85.1 (0.07)	85.05 (0.07)	1.3	0.3	

Примечания: \* – в скобках указано стандартное отклонение среднего.

Результаты определения матричных элементов стекол различными методами согласуются между собой, что свидетельствует о их правильности.

Подтверждение правильности результатов анализа стекол Ge-Se-Te проводили сопоставлением с составом исходной шихты (Табл. 4).

**Табл. 4 – Расчетное содержание макрокомпонентов в стеклах системы Ge-Se-Te и результаты анализа (N = 5, P = 0.95)**

Образец стекла	Расчетное содержание компонентов в исходной шихте, % мол.			Содержание компонентов в стеклах, определенное методом АЭС-ИСП, % мол.		
	Ge	Se	Te	Ge	Se	Te
GST-1	15.00±0.01	43.00±0.05	42.00±0.05	15.00±0.01	42.95±0.06	42.05±0.06
GST-2	20.00±0.01	50.00±0.03	30.00±0.02	20.00±0.03	50.07±0.08	29.93±0.09
GST-3	26.00±0.01	33.00±0.03	41.00±0.03	25.97±0.05	32.94±0.11	41.09±0.11
<b>GST-4</b>	<b>20.00±0.01</b>	<b>30.00±0.03</b>	<b>50.00±0.04</b>	<b>21.51±0.03</b>	<b>33.22±0.08</b>	<b>45.27±0.08</b>

Все образцы были изготовлены из простых веществ прямым синтезом в запаянной ампуле. В отличие от образцов GST-1, -2, -3, пробу GST-4 после синтеза подвергали дистилляционной очистке. Видно, что определенный методом АЭС-ИСП состав стекол GST-1, 2 и 3 соответствует составу исходной шихты, что свидетельствует о правильности результатов анализа. Состав пробы GST-4 по результатам анализа существенно отличается от состава шихты ввиду фракционирования компонентов стеклообразующего расплава в процессе дистилляционной очистки. Важно отметить, что характеристики предложенных методик анализа достаточны для регистрации этого отличия, что позволяет изучать состав стекол и оптимизировать процессы их синтеза и очистки.

Для оценки бюджета неопределенности рассматривали вклад различных факторов, связанных с:

1) измерением интенсивности спектральных линий (*шум*<sup>1</sup>; *дрейф*<sup>2</sup>; влияние остаточного количества кислот, суммарной концентрации макрокомпонентов в растворах, сопутствующего матричного элемента в случае анализа трехкомпонентной системы Ge-Se-Te);

2) приготовлением ПГР (инструментальная неопределенность взвешивания; действие силы Архимеда и влияние электростатического заряда при взвешивании; степень чистоты простых веществ, используемых для приготовления ПГР; поступление примесей из реактивов; возможные потери макрокомпонентов при переводе исходных веществ и проб стекол в раствор; «память» реактора автоклава для системы As-S);

3) построением градуировочной функции (неадекватность выбранной регрессионной модели; неопределенность приписанных значений относительной концентрации компонентов в градуировочных растворах и ее вклад в неопределенность прогноза с использованием регрессии).

Было установлено, что основным источником неопределенности результатов являлись краткосрочные изменения относительных интенсивностей аналитических линий. Вклад остальных факторов был снижен до незначимого уровня. Неопределенность прогноза относительных концентраций  $c_{\text{pred}}$ , обусловленную этим фактором, находили по формуле [1]:

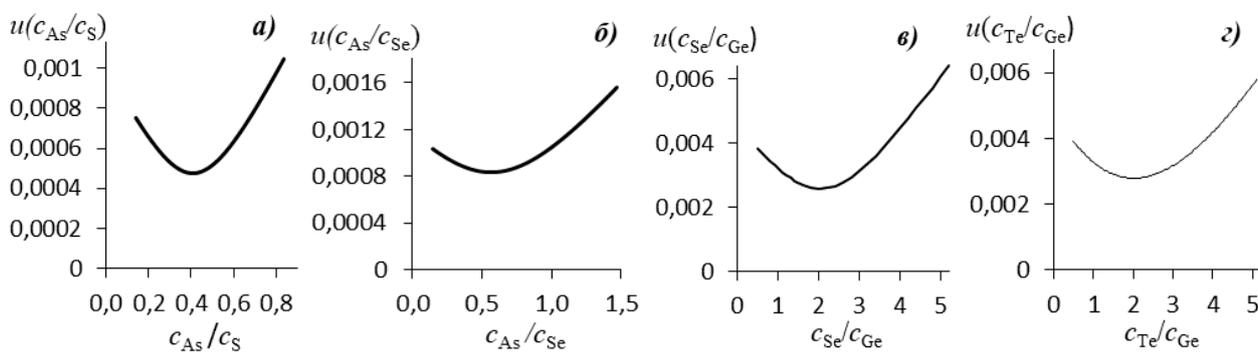
$$u(c_{\text{pred}}) = \frac{S}{b_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{f} + \frac{(c_k - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (3)$$

где  $b_1$  – вычисленный коэффициент наклона ГЗ;  $N$  – число параллельных измерений;  $m$  – количество ОС;  $f$  – число степеней свободы,  $c_k$  – отношение молярных концентраций, вычисленное из уравнения регрессии;  $\bar{c}$  – среднее значение отношения молярных концентраций в ПГР;  $c_i$  – относительное содержание соответствующего элемента в ПГР;  $S$  – остаточное стандартное отклонение.

<sup>1</sup> Краткосрочные изменения аналитического сигнала.

<sup>2</sup> Долгосрочные изменения аналитического сигнала.

На **Рис. 2** приведены графики зависимости неопределенности прогноза результатов от отношения молярных концентраций матричных элементов ХС.



**Рис. 2** – Графики зависимости стандартной неопределенности прогноза относительной концентрации от отношения молярных концентраций соответствующих элементов в анализируемых стеклах систем: а) As-S; б) As-Se; в-з) Ge-Se-Te

Минимальные значения неопределенности прогноза достигаются в середине концентрационных интервалов, а в области крайних составов стекол неопределенность прогноза увеличивается.

Суммарную стандартную неопределенность мольной доли ( $u(X)$ ) матричных элементов вычисляли с использованием закона трансформирования неопределенностей:

$$u(X) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial X}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2} \quad (4)$$

где  $u(x_i)$  – стандартная неопределенность входной величины  $u(c_{\text{пред}})$ , рассчитанная по формуле (3).

Расширенную неопределенность  $X$  ( $U(X)$ ) находили по формуле ( $P=0.95$ ,  $k=2$ ):

$$U(X) = 2 \cdot u(X). \quad (5)$$

Таким образом, расширенная неопределенность мольной доли макрокомпонентов стекол As-S и As-Se находится в интервале 0.05–0.1 % мол., стекло Ge-Se-Te – в интервале 0.01–0.2 % мол. ( $P = 0.95$ ) в зависимости от содержания элемента в пробе и отношения *сигнал/шум* на выбранных аналитических линиях определяемых элементов.

**Четвертая глава** посвящена разработке методик определения примесей в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсорах. Описаны способы

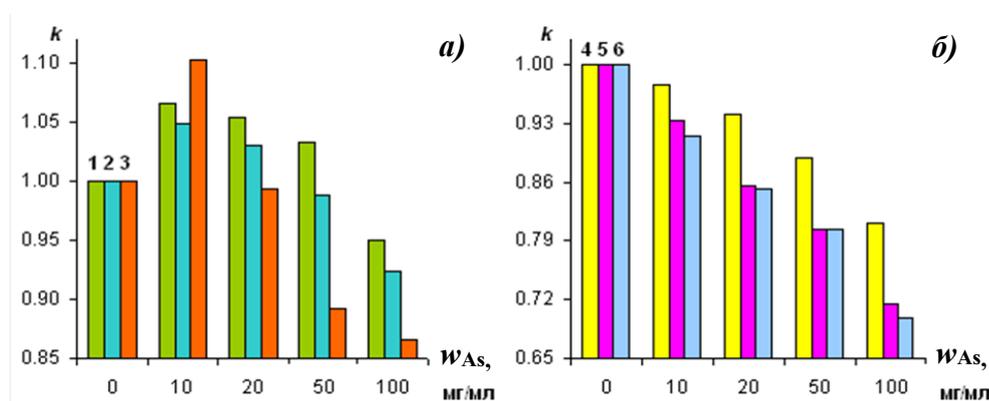
приготовления растворов проб. Подобраны условия растворения, при которых, с одной стороны, не вносятся значимые загрязнения извне, а, с другой, не происходит потерь примесей, содержащихся в анализируемых веществах. Для перевода в раствор As, S, Se, и стекол As-Se и As-S использовали неразбавленную  $\text{HNO}_3$ , для Te и стекол системы Ge-Se-Te – смесь неразбавленных  $\text{HNO}_3$  и HF (3 : 1 по об.). Растворы As, Se и стекло As-Se готовили в близких условиях (нагревание в термостате при 80–90 °С в течение 1–2 ч). Условия пробоподготовки Ge, Te и стекло Ge-Se-Te также являются сравнительно мягкими (нагревание в термостате при 80 °С в течение 1 ч для Ge и стекло Ge-Se-Te, теллур растворялся 0.5 ч при 20 °С). Перевод в раствор серы и стекло системы As-S проводили в более жестких условиях (нагревание до 150 °С в системе МВП 0.5–2 ч) в связи с низкой реакционной способностью серы.

Для достижения низких пределов определения примесей был выбран аксиальный обзор ИСП. Исходя из максимального отношения *сигнал/шум* и минимальных спектральных наложений линий As, Ge, S, Se и Te на линии примесей подобраны аналитические линии примесных элементов. При варьировании концентрации матрицы в растворе установлено, что структура и общий уровень спектрального фона практически не изменяются вплоть до 100 мг/мл As, S, Se и 50 мг/мл Te и Ge-Se-Te. Выявлено, что для большинства выбранных линий максимальное значение *сигнал/шум* наблюдается при мощности ИСП 1350 Вт и давлении распылительного потока Ar 0.2 psi, поэтому данные параметры выбрали в качестве оптимальных, аналитический сигнал измеряли 30 с.

Для определения примесей в германии применяли методику [5].

При исследовании матричных помех было установлено, что для достижения пределов определения примесей на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас. необходимо анализировать растворы с высокой концентрацией матрицы (100 мг/мл – для As, S, Se и стекло систем As-S, As-Se; 50 мг/мл – для Te и стекло системы Ge-Se-Te с целью снижения разрушающего действия фтористоводородной кислоты на материалы горелки). Влияние матричных

элементов на аналитические сигналы примесей проявляется в основном в изменении коэффициентов чувствительности ( $k$ ). При увеличении концентрации матрицы от 0 до 100 мг/мл – для S, Se, As-S, As-Se; и от 0 до 50 мг/мл – для Te и Ge-Se-Te величина  $k$  изменяется в 1.1–1.6 раз (пример для As приведен на **Рис. 3**). Поэтому анализ растворов проводили методом добавок, т.к. этот путь учета матричных помех является наиболее простым при отсутствии значимых спектральных наложений.



**Рис. 3 – Диаграммы зависимости нормированных значений коэффициента чувствительности ( $k$ ) от концентрации As в анализируемых растворах ( $w_{As}$ ): «А» – атомные линии Na I 589.592 нм, Cu I 324.754 нм и Pb I 283.306 нм (столбики № 1, 2, 3 соответственно); «Б» – ионные линии Mn II 257.610 нм, Fe II 259.940 нм и Pb II 220.353 нм (столбики № 4, 5, 6 соответственно).**

Пределы определения примесей в твердых пробах ( $X_{lim}$ ) рассчитывали по формуле (6S-критерий):

$$X_{lim} = \frac{6 \cdot S_b \cdot V}{k \cdot m}, \quad (6)$$

где  $S_b$  – стандартное отклонение аналитического сигнала при распылении в ИСП растворов контрольного опыта, приготовленных из высокочистых матричных элементов;  $m$  – масса навески пробы;  $V$  – объем раствора пробы.

Вследствие близости энергетических характеристик атомов As, S, Se, Ge, Te и их схожего характера влияния на коэффициенты чувствительности, пределы определения примесей находятся на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас. (**Табл. 5**).

**Табл. 5 – Значения пределов определения примесей в As, S, Se, Te и стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te**

Элемент	Принадлежность* и длина волны линии, нм	Предел определения $X_{lim}$ , % мас.	Элемент	Принадлежность* и длина волны линии, нм	Предел определения $X_{lim}$ , % мас.
Ag	I 328.068 <sup>a-g</sup>	$5 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$	Mo	II 202.030 <sup>a-g</sup>	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Al	I 396.152 <sup>a-g</sup>	$(2-4) \cdot 10^{-6}$	Na	I 589.592 <sup>a-g</sup>	$(1-4) \cdot 10^{-6}$
Au	I 242.795 <sup>a-g</sup>	$4 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$	Nb	II 309.418 <sup>a-g</sup>	$(1-6) \cdot 10^{-6}$
As	I 189.042 <sup>b, c, d, g</sup>	$4 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-5}$	Ni	II 221.647 <sup>a-g</sup>	$(2-6) \cdot 10^{-6}$
B	I 208.893 <sup>a-g</sup>	$1 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-5}$	P	I 178.284 <sup>a-g</sup>	$(5-8) \cdot 10^{-5}$
Ba	II 455.403 <sup>a-g</sup>	$4 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$	Pb	II 220.353 <sup>a-g</sup>	$2 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$
Be	II 313.107 <sup>a-g</sup>	$(1-4) \cdot 10^{-7}$	Rb	I 780.023 <sup>a-g</sup>	$(2-4) \cdot 10^{-5}$
Bi	I 223.061 <sup>a-g</sup>	$(1-8) \cdot 10^{-5}$	Re	II 227.525 <sup>a-g</sup>	$3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Ca	II 393.366 <sup>a-g</sup>	$5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$	S	I 180.731 <sup>a, b, d, e, g</sup>	$(1-6) \cdot 10^{-5}$
Cd	II 226.502 <sup>a-g</sup>	$1 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-6}$	Sb	I 206.833 <sup>a-g</sup>	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
Co	II 238.892 <sup>a-g</sup>	$5 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-6}$	Se	I 196.090 <sup>a, c, d, f</sup>	$(5-6) \cdot 10^{-6}$
Cr	II 267.716 <sup>a-g</sup>	$3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6}$	Si	I 252.411 <sup>a-g</sup>	$(2-6) \cdot 10^{-5}$
Cu	I 324.754 <sup>a-g</sup>	$(1-7) \cdot 10^{-6}$	Sn	II 189.989 <sup>a-g</sup>	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Fe	II 259.940 <sup>a-g</sup>	$5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$	Sr	II 407.771 <sup>a-g</sup>	$7 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$
Ga	I 417.206 <sup>a-g</sup>	$3 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$	Ta	II 263.558 <sup>a-g</sup>	$2 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$
Ge	I 265.118 <sup>a-f</sup>	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	Te	I 238.578 <sup>a, b, c, e, f</sup>	$(1-4) \cdot 10^{-5}$
Hf	II 263.871 <sup>a-g</sup>	$(1-3) \cdot 10^{-5}$	Ti	II 334.941 <sup>a-g</sup>	$3 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$
Hg	II 194.227 <sup>a-g</sup>	$3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$	Tl	II 190.856 <sup>a-g</sup>	$2 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-5}$
In	II 230.606 <sup>a-g</sup>	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	V	II 309.311 <sup>a-g</sup>	$(1-4) \cdot 10^{-6}$
K	I 766.490 <sup>a-g</sup>	$(2-5) \cdot 10^{-6}$	W	II 239.709 <sup>a-g</sup>	$2 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-5}$
La	II 333.749 <sup>a-g</sup>	$2 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-5}$	Y	II 371.030 <sup>a-g</sup>	$1 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-6}$
Li	I 670.776 <sup>a-g</sup>	$(1-5) \cdot 10^{-7}$	Zn	I 213.856 <sup>a, b, c, e, f</sup>	$(2-7) \cdot 10^{-7}$
Mg	II 279.553 <sup>a-g</sup>	$(2-7) \cdot 10^{-7}$		II 202.548 <sup>d, g</sup>	$(2-4) \cdot 10^{-6}$
Mn	II 257.610 <sup>a-g</sup>	$(2-6) \cdot 10^{-7}$	Zr	II 327.305 <sup>a-g</sup>	$(1-5) \cdot 10^{-6}$

Примечания: *a* – матрица As, *b* – матрица Se, *c* – матрица S, *d* – матрица Te, *e* – матрица As-Se, *f* – матрица As-S, *g* – матрица Ge-Se-Te.

Оценку неопределенности результатов анализа проводили, придерживаясь рекомендаций ГОСТ Р 54500.3-2011. Результаты расчета относительных стандартной ( $u_r(X)$ ) и расширенной ( $U_r(X)$ ) неопределенностей приведены в Табл. 6.

**Табл. 6 – Результаты расчета  $u_r(X)$  и  $U_r(X)$**

Содержание определяемой примеси в пробе	$u_r(X)^*$	$U_r(X)$
$3 \cdot X_{lim}$	0.2–0.3	0.4–0.6
$10 \cdot X_{lim}$	0.1–0.2	0.2–0.4
$30 \cdot X_{lim}$	0.05–0.1	0.1–0.2

Примечание: \* – оценка получена в условиях внутрилабораторной прецизионности в условиях таких изменяющихся факторов, как время, оператор, дозаторы, мерная посуда – в рамках одной лаборатории.

Правильность результатов определения примесей подтверждали способом «введено-найдено», а также сопоставлением с результатами, полученными другими методами. Для примера в Табл. 7, 8 приведено сопоставление результатов определения примесей в высокочистом и коммерческом мышьяке методом АЭС-ИСП с результатами, полученными методами АЭС-ДР по методике [6] и ААС-ЭТА по методике [7].

**Табл. 7 – Сопоставление результатов анализа (% мас.) высокочистого As (N = 7, коэффициент охвата 2)**

Элемент	АЭС-ИСП	АЭС-ДР [6]*	Элемент	АЭС-ИСП	АЭС-ДР [6]
Ag	$<3 \cdot 10^{-7}$ **	$<3 \cdot 10^{-9}$	Na	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Al	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	Ni	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
B	$<4 \cdot 10^{-6}$	—***	P	$<4 \cdot 10^{-5}$	—
Ba	$<3 \cdot 10^{-8}$	—	Pb	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-8}$
Be	$<4 \cdot 10^{-7}$	—	Rb	$<1 \cdot 10^{-5}$	—
Bi	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-8}$	S	$<1 \cdot 10^{-5}$	—
Ca	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	Sb	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Cd	$<5 \cdot 10^{-8}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<2 \cdot 10^{-7}$	—
Co	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	Se	$<3 \cdot 10^{-6}$	—
Cr	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-8}$	Si	$<1 \cdot 10^{-5}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Cu	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-9}$	Sn	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-8}$
Fe	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	Sr	$<5 \cdot 10^{-8}$	—
Ga	$<5 \cdot 10^{-6}$	—	Te	$<5 \cdot 10^{-6}$	—
In	$<4 \cdot 10^{-6}$	—	Ti	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
K	$<1 \cdot 10^{-6}$	—	Tl	$<2 \cdot 10^{-6}$	—
La	$<1 \cdot 10^{-6}$	—	V	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Li	$<5 \cdot 10^{-8}$	—	W	$<1 \cdot 10^{-6}$	—
Mg	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	Y	$<5 \cdot 10^{-8}$	—
Mn	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-9}$	Zn	$<1 \cdot 10^{-7}$	—

Примечания: \* – методика анализа включает концентрирование примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой; \*\* – знаком «<» отмечены пределы обнаружения примесей; \*\*\* – данную примесь по методике [6] не определяют.

**Табл. 8 – Сопоставление результатов определения ряда примесей (% мас.) в коммерческом As марки ос.ч. 16-5 ( $N = 7$ , коэффициент охвата 2)**

Элемент	АЭС-ИСП	ААС-ЭТА [7]	АЭС-ДР [6]*
Al	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(2.4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Ca	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$ **	$(2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$
Cr	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
Cu	$(7.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$(6.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}$
Fe	$(6.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Mg	$(5.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
Mn	$(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Ti	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	—	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$

Примечания: \* – методика анализа включает концентрирование примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой; \*\* – знаком «<>» отмечены пределы обнаружения примесей.

Видно, что результаты анализа согласуются, а круг определяемых по АЭС-ИСП методике примесей значительно шире, чем по АЭС-ДР методике с концентрированием примесей отгонкой матрицы.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны АЭС-ИСП методики определения матричных элементов стекол систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te с расширенной неопределенностью результатов 0.05–0.1 % мол. для двухкомпонентных систем и 0.01–0.2 % мол. для трехкомпонентной системы ( $P = 0.95$ ).

2. Разработаны наборы образцов сравнения систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te в виде растворов, стандартная неопределенность отношения молярных концентраций макрокомпонентов в которых составляет не более 0.0005 – для двухкомпонентных ПГР и не более 0.005 – для трехкомпонентных ПГР. Показано, что образцы сравнения устойчивы и сохраняют свои функциональные характеристики без статистически значимых изменений не менее трех лет.

3. Исследованы метрологические характеристики разработанных методик определения матричного состава халькогенидных стекол. Оценен вклад различных источников неопределенности, таких как приготовление образцов сравнения, градуировочная функция, случайные изменения аналитических сигналов, дрейф параметров индукционного разряда, в суммарную

неопределенность результатов анализа. Предложены способы их снижения. Основным источником неопределенности результатов являются случайные изменения интенсивностей линий определяемых элементов. Вклад этого источника эффективно снижен при использовании в расчетах относительных интенсивностей аналитических линий и оптимизации условий измерений.

4. Показано, что методом АЭС-ИСП возможно контролировать макросостав стекол с высокой точностью в пробах небольшой массы (порядка нескольких миллиграммов), что принципиально при исследовании образцов с ограниченной массой (изотопно-обогащенных стекол, волоконных световодов); исследовать однородность состава оптических волокон по длине, что позволяет изучать и оптимизировать технологические процессы их получения.

5. Разработаны АЭС-ИСП методики определения более 40 примесей в высокочистых стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсорах (As, S, Se, Te). Пределы определения примесей Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr составили  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  % мас. Относительная стандартная неопределенность результатов анализа не превышает 0.2–0.3. Методики характеризуются экспрессностью, универсальностью, большим количеством примесей и низкими пределами их определения без использования концентрирования.

6. Установлена возможность определения в рамках одного метода АЭС-ИСП как матричных элементов халькогенидных стекол с высокой точностью, так и широкого круга примесей с низкими пределами определения.

7. Разработанные методики анализа применяются для контроля матричного и примесного состава халькогенидных стекол и их прекурсоров при решении научных и практических задач в технологии халькогенидных волоконных световодов.

## Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. АЭС-ИСП анализ высокочистого мышьяка // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 13–20.
2. Evdokimov I.I., Fadeeva D.A., Pimenov V.G. Determination of matrix elements of As–S glasses by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 480. P. 34–37.
3. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. Возможности определения матричных элементов высокочистых стекол систем As–Se и As–S методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 26–36.
4. Velmuzhov A.P., Evdokimov I.I., Sukhanov M.V., Fadeeva D.A., Zernova N.S., Kurganova A.E. Distribution of elements in Ge-Se bulk glasses and optical fibers detected by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Journal of physics and chemistry of solids. 2020. V. 142. P. 1–5.
5. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. Определение матричного состава халькогенидных стекол системы Ge-Se-Te методом АЭС-ИСП // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 277–286.
6. Пименов В.Г., Фадеева Д.А., Евдокимов И.И., Лебедева Р.В. АЭС-ИСП анализ высокочистых мышьяка, серы и селена – прекурсоров оптических и полупроводниковых материалов // XV конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Тез. докл. Н. Новгород. 2015. С. 84.
7. Фадеева Д.А. Определение матричного и примесного состава халькогенидных стекол системы мышьяк – сера методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // XIX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков. Тез. докл. Н. Новгород. 2016. С. 211.
8. Fadeeva D.A., Yevdokimov I.I., Pimenov V.G. The use of the ICP-AES method to determine matrix components and impurity elements in the As-S, As-Se chalcogenide glass systems // XX Международный Симпозиум по неоксидным и новым оптическим стеклам «XX<sup>th</sup> International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses». Тез. докл. Н. Новгород. 2016. P. 112–113.
9. Фадеева Д.А. Определение матричных элементов стекол системы Ge-Se-Te методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов (с международным участием)». Тез. докл. Москва. 17–20 октября 2017. С. 156–157.
10. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. Возможности аналитического контроля высокочистых халькогенидных стекол методом АЭС-ИСП // III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Тез. докл. Краснодар. 2019. С. 27.

## Список литературы

1. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. СПб.: ВНИИИМ им. Д.И. Менделеева. 2002. 142 с.
2. А.Е. Курганова, Г.Е. Снопатин, А.И. Сучков. Определение макросостава стекол систем As–S, As–Se, As–S–Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // Неорг. мат. 2009. Т. 45. № 12. С. 1506–1510.

3. А.Е. Курганова. Методика определения содержания макрокомпонентов в стеклах системы As–Se // Перспективные материалы. 2010. С. 137–141.
4. G.E. Snopatin, M. Yu. Matveeva, M.F. Churbanov, E.B. Kryukova, and V.G. Plotnichenko. Compositional Changes in As-S Glass-Forming Melts during Vacuum Distillation // Inorganic Materials. 2005. V. 41. № 2. P. 196–198.
5. Хомиченко Н.Н., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 6. С. 10–15.
6. В.Г. Пименов, А.В. Бондаренко. Анализ высокочистого мышьяка атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой // Аналитика и контроль. 2002. № 1. С. 33–39.
7. Зеленцова Л.В., Юделевич И.Г. Анализ высокочистого мышьяка атомно-абсорбционным методом // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38. № 8. С. 1404–1407.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХВВ РАН: научному руководителю в.н.с. к.х.н. В.Г. Пименову за помощь в постановке задачи и работе над диссертацией, с.н.с. к.х.н. И.И. Евдокимову за обсуждение полученных результатов, с.н.с. к.х.н. М.В. Суханову, с.н.с. к.х.н. А.П. Вельмузову, н.с. к.х.н. А.Е. Кургановой, с.н.с. д.х.н. В.С. Ширяеву, в.н.с. д.х.н. Г.Е. Снопатину за предоставление высокочистых материалов для исследования; м.н.с. П.А. Отопковой и н.с. к.х.н. А.Е. Кургановой за проведение сопоставительных анализов.