

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Пименов В.Г.

Нижний Новгород – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНОГО И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ As-S, As-Se, Ge-Se-Te И ИХ ПРЕКУРСОРОВ (As, S, Se, Ge, Te) (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) 17	17
1.1. Состав, свойства и применение халькогенидных стекол.....	17
1.2. Требования к точности определения матричных элементов халькогенидных стекол для волоконной оптики	19
1.3. Методы определения матричного состава халькогенидных стекол.....	21
1.4. Требования к содержанию примесей в халькогенидных стеклах для волоконной оптики	25
1.5. Методы определения примесей в исходных веществах для приготовления халькогенидных стекол (As, S, Se, Ge, Te)	27
1.6. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой как перспективный метод химического элементного анализа халькогенидных стекол.....	35
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ, ОБОРУДОВАНИЕ	40
2.1. Реактивы.....	40
2.2. Химическая посуда и другие материалы.....	43
2.3. Оборудование	43
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА АЭС-ИСП МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАТРИЧНОГО СОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМ As-Se, As-S, Ge-Se-Te 46	46
3.1. Разработка АЭС-ИСП методик определения матричных элементов стекол систем As-Se, As-S	46
3.1.1. Приготовление первичных градуировочных растворов и растворов проб стекол систем As-Se, As-S.....	46

3.1.2. Исследование потерь матричных элементов при приготовлении первичных градуировочных растворов и растворов проб. Исследование устойчивости во времени образцов сравнения	50
3.1.3. Выбор оптимальных условий измерения аналитического сигнала.....	52
3.1.3.1. Выбор аналитических линий определяемых матричных элементов..	52
3.1.3.2. Выбор мощности индуктивно связанной плазмы..	55
3.1.3.3. Выбор времени интегрирования аналитического сигнала.	56
3.1.3.4. Исследование долговременного дрейфа относительных интенсивностей спектральных линий.....	57
3.1.3.5. Выбор диапазона суммарной концентрации макрокомпонентов.	60
3.1.3.6. Выбранные условия АЭС-ИСП измерений.....	64
3.1.3.7. Примеры и характеристики градуировочных функций.....	64
3.1.3.8. Подтверждение правильности результатов	67
3.2. Разработка АЭС-ИСП методик определения матричных элементов стекол системы Ge-Se-Te	68
3.2.1. Приготовление первичных градуировочных растворов и растворов проб стекол системы Ge-Se-Te	69
3.2.2. Исследование потерь матричных элементов при приготовлении первичных градуировочных растворов и растворов проб. Исследование устойчивости во времени образцов сравнения	71
3.2.3. Выбор оптимальных условий измерения аналитического сигнала.....	74
3.2.3.1. Выбор аналитических линий определяемых матричных элементов..	74
3.2.3.2. Выбор мощности индуктивно связанной плазмы.	76
3.2.3.3. Выбор времени интегрирования аналитического сигнала	77
3.2.3.4. Выбор диапазона суммарной концентрации макрокомпонентов.	78

3.2.3.5. Изучение влияния третьего элемента на относительные интенсивности спектральных линий при вводе в ИСП растворов системы Ge-Se-Te.....	80
3.2.3.6. Выбранные условия АЭС-ИСП измерений.....	84
3.2.3.7. Примеры и характеристики градуировочных функций.....	84
3.2.3.8. Подтверждение правильности результатов	86
3.3. Оценка неопределенности результатов определения матричных элементов стекол систем As-Se, As-S и Ge-Se-Te.....	87
3.3.1. Основные стадии методик анализа. Уравнение модели измерения. ...	88
3.3.2. Выявление и анализ источников неопределенности.....	89
3.3.3. Вычисление неопределенности мольной доли матричных элементов халькогенидных стекол	99
3.4. Практическое применение разработанных АЭС-ИСП методик определения матричных элементов халькогенидных стекол	103
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА АЭС-ИСП МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКЛАХ (As-S, As-Se, Ge-Se-Te) И ИХ ПРЕКУРСОРАХ (As, S, Se, Te).....	109
4.1. Приготовление растворов проб	109
4.2. Выбор аналитических линий и условий АЭС-ИСП измерений.....	113
4.3. Исследование матричных помех при АЭС-ИСП анализе As, S, Se, Te и стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te	115
4.4. Метрологические характеристики методик определения примесей в As, S, Se, Te и стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te.	122
4.5. Подтверждение правильности результатов.....	125
ВЫВОДЫ	129
БЛАГОДАРНОСТИ	131
ЛИТЕРАТУРА	132
Приложение А. Метрологические характеристики разработанных методик определения примесей в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсорах (As, S, Se, Te)	146

Приложение Б. Результаты эксперимента «введено-найдено» для разработанных методик определения примесей в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсорах (As, S, Se, Te).....	164
---	-----

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ХС – халькогенидные стекла;

ИСП – индуктивно связанная плазма;

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия;

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

АЭС-ДР – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом;

ААС-ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией;

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

МС – масс-спектрометрия;

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ЛМС – лазерная масс-спектрометрия;

ИМС – искровая масс-спектрометрия;

МВПП – микроволновая пробоподготовка;

ПФА – сополимер тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами;

СИД – устройство с инъекцией заряда;

psi – единица измерения давления, выраженная в фунтах силы на квадратный дюйм ($1 \text{ psi} = 6894.76 \text{ Па}$);

ОС – образец сравнения;

ПГР – первичный градуировочный раствор;

s_r – относительное стандартное отклонение;

ГЗ – градуировочная зависимость;

ГР – градуировочный раствор.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Стекла систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te являются материалами, активно используемыми для создания пассивных и активных оптических устройств, работающих в среднем инфракрасном диапазоне. Такие важные характеристики стекол, как устойчивость к кристаллизации, температура стеклования, коэффициент термического расширения, диапазон прозрачности и др. зависят от химического состава. Стекла получают плавлением шихты из высокочистых простых веществ с заданным соотношением компонентов в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла с последующим охлаждением по температурно-временному режиму, обеспечивающему наибольшую возможную микрооднородность стекол. В ряде случаев стеклообразующий расплав подвергают дополнительной очистке от примесей с использованием дистилляционных и химических методов.

Матричный состав халькогенидных стекол является важнейшим фактором в формировании их свойств как функциональных материалов для волоконной оптики. Обычно состав стекол задается на стадии приготовления шихты путем взвешивания исходных веществ, однако условия синтеза и очистки стеклообразующих расплавов не гарантируют сохранения исходного состава в конечных материалах. Потенциальные причины, приводящие к отличию матричного состава стекла от расчетного, следующие: фракционирование при дистилляционной очистке стеклообразующего расплава [1–3]; связывание отдельных компонентов геттерами; неоднородное распределение компонентов стекла по объему получаемого слитка [4]. Одна из наиболее важных оптических характеристик, существенно зависящая от матричного состава – показатель преломления: при изменении содержания матричных компонентов на 0.1–0.2 % мол. изменение показателя преломления может достигать 0.005 [5–7]. При изготовлении волоконных световодов для обеспечения разницы в показателе преломления стекла сердцевины и оболочки $\Delta n = 0.003–0.005$ необходимо создать

различие в содержании матричных компонентов 0.1–0.2 % мол. для изготовления одномодовых и 0.5–5 % мол. в случае многомодовых световодов [8–13].

Не менее важной задачей в процессе синтеза халькогенидных стекол является получение материалов с низкими оптическими потерями. Одной из причин, приводящих к возникновению оптических потерь в области прозрачности ХС, является наличие примесных элементов в стекле. Содержание примесей металлов (Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Cu, Cd) в стеклах лимитируется на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас., элементов-аналогов, газообразующих примесей и кремния – на уровне 10^{-6} – 10^{-4} % мас. [8, 14–17].

Таким образом, развитие волоконной оптики, основанное на использовании строго стехиометрических халькогенидов высокой степени чистоты, требует определения как макрокомпонентов с высокой точностью (расширенная неопределенность не более 0.1–0.2 % мол.), так и широкого круга примесей с низкими пределами определения (не более 10^{-4} % мас.).

Высокоточное определение матричных элементов халькогенидных стекол обычно проводят методами рентгеновской спектроскопии, такими, как рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) (типичное значение неопределенности результатов анализа для данных методов составляет 0.5–1 % ат., в редких случаях 0.2–0.3 % ат.). Как известно, эти методы неdestructивны, широко распространены и позволяют достигать высокой точности результатов определений. Следует иметь в виду, что для высокоточного определения матричного состава данными методами необходимы образцы сравнения (ОС), аналогичные анализируемым пробам по химическому, морфологическому составу, а также геометрической форме и качеству поверхности. Для анализа новых материалов такие образцы сравнения приходится изготавливать в лаборатории самостоятельно, что представляет собой отдельную трудоемкую задачу, которую не всегда можно решить с необходимой точностью [18, 19]. В ряде случаев применение методов рентгеновской спектроскопии может быть ограничено малой массой пробы (например, при анализе волоконных

световодов). Реже используют химические методы анализа, основные недостатки которых – длительность и трудоемкость.

Наиболее распространенным методом примесного анализа прекурсоров халькогенидных стекол (мышьяк, сера, селен, теллур, германий) 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.

Одним из перспективных методов, потенциально пригодных для определения как матричных элементов с высокой точностью, так и широкого круга примесей с низкими пределами определения, является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Данный метод анализа обладает такими достоинствами, как:

- многоэлементность (определение до ~ 70 химических элементов за одну процедуру анализа);
- высокая прецизионность измерений (s_r сигнала ~ 1 %);
- низкие пределы определения ($c_{\min} = 10^{-9}$ – 10^{-6} % мас. в растворе) и широкий динамический диапазон измеряемой интенсивности ($I_{\max} / I_{\min} = 10^5$ – 10^6), позволяющие анализировать пробы с несимметричным элементным составом, определять легирующие элементы и примеси;
- возможность изготовления образцов сравнения в виде растворов, которые гораздо легче приготовить, чем твердые образцы сравнения сложного состава, используемые для рентгеновской спектроскопии;
- высокая производительность;
- широкое распространение (оборудование выпускается многими фирмами и имеется практически в каждой современной лаборатории).

В соответствии с этим была сформулирована **цель настоящей работы** **работы**: разработка 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

– 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;

– 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

- 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.

- 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:

– 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;

– 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 работы

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 внутрилабораторной воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного поверенного оборудования; аттестованных внутри лаборатории первичных градуировочных растворов и коммерческих аттестованных многоэлементных стандартных растворов.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы доложены на шестнадцати всероссийских и международных конференциях: II Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва, 2015 г.), XVIII конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2015 г.), XV Всероссийской конференции и VIII Школе молодых ученых «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2015 г.), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2015 г.), XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2016 г.), XX Международном симпозиуме по неоксидным и новым оптическим стеклам (г. Нижний Новгород, 2016 г.), XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2016 г.), X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г. Барнаул, 2016 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016 г.), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов (с международным участием)» (г. Москва, 2017 г.), Третьем съезде аналитиков России (г. Москва, 2017 г.), XXI

Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2018 г.), XVI Всероссийской конференции и IX Школе молодых ученых, посвященных 100-летию академика Г.Г. Девятовых «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 2018 г.), XXIV Нижегородской сессии молодых ученых (технические, естественные, математические науки) (г. Арзамас, 2019 г.), III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2019 г.); а также опубликованы в виде следующих научных статей:

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.

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.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 131 наименования и двух приложений. Работа изложена на 166 страницах машинописного текста, включая 24 рисунка, 41 таблицу и 2 приложения.

В введении обосновывается выбор темы диссертационной работы, ставится цель и задачи исследования.

В первой главе, являющейся литературным обзором, дается краткое описание влияния элементного состава халькогенидных стекол на их оптические свойства. Рассматриваются методы определения матричного и примесного состава данных стекол и их прекурсоров. Обосновывается возможность определения методом АЭС-ИСП как макросостава халькогенидных стекол с высокой точностью, так и широкого круга примесей с низкими пределами определения.

Во второй главе приведены сведения о лабораторном оборудовании, химической посуде, используемых реактивах и способах их доочистки.

В третьей главе представлена разработка методик АЭС-ИСП определения матричного состава стекол систем As-Se, As-S и Ge-Se-Te с высокой точностью. Описывается разработка способов приготовления первичных градуировочных растворов. Излагается выбор оптимальных условий для АЭС-ИСП определения матричного состава данных халькогенидных стекол. Приводится методология расчета неопределенности результатов определения матричных элементов халькогенидных стекол. Описывается практическое применение разработанных методик анализа на примере определения матричного состава изотопно-обогащенных халькогенидных стекол, световодов и массивных слитков стекол.

В четвертой главе описывается разработка АЭС-ИСП методик определения широкого круга примесей в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их

прекурсорах (As, S, Se, Te) с низкими пределами определения. Приводится исследование влияния матричных элементов на аналитические сигналы примесей. Рассматривается оценка метрологических характеристик разработанных АЭС-ИСП методик (пределы определения примесей, коэффициенты матричного влияния, показатель промежуточной прецизионности).

ГЛАВА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНОГО И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ As-S, As-Se, Ge-Se-Te И ИХ ПРЕКУРСОРОВ (As, S, Se, Ge, Te) (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Состав, свойства и применение халькогенидных стекол

Важным направлением современной инфракрасной оптики является разработка волоконных световодов с низким уровнем оптических потерь в спектральном диапазоне 2–12 мкм. По функциональному назначению в этом диапазоне можно выделить области 2–6 и 8–12 мкм. Необходимость создания таких материалов обусловлена несколькими причинами. Спектральной области 2–6 мкм соответствует излучение волоконных лазеров, оптических параметрических генераторов света, полупроводниковых лазеров и многих других источников излучения (HF- и HD-лазеры (2.6–3.2 и 3.5–4.1 мкм), СО-лазер (2.5–4.2, 5–6 мкм), лазеры на ионах переходных и редкоземельных металлов (Cr^{2+} (2–3 мкм), Fe^{2+} (4–6 мкм), Er:YAG (2.8 – 4.2 мкм), Ho^{3+} (2.09–2.1 мкм и 2.87–2.95 мкм) и др.) [12, 20]. Эти лазеры находят широкое применение для военной техники, систем безопасности и противодействия терроризму, нужд науки и промышленности. Перспективной областью применения таких лазеров является медицина – лазерная хирургия (проведение тонких бескровных хирургических операций с минимальным реабилитационным периодом), неинвазивное портативное медицинское оборудование и др. Использование волоконных световодов в качестве активных и пассивных оптических сред значительно расширяет возможности практического применения ИК лазеров. Спектральная область 8–12 мкм соответствует длинноволновому окну прозрачности атмосферы Земли. Это позволяет использовать инфракрасные материалы, прозрачные в указанной области, для изготовления оптических устройств, регистрирующих ИК излучение в условиях воздушной атмосферы. Такие устройства используются в системах безопасности военных летательных аппаратов, системах высокоточного

наведения на стационарные и движущиеся цели, видеонаблюдения охраняемых объектов, системах мониторинга окружающей среды, в том числе из космоса, и т.д. Спектральный диапазон 8–12 мкм включает максимум интенсивности ИК излучения тела человека (9.6 мкм), поэтому материалы, прозрачные в данной области, используются в приборах ночного видения для военных и гражданских применений. Интенсивное поглощение излучения в диапазоне 8–12 мкм большинством органических и неорганических молекул позволяет изготавливать высокочувствительные анализаторы и датчики для обнаружения токсичных, наркотических и взрывчатых веществ, осуществления непрерывного контроля состояния окружающей среды в городах, на предприятиях и природных объектах [21–23]. Перспективным направлением в этой области является разработка волоконных сенсоров для анализа крови, клеток и тканей человека, которые позволят проводить диагностику различных заболеваний, в том числе онкологических, на ранних стадиях [12, 24].

Перспективными материалами для волоконной оптики среднего ИК диапазона являются халькогенидные стекла – широкий класс неорганических стекол на основе халькогенидов элементов III-V групп Периодической системы (германий, мышьяк, сурьма, галлий и др.). Эти стекла обладают широкой областью прозрачности в среднем ИК диапазоне (до 25 мкм), низкой склонностью к кристаллизации, высокой нелинейностью оптических свойств, выраженной способностью растворять редкоземельные элементы, повышенной химической устойчивостью по сравнению с кристаллическими и стеклообразными материалами на основе галогенидов металлов. Для диапазона 2–6 мкм перспективны халькогенидные стекла на основе сульфида мышьяка (диапазон прозрачности массивных образцов 0.6–11.5 мкм, волоконных световодов 1–6 мкм [10–12, 25, 26]); для области 8–12 мкм наиболее пригодны стекла на основе селенида мышьяка (диапазон прозрачности массивных образцов 0.85–17.5 мкм, волоконных световодов 2–10 мкм [10, 12, 25]), а также селенидно-германиевые стекла, в том числе с добавлением теллура (область прозрачности массивных образцов 0.75–17 мкм, волоконных световодов 2–12 мкм [25]). Научный и

практический интерес представляют следующие области составов данных ХС: для сульфидно-мышьяковых стекол перспективны составы с содержанием As 10–45 % мол., для селенидно-мышьяковых стекол – с содержанием As 10–60 % мол., для селенидно-германиевых стекол с добавлением теллура – с содержанием Ge 5–35 % мол. и 20–50 % мол. Se и Te.

В настоящее время существует ряд задач в различных областях (оптике, оптоэлектронике, медицинской и технической диагностике, приборостроении и др.), решение которых может быть достигнуто благодаря использованию халькогенидных стекол и волоконных световодов с требуемыми характеристиками. Все это обеспечивает возрастающий научный и прикладной интерес к данным материалам.

1.2. Требования к точности определения матричных элементов халькогенидных стекол для волоконной оптики

Свойства халькогенидных стекол и функциональные характеристики получаемых из них оптических элементов и световодов, в значительной степени определяются содержанием макрокомпонентов. При изменении матричного состава стекол в широком диапазоне меняются термофизические (температура стеклования T_g , температура кристаллизации T_c , теплоемкость, коэффициент термического расширения, микротвердость, плотность) и оптические (показатель преломления, область оптического пропускания) свойства. Ключевой для волоконной оптики параметр халькогенидных стекол – показатель преломления, который является функцией макросостава стекла (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Зависимость показателя преломления стеклообразных халькогенидов от матричного состава [12, 25–30]

Состав стекла	n (λ , мкм)	Состав стекла	n (λ , мкм)
As ₄₀ S ₆₀	2.40 (1.3)	As ₃₀ Se ₇₀	2.67 (3)
As ₃₈ S ₆₂	2.38 (1.3)	As ₄₀ Se ₆₀	2.78 (3)
As ₃₆ S ₆₄	2.36 (1.3)	As ₅₀ Se ₅₀	2.87 (3)
As ₃₄ S ₆₆	2.34 (1.3)	Ge ₁₉ Se ₉ Te ₇₂	3.30 (3)
As _{4.8} Se _{95.2}	2.46 (3)	Ge ₂₅ Se ₁₅ Te ₆₀	3.02 (3)
As _{7.7} Se _{92.3}	2.52 (3)	Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	2.96 (3)
As _{8.4} Se _{91.6}	2.56 (3)	Ge ₃₀ Se ₃₀ Te ₄₀	2.80 (1.3)
As ₁₀ Se ₉₀	2.61 (3)	Ge ₃₀ Se ₂₅ Te ₄₅	2.85 (1.3)
As ₂₀ Se ₈₀	2.63 (3)	Ge ₃₀ Se ₂₀ Te ₅₀	2.95 (1.3)

Примечания: n – показатель преломления; λ – длина волны.

Одной из важнейших задач при изготовлении волоконного световода является обеспечение необходимой разности показателей преломления между сердцевиной и оболочкой, что определяется разницей между составами стекол сердцевины и оболочки. Для эффективного функционирования оптического волокна необходимо точное задание разницы показателей преломления стекол сердцевины и оболочки (до $\Delta n = n \cdot 10^{-3}$ в зависимости от типа и назначения световода). В случае сульфидно- и селенидно-мышьяковых оптических волокон для получения такой разницы показателей преломления необходимо создать различие в содержании макрокомпонентов на уровне 0.1–0.2 % мол. для изготовления одномодовых и 0.5–5 % мол. в случае многомодовых световодов [8–13]. В процессе синтеза стекол состав стеклообразных расплавов может меняться вследствие таких причин, как фракционирование при дистилляционной очистке стеклообразующего расплава [1–3]; связывание отдельных компонентов геттерами; присутствие примесей в исходных компонентах шихты и неоднородное распределение компонентов стекла по объему получаемого слитка [4]. Поэтому необходимо определять содержание макрокомпонентов стекол

сердцевины и оболочки оптических волокон с неопределенностью не хуже 0.1–0.2 % мол.

1.3. Методы определения матричного состава халькогенидных стекол

В настоящее время для определения матричных элементов в различных материалах обычно применяют методы рентгеновской спектроскопии. Эти методы не требуют разрушения подготовленных к анализу проб, экспрессны, широко распространены и позволяют достигать требуемой точности результатов анализа при хорошем метрологическом обеспечении.

Основным ограничением применения методов рентгеновской спектроскопии является потребность в образцах сравнения, идентичных анализируемым пробам по химическому составу, морфологическому строению, геометрической форме и качеству поверхности. Для анализа новых материалов такие образцы сравнения приходится изготавливать в лаборатории самостоятельно, отсюда вытекает проблема анализа новых материалов (например, для стекол системы Ge-Se-Te не встречается опубликованных методик определения матричного состава методами рентгеновской спектроскопии). Зачастую, именно ОС и определяют точность результатов анализа. Например, основной вклад в суммарную неопределенность результатов анализа, полученных методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), вносит неопределенность построения градуировочной функции вследствие неточного соответствия приготовленных образцов сравнения анализируемым пробам [18]. По этой причине типичное значение неопределенности результатов анализа для рентгеноспектральных методов составляет 0.5–1 % (в редких случаях 0.2–0.3 %). Такой точности достаточно для определения матричных компонентов стекол многомодовых световодов, однако, для определения макросостава стекол, используемых для изготовления одномодовых волоконных световодов,

применение данной группы методов ограничено в связи с заданием разницы составов стекол порядка 0.1–0.2 % ат.

В работах [18, 19] представлены методики рентгенофлуоресцентного определения макросостава халькогенидных стекол систем As-S-Se, As-S, As-Se. Образцы сравнения для построения градуировочных зависимостей были приготовлены методом прямого синтеза из высокочистых простых веществ (As, S, Se), затем подвергались специальной обработке (шлифованию, полированию). Для снижения вклада неоднородности материала проводили измерения по двум сторонам каждого образца, количество параллельных измерений равнялось 3. С целью уменьшения погрешности градуировочные графики строили в относительных концентрациях: $I_{As}/I_{Se} = f(c_{As}/c_{Se})$ и $I_S/I_{Se} = f(c_S/c_{Se})$.

Разработанные методики позволили определять макросостав стекол систем As-S, As-Se с границами погрешности $\pm(0.2–0.6)$ % мол. При определении состава стекол системы As-S-Se границы погрешности составили $\pm(0.1–2.7)$ % мол. для Se и As и $\pm(0.4–4.5)$ % мол. для S. Снижению погрешности для системы As-S-Se препятствует недостаточная интенсивность сигнала серы, являющаяся следствием небольшого размера образцов и низкой мощности источника первичного рентгеновского излучения. То же самое относится к погрешности определения селена в этой системе. Результаты определения в двойных системах имеют меньшие погрешности вследствие отсутствия (As-Se) или более высоких содержаний серы (As-S).

Другим распространенным методом определения макросостава халькогенидных стекол является метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). В отличие от метода РФА, где образцы облучают рентгеновским излучением, при использовании метода РСМА облучение анализируемых образцов осуществляется потоком электронов, поэтому образцы предварительно подвергаются кроме стандартной механической обработки (полировки, шлифовки) нанесению проводящих покрытий для стока избыточного отрицательного заряда. Кроме сложной процедуры пробоподготовки для метода РСМА стоит отметить локальность анализа (анализируется приповерхностный

слой глубиной и диаметром порядка долей мкм), поэтому результат сильно зависит от качества поверхности ОС и проб, их однородности.

Известны работы по определению методом РФА состава порошковых проб смесей элементарных As и Se [31], халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se, As-Ge-Se и др. [32–35]. Методом РСМА определяли состав стекол систем As-S и As-Se [36–39]; стекло и пленок системы Ge-Se-Te [40–42]. Основные характеристики данных методик приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Современные методы определения матричного состава халькогенидных стекол

Метод анализа	Объект исследования	Метрологические характеристики	Ссылка
1	2	3	4
РФА	Стекла систем As-S-Se, As-S, As-Se	Для систем As-S, As-Se: $\Delta^* = \pm(0.2-0.6) \% \text{ мол.}$ Для системы As-S-Se: $\Delta = \pm(0.1-2.7) \% \text{ мол.}$ для Se и As и $\pm(0.4-4.5) \% \text{ мол.}$ для S	[18, 19]
	Порошковая смесь As и S (As ₁₅₋₅₀ Se ₅₀₋₈₅)	$s_r = 0.0015$	[31]
	Стекла систем As _{1-x} Se _x , Ge _{1-x} Se _x и Ge _{1-x-y} As _y Se _x ($x = 0.40-0.98$, $y = 0.111-0.476$)	Точность по параметрам x и $y = \pm 0.0002$	[32]
	Стекла и пленки системы As _{1-x} Se _x ($x = 0.286-0.980$)	Точность по параметру $x = \pm 0.02$	[33]
	Стекла состава As _{1-x} S _x , As _{1-x} Se _x , Ge _{1-x} S _x , Ge _{1-x} Se _x ($x = 0.40-0.98$)	Точность по параметру $x = \pm 0.001$	[34]
	Стекла системы As _x (Ge _y Se _{1-y}) _{1-x} и Te _x (As _y Se _{1-y}) _{1-x}	Точность по параметрам x и $y = \pm 0.0005$	[35]
РСМА	Стекла системы As-S	$s_r = 0.2-0.5 \%$	[36]
	Сегменты световода системы As-Se	$\Delta = \pm 2 \% \text{ ат.}$	[37]
	Стекла системы As-Se	$\Delta = \pm 0.2 \% \text{ ат.}$	[38]
	Стекла систем As-S и As-Se	$\Delta = \pm 0.7 \% \text{ ат.}$ (для As и S, система As-S), $\Delta = \pm 0.5 \% \text{ ат.}$ (для As и Se, система As-Se)	[39]

Продолжение Таблицы 1.2

1	2	3	4
РСМА	Стекла состава $\text{Ge}_{21}\text{Te}_{(79-y)}\text{Se}_y$ ($y = 0, 2, 4, 6$ и 8)	$\Delta = \pm 0.3 \%$ ат.	[40]
	Стекла и пленки системы Ge-Se-Te	$\Delta = \pm 1 \%$ ат.	[41, 42]

Примечание: Δ – погрешность результатов.

Авторы работ [32–35] сообщают о высокой точности полученных результатов, однако они упоминают, что приведенные метрологические данные характеризуют лишь прецизионность измерений аналитического сигнала, а вклад систематической составляющей, связанной с приготовлением ОС, возможным несоответствием параметров ОС и анализируемых стекол, построением градуировочных зависимостей, в работах не рассматривается. Таким образом, оценка неопределенности результатов, указанная в данных работах, не является достаточно полной.

Реже для определения матричного состава халькогенидных стекол используют химические методы – титриметрию и гравиметрию. Несмотря на хорошую воспроизводимость результатов, достигаемую с помощью данных методов, они применяются достаточно редко из-за трудоемкости и длительности процедуры анализа. В работе [19] готовили образцы сравнения стекол системы As-Se для РФА анализа. Правильность приготовления ОС контролировали гравиметрическим методом. Основой метода являлась реакция восстановления селена (IV) после переведения пробы в раствор до элементного состояния сернокислым гидразином из солянокислых растворов с последующим взвешиванием полученного осадка после высушивания при 105 °С. Относительное стандартное отклонение результатов составило не более 0.07 % при доверительной вероятности 0.95.

Авторы работы [1] определяли макросостав стекол системы As-S методом йодометрического титрования мышьяка (III), основанного на окислении йодом арсенита до арсената в слабощелочной среде. Относительная погрешность результатов анализа не превышала 0.2 % при доверительной вероятности 0.95.

Таким образом, для определения макросостава халькогенидных стекол в основном используются методы РФА и РСМА, требующие применения идентичных анализируемым пробам образцов сравнения. Приготовление таких образцов представляет собой трудоемкую задачу, которая не всегда может быть решена с требуемой точностью. Вследствие этого типичные значения неопределенности результатов при определении макрокомпонентов стеклообразных халькогенидов данными методами составляют 0.5–1 % ат. Поэтому для высокоточного определения матричных компонентов халькогенидных стекол, в том числе и новых материалов, требуется поиск более доступных методик анализа, обеспечивающих требуемый уровень точности результатов (неопределенность на уровне 0.1–0.2 % мол.).

1.4. Требования к содержанию примесей в халькогенидных стеклах для волоконной оптики

Оптические свойства халькогенидных стекол во многом зависят от содержания примесей, вызывающих поглощение электромагнитного излучения в области пропускания стекол, тем самым увеличивая оптические потери в стеклах и изготавливаемых из них функциональных материалах. Уровень оптических потерь в стандартных халькогенидных световодах составляет 50–300 дБ/км на длине волны 2–9 мкм, что значительно больше теоретически предсказанного (10^{-1} – 10^{-2} дБ/км) [8, 12, 16, 43]. Одной из причин этого является поглощение излучения примесными атомами и группами атомов, рассеяние света на гетерогенных включениях, образуемых примесями. Существует несколько источников поступления примесей в халькогенидные стекла [12]: во-первых, это исходные компоненты, используемые для синтеза стеклообразных материалов; во-вторых, это материал аппаратуры для синтеза стекол; в-третьих, это наличие остаточных газов в вакуумированном реакторе. В Таблице 1.3 приведены данные

о примесях в халькогенидных стеклах. Примеси классифицируются по группам в зависимости от их природы и формы наличия в стекле.

Таблица 1.3 – Группы примесей в стеклообразных халькогенидах мышьяка [12]

Группа примесей	Наименование примеси	Типичное содержание примеси, ppm at.
Легкие элементы (газообразующие примеси)	H, O, C, N	10–100
Примеси металлов	Переходные и другие металлы	0.1–1.0
Элементы-аналоги макрокомпонентов	P, Sb, S, Se	1–100
Встроенные в сетку стекла	H, O, N и галогены (OH, SH, SeH, NH, AsH- группы)	0.001–10
Растворенные соединения	CO ₂ , COS, H ₂ O, N ₂	0.01–10
Гетерогенные включения	C, SiO ₂ , Al ₂ O ₃	10 ⁶ –10 ⁹ см ⁻³

Основной вклад в оптические потери в ближнем и среднем ИК-диапазоне вносят газообразующие примеси [12, 16, 44]. Примеси переходных металлов могут увеличивать потери в оптических материалах в ближней ИК-области и в коротковолновой части среднего ИК-диапазона в халькогенидных стеклах. [44–47]. Наиболее существенными с точки зрения поглощения являются атомы переходных металлов (Cr, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Ti и V). Некоторые из них, например, Fe, снижают диапазон прозрачности стекол, вызывая смещение края поглощения в более длинноволновую область (до 5 мкм) [44]. Электронные переходы на оболочки 4s и 3d, приводящие к поглощению света, возбуждаются фотонами видимой или ближней ИК-области спектра (0.8–1.6 мкм).

Требования, предъявляемые к чистоте халькогенидных стекол для волоконной оптики, различны по отношению к разным группам примесей и зависят от химической природы и оптической активности примесей в стекле. В работах [8, 14–17] приведены данные по содержанию примесей в особо чистых халькогенидных стеклах, используемых для вытяжки волокон. Содержание

примесей металлов (Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Cu, Cd) в стеклах находится на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас., примесей элементов-аналогов, газообразующих примесей и кремния – на уровне 10^{-6} – 10^{-4} % мас.

Исходя из опубликованных литературных данных следует, что для изготовления волоконных световодов необходимы стекла с содержанием газообразующих примесей (H, O, C, N), примесей металлов (Al, Bi, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Cd), элементов-аналогов (P, Sb, S, Se) и кремния, не превышающем 10^{-7} – 10^{-4} % мас.

Дополнительным фактором в пользу необходимости контролировать содержание примесей отдельных элементов следует отнести намечающийся переход к управлению волноводными характеристиками халькогенидных стекол из стекол типа $A^V B^{VI}$ не соотношением макрокомпонентов, а введением в стекло других элементов в качестве легирующих добавок. Выбор легирующих элементов и установление меры их влияния на оптические показатели волокна требуют развития высокоточных и экспрессных методик определения содержания вводимых добавок. Поэтому в настоящее время существует потребность в соответствующих данным задачам методиках аналитического контроля халькогенидных стекол и их прекурсоров (As, S, Se, Ge, Te), т.к. они являются одним из источников поступления примесей в конечный продукт.

1.5. Методы определения примесей в исходных веществах для приготовления халькогенидных стекол (As, S, Se, Ge, Te)

Поскольку As, Se, Ge, Te широко применяются в полупроводниковой технике, в литературе известно большое количество методик элементного анализа данных веществ, адаптированных по пределам обнаружения и кругу определяемых примесей в соответствии с их областью применения. К чистоте таких веществ предъявляются жесткие требования, поэтому опубликованные

методики анализа, как правило, сложны в реализации, т.к. нацелены на достижение рекордных пределов обнаружения (до 10^{-9} % мас. для отдельных примесей), а также практически недоступны в связи с использованием малораспространенных методов анализа (например, радиоактивационный анализ).

Для определения различных групп примесей в халькогенидных стеклах и их прекурсорах используют разные методы анализа. Газообразующие примеси, являющиеся лимитируемыми в стеклообразных халькогенидах, определяют методами ИК-Фурье спектроскопии [48, 49], газовой хроматографии [50, 51], лазерной масс-спектрометрии [14, 52]).

Для элементного анализа высокочистых прекурсоров халькогенидных стекол (As, S, Se, Te, Ge) используются такие методы анализа, как атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), масс-спектрометрия (МС), нейтронно-активационный анализ (НАА), полярографический, кулонометрический, спектрофотометрический методы.

До недавнего времени для анализа высокочистых веществ имели широкое распространение методы атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием электрического дугового разряда и атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермическим способом атомизации пробы (ААС-ЭТА). В литературе имеется большое число публикаций, посвященных определению примесей в прекурсорах халькогенидных стекол данными методами [53–67]. Они различаются по способам пробоподготовки, числу определяемых примесей, способам оптимизации условий анализа и достижения низких пределов обнаружения примесей. Для достижения низких пределов обнаружения ($\leq 10^{-6}$ % мас.), как правило, проводят предварительное концентрирование примесей.

В работе [53] проводили анализ высокочистого мышьяка с возбуждением спектров элементов-примесей в дуге постоянного тока. Для достижения низких пределов обнаружения осуществляли концентрирование примесей на графитовом коллекторе путем отгонки мышьяка в виде оксида. Пределы обнаружения 33 элементов-примесей составили 10^{-8} – 10^{-5} % мас., в том числе примесей распространенных элементов (Al, Ca, Cr, Fe, Mg) – на уровне 10^{-8} – 10^{-7} % мас.

Примеси таких распространенных элементов, как К, Na, Si авторы данной работы не определяли. s_r сходимости результатов составило не более 0.5. Авторы отмечают, что при использовании такого способа концентрирования примеси Hg, P, Se переходят в газовую фазу вместе с As_2O_3 , поэтому их определение по данной методике не представляется возможным.

Для элементного анализа прекурсоров халькогенидных стекол широко применялся метод ААС, обладающий высокой чувствительностью, однако данный метод является одноэлементным, поэтому определение широкого круга примесей осложняется длительностью процедуры анализа.

Авторы работы [65] использовали парофазное автоклавное фторирование германия дифторидом ксенона, при этом осуществлялась отгонка матрицы в виде тетрафторида германия. Полученные концентраты переводили в раствор и анализировали методом ААС-ЭТА. Таким образом, были достигнуты пределы обнаружения Al, Ga и Li на уровне 10^{-11} – 10^{-9} % мас. за счет снижения уровня фоновых загрязнений благодаря автоклавному вскрытию проб парами реагентов. Следует отметить, что возможности данной методики могут быть эффективно реализованы лишь для определения примесей, не образующих легколетучие фториды, то есть для сравнительно узкого круга примесей.

Таким образом, сочетание методов АЭС-ДР и ААС-ЭТА с предварительным концентрированием примесей позволяет определять многие элементы на уровне 10^{-8} – 10^{-6} % мас. Проведение концентрирования, с одной стороны, позволяет снизить пределы обнаружения ряда примесей, но в то же время ограничивает круг определяемых примесей, повышает время и трудоемкость анализа. Кроме того, перед проведением анализа проба часто подвергается измельчению, в результате чего появляется риск внесения загрязнений.

Другая группа методов, применявшихся до недавнего времени для элементного анализа высокочистых прекурсоров халькогенидных стекол, – радиоактивационные методы. Одним из наиболее чувствительных методов является нейтронно-активационный анализ (НАА), позволяющий определять большинство химических элементов на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас. Известны работы

по определению широкого круга примесей в высокочистых мышьяке, германии, сере, селене, теллуре методом нейтронно-активационного анализа [57, 68–71]. Однако данным методом возможно одновременно определять всего 2–7 примесей ввиду необходимости экстракционного отделения определяемых примесей от сильноактивирующей основы. Метод НАА мало применим для элементов, у которых периоды полураспада исчисляются несколькими минутами и меньше (Al, K, Mg, Nb, Ti, U). В итоге, метод является трудоемким, не универсальным, и в настоящее время практически недоступен.

В литературе [72–75] имеются сведения о применении полярографического, флуориметрического, фотометрического и экстракционно-фотометрического определения примесей распространенных элементов (и металлических примесей) в прекурсорах халькогенидных стекол. Пределы обнаружения (определения) примесей лежат в широком интервале 10^{-7} – 10^{-4} % мас. Основными недостатками этих методов является трудоемкость и недостаточная экспрессность, особенно при определении широкого круга примесей, поэтому в настоящее время данные методы практически не используются для анализа высокочистых веществ.

Большие возможности в элементном анализе высокочистых прекурсоров халькогенидных стекол (As, S, Se, Te, Ge) продемонстрировали масс-спектрометрические методы. Основное достоинство данной группы методов заключается в возможности одновременного определения большого числа элементов с достаточно низкими пределами обнаружения. При использовании лазера в качестве источника ионов (лазерная масс-спектрометрия) удается определять содержание многих примесей до 10^{-6} – 10^{-5} % мас. [76, 77], а при использовании искры (искровая масс-спектрометрия) – 10^{-8} – 10^{-6} % мас. [78, 79]. К недостаткам этих методов можно отнести малую распространенность оборудования; сложность приготовления образцов сравнения и пробоподготовки («стерильное» прессование и брикетирование порошковых проб), что увеличивает трудоемкость и длительность анализа.

В настоящее время более активно, чем ИМС и ЛМС, используется метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [80–89].

Благодаря использованию ИСП достигается эффективная ионизация атомов большинства элементов, а использование растворов обеспечивает простоту приготовления образцов сравнения и, тем самым, увеличивает экспрессность анализа. МС-ИСП позволяет достичь рекордно низких пределов обнаружения примесей в растворах. Предел обнаружения большинства элементов-примесей в растворах методом МС-ИСП составляет 10^{-12} – 10^{-10} % мас.

Основные проблемы при анализе проб методом МС-ИСП связаны с матричными влияниями и спектральными интерференциями. Матричные влияния в МС-ИСП, как правило, проявляются в подавлении сигнала ионов определяемого элемента в присутствии матрицы. Данный эффект достаточно заметен уже при содержании матрицы в растворе на уровне 10^{-2} – 10^{-1} % мас. Для достижения более низких пределов обнаружения примесей в методе МС-ИСП используют комбинированные методики анализа, включающие стадию предварительного концентрирования примесей.

Наиболее простой вариант концентрирования – кислотное растворение проб с последующим упариванием. Авторы [80] использовали этот прием для подготовки проб высокочистого германия (проводили растворение проб в смеси азотной и соляной кислот с последующим упариванием, в ходе которого основа отгонялась в виде тетрахлорида германия), далее готовили растворы на основе полученных концентратов и анализировали методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Достигнутые пределы обнаружения 58 элементов-примесей составили 10^{-9} – 10^{-4} % мас. Авторы отмечают, что пределы обнаружения распространенных элементов (Al, Ca, Na, K, Fe, Mg) ухудшаются за счет загрязнения концентрата на стадии отгонки матрицы и находятся на уровне 10^{-5} – 10^{-3} % мас.

Преимуществом метода АЭС-ИСП, по сравнению с МС-ИСП, является возможность анализа менее разбавленных растворов проб (с содержанием матричных элементов несколько % мас.), что обусловлено меньшими матричными эффектами. Анализ таких растворов способствует достижению более низких пределов обнаружения примесей распространенных элементов в пробах.

Например, авторам работы [88] удалось достичь пределов обнаружения 42 элементов-примесей в высокочистых германии и оксиде германия в интервале 10^{-7} – 10^{-5} % мас. В качестве способа пробоподготовки авторы использовали кислотное растворение проб без предварительного концентрирования примесей. Полученные растворы анализировали методом АЭС-ИСП на спектрометре iCAP 6500 («Thermo scientific»). Низкие пределы обнаружения элементов-примесей были достигнуты за счет оптимизации условий анализа, а также распыления в ИСП растворов с достаточно высокой концентрацией матрицы (3 % мас.).

Ниже приведена сводная таблица с наиболее эффективными опубликованными в литературе методиками анализа высокочистых прекурсоров халькогенидных стекол.

Таблица 1.4 – Наиболее эффективные методики анализа высокочистых прекурсоров халькогенидных стекол (As, S, Se, Ge, Te)

Метод анализа	Объект исследования	Особенности пробоподготовки	Количество определяемых примесей	C_{min} , % мас.	Ссылка
1	2	3	4	5	6
АЭС-ДР	Высокочистый мышьяк	Концентрирование на графитовом коллекторе отгонкой матрицы в виде As_2O_3	33 (Ag, Al, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zn)	10^{-8} – 10^{-5}	[53]
	Высокочистый диоксид германия	Кислотное растворение с последующим упариванием	31 (Al, Ag, As, Au, Be, Ba, B, Bi, Ca, Co, Cd, Cu, Cr, Fe, Ga, In, Mn, Mg, Mo, Ni, Pb, Pt, Si, Sb, Sn, Te, Tl, Ti, V, Zn, Zr)	10^{-8} – 10^{-6}	[56]
	Высокочистая сера	Фракционная дистилляция с последующим кислотным растворением и упариванием. Концентрирование на графитовом порошке	17 (Al, Ba, B, Fe, Si, Cr, Mo, Mg, P, Pb, Cd, Ti, V, Sn, Cu, Be, W)	10^{-7} – 10^{-6}	[57]

Продолжение Таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
АЭС-ДР	Высокочистый мышьяк	Концентрирование в кратере графитового электрода отгонкой матрицы в виде As_2O_3	20 (Si, Fe, Al, Mg, Ca, Sn, Pb, Cr, Ni, Mn, Cu, Na, Bi, Ag, Co, Ti, V, Mo, Cd, Sb)	$10^{-8}-10^{-7}$	[58]
	Высокочистая сера, As_2S_3 , As_4S_4	Концентрирование в кратере графитового электрода отгонкой матрицы	11 (Si, Cu, Al, Mn, Cr, Pb, Ni, Ca, Fe, Mg, Co)	$10^{-8}-10^{-6}$	[59]
ААС-ЭТА	Высокочистый германий, тетрахлорид и диоксид германия	Кислотное растворение с последующим упариванием	18 (As, Al, Co, Cd, Bi, Cr, Ga, Cu, Ni, In, Li, Mn, Sb, Se, Pb, Sn, Si, Te)	$10^{-8}-10^{-5}$	[62]
	Высокочистая сера	Кислотное растворение с последующей экстракцией примесей толуолом	3 (As, Sb, Se)	$n \cdot 10^{-7}$	[64]
	Высокочистый германий	Парофазное растворение и концентрирование в автоклаве специальной конструкции дифторидом ксенона	3 (Al, Ga, Li)	$10^{-11}-10^{-9}$	[65]
МС-ИСП	Высокочистые германий и диоксид германия	Кислотное растворение с последующим упариванием	58	$10^{-9}-10^{-4}$	[80]
	Высокочистые германий и диоксид германия	Парофазное растворение и концентрирование в автоклаве	39 (Ag, Au, Be, Ba, Ce, Cd, Co, Cu, Cs, Dy, Eu, Er, Ho, Hf, Gd, Ir, Li, Lu, La, Mn, Ni, Nd, Pt, Pd, Pr, Rh, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Th, Tb, Tm, W, Y, U, Yb, Zn)	$10^{-9}-10^{-5}$	[80]

Продолжение Таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
МС-ИСП	Высокочистые германий и селен	Парофазное растворение и концентрирование в микроволновой печи	12 (Ag, Ba, Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Ni, Zn)	10^{-8} – 10^{-6}	[86]
	Высокочистый селен	Кислотное растворение с последующим упариванием и ионообменным разделением	8 (Ag, As, Cd, Li, Mn, Te, Pb, Zn)	10^{-7} – 10^{-6}	[87]
АЭС-ИСП	Высокочистые германий и диоксид германия	Кислотное растворение с последующим упариванием	18 (Al, Ba, B, Ca, Cu, Cr, Fe, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Si, Ti, V, Zn)	10^{-7} – 10^{-4}	[80]
		Парофазное вскрытие и концентрирование в автоклаве	7 (Ba, Cu, Ni, Li, Mn, Sr, Zn)	10^{-9} – 10^{-5}	[80]
		Кислотное растворение без упаривания	42	10^{-7} – 10^{-5}	[88]

На основе литературных данных можно сделать вывод, что существующие методики анализа прекурсоров халькогенидных стекол сложны в реализации, многие из них включают процедуру концентрирования примесей, вследствие чего ограничены по числу определяемых элементов. Кроме того, в литературе практически не встречается работ по определению широкого круга примесей в халькогенидных стеклах. В настоящее время существует необходимость в широкодоступных методиках, которые по своим характеристикам (экспрессность, доступность, пределы определения, круг определяемых примесей, уровень неопределенности результатов) будут отвечать потребностям технологии особо чистых халькогенидных стекол для волоконной оптики.

1.6. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой как перспективный метод химического элементного анализа халькогенидных стекол

В последнее время существенно возросли возможности метода АЭС-ИСП. Промышленно выпускаемые АЭС-ИСП спектрометры обеспечивают s_r измеряемого аналитического сигнала – интенсивностей спектральных линий – не более 0.5–1%. Такие значения обычно характерны для аналитического сигнала, превышающего в 1000 раз и более минимально детектируемый. Следует особо подчеркнуть, что метод АЭС-ИСП разработан в основном для анализа растворов, что позволяет при решении многих аналитических задач полностью отказаться от аналогичных анализируемым пробам образцов сравнения и проводить градуировку спектрометра по стандартным растворам, которые обычно готовят из доступных веществ (металлы, оксиды, соли и др.) соответствующих квалификаций. Широко распространены и коммерчески доступные стандартные растворы для АЭС-ИСП-анализа, как правило, являющиеся растворами солей, обычно нитратов, содержащие небольшие количества кислот. Важное достоинство метода АЭС-ИСП – сравнительно слабые влияния различных компонентов, присутствующих в пробе, на интенсивность эмиссионных линий атомов и ионов элементов, составляющих пробу. Нередко эти влияния и вовсе не учитывают ввиду их незначительности. На практике в состав стандартных растворов обычно не включают компоненты, присутствующие в анализируемой пробе, но не оказывающие заметного влияния на аналитический сигнал. Таким образом, перспективна разработка метода АЭС-ИСП как для определения, в частности, матричных элементов в новых функциональных материалах и их прекурсорах с высокой точностью, так и для определения примесей в этих объектах.

Большинство современных атомно-эмиссионных спектрометров позволяют регистрировать спектральные линии одновременно благодаря применению

быстродействующих многоканальных детекторов. Одним из преимуществ одновременной регистрации является возможность эффективно подавлять мультипликативные (пропорциональные) помехи при использовании элемента сравнения. Элементом сравнения может выступать как элемент, уже присутствующий в пробе, так и сторонний элемент, специально вводимый в анализируемую пробу и в образцы сравнения в известном количестве.

Элемент сравнения в практике анализа методом АЭС-ИСП применяют для нескольких целей. Основные из них – это снижение влияния матрицы на сигнал примесей, снижение влияния точности разбавления растворов на точность определений, повышение прецизионности измерения аналитического сигнала. Здесь рассмотрим только последнее. Элемент сравнения и его спектральные линии выбирают так, чтобы измеряемые интенсивности выбранных спектральных линий как элемента сравнения, так и определяемых элементов изменялись в одно и то же число раз под влиянием дестабилизирующих факторов (нестабильность системы питания ИСП; скорости ввода пробы в горелку ИСП; концентрации атомов и ионов в ИСП; эффекты, связанные с испарением и атомизацией аэрозоля; флуктуации ИСП) [90–95]. При необходимости используют несколько элементов сравнения. По разным данным [96–104], использование элемента сравнения в методе АЭС-ИСП для повышения точности результатов определения макрокомпонентов различных объектов (продуктов черной и цветной металлургии, геологических материалов, силикатных стекол) позволило достигнуть s_r результатов порядка 0.2–2 %.

Рассмотрим задачу определения матричного состава и выбор в качестве элемента сравнения одного из матричных элементов анализируемых проб.

Обозначим индексом i , начиная с $i = 1$, каждый из общего числа N определяемых элементов, входящих в состав анализируемых проб и градуировочных растворов¹. При последовательном распылении в ИСП каждого градуировочного раствора одновременно регистрируют интенсивности I_i

¹ Подразумевается, что растворы анализируемых проб соответствуют градуировочным растворам по набору элементов.

($i = 1, \dots, N$) предварительно выбранных спектральных линий каждого элемента. Пусть для каждого градуировочного раствора известны отношения c_i/c_N , где c – молярная концентрация. Тогда при наличии достаточного количества градуировочных растворов можно установить $N-1$ градуировочных функций в виде:

$$\frac{I_i}{I_N} = F_i \left(\frac{c_i}{c_N} \right), \text{ где } i = 1, \dots, N-1, \quad (1.1)$$

где c_i/c_N и I_i/I_N – относительная концентрация и относительная интенсивность линии элемента i соответственно, N и I_N – индекс и интенсивность линии элемента сравнения соответственно, F_i – i -я градуировочная функция в относительных концентрациях. Предположим заранее, что выбранные условия измерений таковы, что на значение относительной интенсивности аналитической линии i -го элемента не оказывает влияние присутствие в растворе остальных элементов и их суммарная концентрация $c_\Sigma = \sum_{i=1}^N c_i$.

При распылении в ИСП раствора пробы одновременно регистрируют интенсивности выбранных линий каждого определяемого элемента, вычисляют значения I_i/I_N и с использованием градуировочных функций (1.1) находят значения c_i/c_N . Если обозначить мольные доли определяемых элементов в анализируемой пробе x_i , то очевидно, что $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ ¹. Поделив обе части этого

равенства на x_N , получим, что $\sum_{i=1}^{N-1} \frac{x_i}{x_N} + 1 = \frac{1}{x_N}$. С учетом тождества

$$\frac{x_i}{x_N} \equiv \frac{c_i}{c_N}, \quad (1.2)$$

получим

¹ В работе рассматривается анализ высокочистых оптических стекол, поэтому подразумевается, что количеством атомов других элементов в анализируемой пробе, помимо атомов определяемых матричных элементов, можно пренебречь.

$$\sum_{i=1}^{N-1} \frac{c_i}{c_N} + 1 = \frac{1}{x_N}. \quad (1.3)$$

Подставив в выражение (1.3) найденные по градуировочным графикам значения c_i/c_N , можно найти значение x_N и далее по формуле (1.2) рассчитать искомые значения x_i .

Следует отметить, что помимо повышения прецизионности измерений аналитического сигнала, использование элемента сравнения позволяет в качестве основной характеристики градуировочных растворов использовать не концентрации определяемых элементов (c_i), а их соотношения (например, c_i/c_N). При условии химической стабильности растворов и в отсутствии значимых загрязнений определяемыми элементами, на значения c_i/c_N (по сравнению с c_i) исключается влияние неопределенности как первоначального задания объема растворов, так и его постепенное уменьшение из-за испарения растворителя.

* * *

Матричный состав халькогенидных стекол традиционно определяют методами рентгеновской спектроскопии (РФА и РСМА), основными ограничениями применения которых являются потребность в идентичных анализируемым пробам ОС; сложность анализа проб, масса которых ограничена (изотопно-обогащенные стекла, световоды). Для исследования новых веществ необходимо готовить наборы ОС самостоятельно, что является задачей, трудновыполнимой с требуемой точностью, вследствие чего неопределенность результатов определения матричных компонентов в ХС данными методами составляет порядка 0.5–1 % (в редких случаях 0.2–0.3 %). Такой точности недостаточно при определении состава стекол, использующихся для изготовления световодов с одномодовым режимом распространения излучения.

Для определения примесей в исходных веществах для синтеза ХС в настоящее время используется весь арсенал аналитических методов, однако, большинство опубликованных методик включают процедуру концентрирования примесей, при котором могут теряться примеси летучих элементов, а также

вносятся дополнительные загрязнения. Методик определения примесей в халькогенидных стеклах систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te в литературе практически не встречается.

Таким образом, исходя из потребности технологии особо чистых стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te в химическом анализе, а также с учетом характеристик и достоинств метода АЭС-ИСП и отсутствия соответствующих методик анализа, данная работа направлена на разработку АЭС-ИСП методик определения в высокочистых стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te:

- макрокомпонентов с высокой точностью (с расширенной неопределенностью результатов не более 0.1 % мол. для двухкомпонентных систем и не более 0.2 % мол. для трехкомпонентной системы стекол при $P = 0.95$);
- примесей широкого круга элементов (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) – в стеклах и их прекурсорах (As, S, Se, Te) – с низкими пределами определения (10^{-4} % мас. и ниже).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ, ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Реактивы

В настоящей работе при АЭС-ИСП определении макро- и примесного состава халькогенидных стекол и их прекурсоров применяли воду, азотную и фтористоводородную кислоты. Отечественная промышленность выпускает данные кислоты квалификации особой чистоты (ос.ч.) с содержанием примесей металлов на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас. [105, 106]. Для снижения пределов обнаружения примесей при анализе чистых проб, а также улучшения точности результатов химического анализа необходимо проводить либо дополнительную очистку применяемых реактивов непосредственно перед анализом, либо использовать высокочистые реактивы импортного производства. Такие реактивы дорогостоящи, кроме того имеют непродолжительный срок хранения вследствие их постепенного загрязнения, поэтому в данной работе использовали реактивы отечественного производства, доочищенные непосредственно перед анализом методом медленной дистилляции без кипения [107–110]. Такой способ очистки реактивов позволяет получать воду и кислоты с содержанием примесей металлов менее 10^{-9} – 10^{-7} % мас.

В настоящей работе для очистки воды и азотной кислоты методом дистилляции без кипения были использованы аппараты, описанные в [110]. Для очистки фтористоводородной кислоты была использована система перегонки кислот без кипения «DST1000» (Savillex, США).

Ниже приведен перечень используемых в работе реактивов и стандартных растворов:

– кислота азотная, ос.ч. 27-5, ГОСТ 11125-84 (изм. 1), ОАО «Реактив», очищенная дистилляцией без кипения (68.4 % мас., что соответствует составу азеотропной смеси);

– кислота фтористоводородная ос.ч. 27-5, ГОСТ 10484-78, ОАО «Реактив»; очищенная дистилляцией без кипения (38.6 % мас., что соответствует составу азеотропной смеси);

– вода бидистиллированная, полученная доочисткой дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72) методом дистилляции без кипения.

Для разработки методик определения примесей использовали:

– многоэлементные стандартные растворы (МЭС) фирмы «Скат» (Новосибирск):

1. МЭС-1: Al, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Zn – 50 мкг/мл, Li – 10 мкг/мл;

2. МЭС-2: B, Bi, Co, Cu, Ga, In, Ni, Si, Ti, V – 50 мкг/мл;

3. МЭС-3: As, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te – 50 мкг/мл, Ba, Sr – 20 мкг/мл, Ag, Au, Be – 10 мкг/мл, Hg – 5 мкг/мл;

4. МЭС-4: Hf, Mo, Nb, Re, Ta, W, Zr – 50 мкг/мл;

– одноэлементные стандартные растворы фирмы «Sigma-Aldrich Co.» (США):

1. S – 1000 мг/л;

2. Ge – 1000 мг/л.

Определение примесей в реактивах проводили методом МС-ИСП¹ и АЭС-ИСП. В Таблице 2.1 приведены результаты анализа реактивов, очищенных в вышеописанных аппаратах. Для сравнения в таблице приведены литературные данные, полученные при использовании аналогичных способов очистки. Достигнутый уровень содержания примесей в очищенных воде и кислотах позволяет при анализе растворов проб стекол определять примеси распространенных элементов на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас. Относительное стандартное отклонение сходимости результатов не превышало 25 %. Очищенные воду и кислоты хранили в колбах из ПФА, оснащенных герметично навинчивающимися крышками из этого же материала.

¹ Исполнитель: м.н.с. ИХВВ РАН Отопкова П.А.

Таблица 2.1 – Содержание примесей в воде и кислотах после очистки методом дистилляции без кипения, % мас.

Примесь	Вода		Азотная кислота		Фтористоводородная кислота	
	Наши данные	Данные [107, 110–113]	Наши данные	Данные [107, 110–113]	Наши данные	Данные [107, 111–113]
Al	$2 \cdot 10^{-8}$	$(1-5) \cdot 10^{-9}$	$<2 \cdot 10^{-9}$	$<(0.4-70) \cdot 10^{-9}$	$<4 \cdot 10^{-8}$	$<(1-50) \cdot 10^{-8}$
Ag	$<1 \cdot 10^{-9}$	—	$<1 \cdot 10^{-9}$	—	$<3 \cdot 10^{-9}$	—
As	$<3 \cdot 10^{-9}$	—	$<4 \cdot 10^{-8}$	—	$<6 \cdot 10^{-8}$	—
B	$1 \cdot 10^{-8}$	—	$4 \cdot 10^{-8}$	—	$5 \cdot 10^{-8}$	—
Ba	$4 \cdot 10^{-10}$	—	$2 \cdot 10^{-9}$	—	$4 \cdot 10^{-9}$	—
Be	$<5 \cdot 10^{-11}$	$<2 \cdot 10^{-10}$	$<2 \cdot 10^{-8}$	$<2 \cdot 10^{-10}$	$<4 \cdot 10^{-8}$	$<1 \cdot 10^{-10}$
Ca	$<2 \cdot 10^{-9}$	$(3-8) \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$(1-2) \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$(2-7) \cdot 10^{-8}$
Cd	$4 \cdot 10^{-10}$	$<5 \cdot 10^{-10}$	$<1 \cdot 10^{-9}$	$<(1-2) \cdot 10^{-9}$	$<2 \cdot 10^{-9}$	$<5 \cdot 10^{-9}$
Co	$<6 \cdot 10^{-10}$	—	$<1 \cdot 10^{-8}$	—	$<3 \cdot 10^{-8}$	—
Cr	$<2 \cdot 10^{-9}$	$(2-3) \cdot 10^{-9}$	$<5 \cdot 10^{-9}$	$<(3-6) \cdot 10^{-9}$	$<1 \cdot 10^{-8}$	$(1-5) \cdot 10^{-8}$
Cu	$<1 \cdot 10^{-9}$	$(1-4) \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$(2-25) \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$(2-30) \cdot 10^{-9}$
Fe	$5 \cdot 10^{-9}$	$(5-30) \cdot 10^{-9}$	$<1 \cdot 10^{-8}$	$(1-3) \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$(1-5) \cdot 10^{-8}$
K	$<1 \cdot 10^{-8}$	$(0.4-9) \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$(0.4-20) \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$(1-24) \cdot 10^{-9}$
Li	$<5 \cdot 10^{-9}$	—	$<5 \cdot 10^{-9}$	—	$<1 \cdot 10^{-8}$	—
Mg	$<1 \cdot 10^{-9}$	$\leq(2-9) \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$(9-15) \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$(0.9-3) \cdot 10^{-8}$
Mn	$4 \cdot 10^{-10}$	$<1 \cdot 10^{-10}$	$<2 \cdot 10^{-9}$	$<1 \cdot 10^{-10}$	$<4 \cdot 10^{-9}$	$<1 \cdot 10^{-10}$
Na	$<2 \cdot 10^{-9}$	$<(5-6) \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$(7-10) \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$(7-10) \cdot 10^{-8}$
Ni	$<2 \cdot 10^{-8}$	$<(1-2) \cdot 10^{-9}$	$<2 \cdot 10^{-9}$	$<(1-8) \cdot 10^{-9}$	$<4 \cdot 10^{-9}$	$<(1-9) \cdot 10^{-9}$
Pb	$<1 \cdot 10^{-9}$	$<(0.8-4) \cdot 10^{-9}$	$<3 \cdot 10^{-9}$	$(0.2-4) \cdot 10^{-9}$	$<6 \cdot 10^{-9}$	$(2-6) \cdot 10^{-9}$
S	$<5 \cdot 10^{-8}$	—	$<5 \cdot 10^{-7}$	—	$<7 \cdot 10^{-7}$	—
Sb	$<1 \cdot 10^{-9}$	—	$<3 \cdot 10^{-7}$	—	$<6 \cdot 10^{-7}$	—
Si	$<1 \cdot 10^{-6}$	—	$3 \cdot 10^{-6}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$	—
Sr	$2.5 \cdot 10^{-9}$	—	$5 \cdot 10^{-9}$	—	$4 \cdot 10^{-9}$	—
Ti	$4 \cdot 10^{-9}$	—	$<2 \cdot 10^{-8}$	—	$<4 \cdot 10^{-8}$	—
V	$4 \cdot 10^{-10}$	—	$<1 \cdot 10^{-9}$	—	$<3 \cdot 10^{-9}$	—
W	$<3 \cdot 10^{-9}$	—	$<5 \cdot 10^{-8}$	—	$<6 \cdot 10^{-8}$	—
Zn	$1.5 \cdot 10^{-9}$	—	$<5 \cdot 10^{-9}$	—	$<1 \cdot 10^{-8}$	—

2.2. Химическая посуда и другие материалы

Использовали следующую лабораторную посуду:

- пробирки из полипропилена на 10 и 50 мл, оснащенные навинчивающимися крышками марки CentriStar («Corning», США);
- мерные колбы объемом 100 мл 2-го класса точности (ГОСТ 1770-74) из стекла «Пирекс»;
- пипеточные дозаторы одноканальные с регулируемым объемом дозирования в пределах 20–5000 мкл с границами относительной погрешности дозируемого объема воды при температуре (20 ± 2) °С не более ± 2 %, марки ДПОц («Термо Фишер Сайнтифик», Россия);
- сменные наконечники полипропиленовые для пипеточных дозаторов («Термо Фишер Сайнтифик», Россия);
- мерные колбы из ПФА на 25 и 50 мл с навинчивающимися крышками («Savillex», США);
- герметичные контейнеры из полипропилена для хранения чистой посуды.

Работа с высокочистыми веществами подразумевает использование специальным образом подготовленной (очищенной от потенциальных загрязнений) посуды. В связи с этим, перед использованием пластмассовую посуду выдерживали 3–5 дней в разбавленной водой азотной кислоте (в объемном соотношении $\approx 1:10$). После чего кислоту сливали, а посуду промывали и хранили в герметичных полипропиленовых контейнерах.

2.3. Оборудование

Использовали следующее лабораторное оборудование:

- систему перегонки кислот без кипения «DST1000» (Savillex, США);

- аппараты из кварцевого стекла для доочистки реактивов дистилляцией без кипения [110];
 - весы аналитические «Vibra HT 224RCE» (Shinko Denshi Co., Ltd., Япония) с диапазоном взвешивания от 0.0005 до 200 г;
 - термостат лабораторный Lab Tech ED36 (до 220 °С) (Италия);
 - микроволновую систему пробоподготовки MDS-6 с возможностью растворения проб под давлением до 3 МПа и при температуре до 200 °С в герметичных реакторах из фторопласта емкостью ≈ 70 –100 мл (Sineo, КНР);
 - атомно-эмиссионный спектрометр-полихроматор с индуктивно связанной плазмой iCAP-6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания).
- Основные параметры спектрометра представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные параметры спектрометра iCAP-6300 Duo

Положение горелки	Горизонтальное
Наблюдение плазмы	Радиальное/аксиальное
Рабочий спектральный диапазон	166.250–847.000 нм
Спектральное разрешение	0.007 нм на длине волны 200 нм
Мощность высокочастотного генератора	750–1350 Вт
Детектор регистрации спектра	Термостатируемая CID матрица
Время стабилизации спектрометра	20 мин*
Вспомогательный поток аргона	0–2 (0.5*) л/мин
Распылительный поток аргона	0–1.5 (0.7*) л/мин
Давление аргона на входе в распылитель	0.2 psi*
Плазмообразующий поток аргона	12 л/мин (фиксированное значение)
Скорость подачи раствора в пневматический распылитель	2 мл/мин*

Примечание: * – параметры, рекомендованные фирмой-производителем спектрометра.

Принцип анализа растворов методом АЭС-ИСП следующий. Анализируемый раствор подается (например, перистальтическим или ультразвуковым насосом) в распылительную систему, а образовавшийся аэрозоль потоком аргона далее транспортируется в ИСП. В индуктивно связанной плазме происходит атомизация вещества аэрозоля, ионизация атомов, возбуждение атомов и ионов. Возбужденные атомы и ионы испускают электромагнитное

излучение, которое разлагается в спектрометре регистрируется CID-детектором. По величине регистрируемого детектором сигнала судят о содержании аналита в анализируемом растворе.

Система ввода включала в себя следующие основные узлы:

- стандартный пневматический концентрический распылитель SeaSpray U-Series из боросиликатного стекла¹, рассчитанный на расход раствора пробы 2 мл/мин (для работы с растворами, не содержащими HF);
- циклонную распылительную камеру Tracey из боросиликатного стекла¹ (для работы с растворами, не содержащими HF);
- инжекторную трубку из кварцевого стекла¹ с внутренним диаметром 2 мм (для работы с растворами, не содержащими HF);
- горелку из кварцевого стекла¹;
- пневматический концентрический фторопластовый распылитель OpalMist¹ для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту;
- циклонную распылительную камеру из фторопласта¹ для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту;
- инжекторную трубку керамическую¹ для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту, диаметром 2 мм.

Для продувки спектрометра и питания ИСП использовали аргон высокой чистоты, ТУ 6-21-12-94.

Управление спектрометром и обработку аналитических данных осуществляли с помощью программы iTEVA, установленной на персональный компьютер. В эту программу включена база данных спектральных линий большинства элементов периодической системы.

¹ Фирма-производитель «Glass Expansion», Австралия.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА АЭС-ИСП МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАТРИЧНОГО СОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМ

As-Se, As-S, Ge-Se-Te

3.1. Разработка АЭС-ИСП методик определения матричных элементов стекол систем As-Se, As-S

Для достижения высокой точности (0.1–0.2 % мол.) результатов определения макрокомпонентов халькогенидных стекол методом АЭС-ИСП, по сравнению с традиционной для этого метода точностью (1–2 % мол. (мас.))¹ необходимо было решить такие задачи, как высокоточное приготовление образцов сравнения и выбор условий анализа, обеспечивающих высокую прецизионность измерений и вид градуировочных функций.

3.1.1. Приготовление первичных градуировочных растворов и растворов проб стекол систем As-Se, As-S

Для градуировки АЭС-ИСП спектрометров обычно используют коммерческие одно- и многоэлементные стандартные образцы (например, таких производителей, как «Скат», «Merck», «Inorganic Ventures» «High-purity Standards» и др.) с доверительными границами относительной погрешности аттестованных значений концентрации элементов $\pm (1-2) \% (P = 0.95)$. Такой точности явно недостаточно для определения концентраций элементов с неопределенностью результатов на уровне 0.1–0.2 % ат., поэтому важной задачей является разработка ОС в виде растворов с более точным заданием концентраций интересующих элементов.

¹ Указана расширенная неопределенность результатов ($P = 0.95$) при определении макрокомпонентов с содержанием 40-60 % мол. (мас.).

При работе с градуировочными функциями, связывающими относительные интенсивности матричных элементов с их относительными концентрациями, очевидно, основной характеристикой состава первичных градуировочных растворов (ПГР) является набор относительных концентраций матричных элементов. Относительные концентрации матричных элементов, в целом, при прочих равных условиях характеризуются более высокой точностью задания и временной стабильностью, чем, например, массовые или молярные концентрации, зависящие от объема раствора, от точности разбавления при приготовлении рабочих растворов.

В качестве исходных веществ для приготовления первичных градуировочных растворов использовали имеющиеся в продаже серу ос.ч. 16-5, ТУ 6-09-2546-77 (ООО АО Реахим), селен ос.ч. 22-4, ГОСТ 5.1489-72 (ООО Интерхим, Россия), мышьяк ос.ч. 16-5, ТУ 113-12-112-89 (НПП ХимМетПродукт). Прекурсоры подвергали дополнительной очистке вакуумной дистилляцией (Se)¹ и вакуумной сублимацией (As и S)¹ для удаления газообразующих примесей и гетерогенных примесных включений, содержание которых не контролируется в коммерческих образцах. Получаемые таким образом препараты обычно характеризуются содержанием основного вещества не менее 99.9999 % мас. [68, 114, 115].

Для приготовления ПГР предварительно выбирали необходимые соотношения количеств (масс) соответствующих простых веществ, чтобы перекрыть интервал изменения соотношения матричных элементов анализируемых проб стекол. ПГР систем As-Se, As-S готовили совместным растворением навесок соответствующих простых веществ в неразбавленной очищенной HNO₃. Условия растворения были подобраны в рамках предварительных экспериментов в соответствии с [116] и приведены в Таблице 3.1.

¹ Исполнители: с.н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Суханов М.В.; в.н.с. ИХВВ РАН д.х.н. Снопатин Г.Е.

Таблица 3.1 – Условия совместного растворения навесок As и Se, As и S и стекол систем As-Se и As-S

Растворяемый объект	Расход HNO ₃	Условия растворения	Реактор	Примечание
Смесь навесок As и Se для приготовления ПГР	8 мл 68%-ной HNO ₃ на 1 г субстанции и	2 ч при 90±5 °С в термостате	Мерная колба на 100 мл из стекла “Пирекс”	После полного растворения объем раствора довели водой до 100 мл в мерной колбе из стекла “Пирекс”.
Навеска стекла системы As-Se		1 ч при 80±5 °С в термостате		
Смесь навесок As и S для приготовления ПГР	15 мл 68%-ной HNO ₃ на 1 г субстанции и	2 ч при 150±5 °С в аналитической микроволновой печи	Фторопластовый цилиндрический сосуд объемом ≈70 мл из стандартной комплектации аналитической микроволновой печи	
Навеска стекла системы As-S		0.5 ч при 150±5 °С в аналитической микроволновой печи		

В Таблицах 3.2, 3.3 приведены характеристики наборов приготовленных первичных градуировочных растворов, используемых в дальнейшем для определения матричного состава стекол систем As-Se, As-S в широком диапазоне составов. При оценке неопределенности отношений масс навесок учитывали расширенную неопределенность результатов взвешивания, исходя из паспортных данных весов, а также действие силы Архимеда. Подробно оценка неопределенности рассмотрена в Главе 3, п.3.2.

Таблица 3.2 – Характеристики первичных градуировочных растворов системы As-Se

Обозначение ПГР	Масса As, г*	Масса Se, г*	$\frac{c_{As}}{c_{Se}}$ **	$u\left(\frac{c_{As}}{c_{Se}}\right)$ ***
1	2	3	4	5
As _{10.1} Se _{89.9}	0.5091	4.7764	0.1123	0.00006
As _{14.5} Se _{85.5}	0.6803	4.2180	0.1700	0.00006
As _{29.6} Se _{70.4}	1.4237	3.5749	0.4197	0.00008
As _{33.0} Se _{67.0}	0.9552	2.0453	0.4922	0.00014
As _{35.0} Se _{65.0}	1.0166	1.9903	0.5383	0.00015

Продолжение Таблицы 3.2

1	2	3	4	5
As _{38.1} Se _{61.9}	1.1067	1.8969	0.6149	0.00016
As _{40.0} Se _{60.0}	1.1621	1.8383	0.6662	0.00017
As _{45.4} Se _{54.6}	2.1524	2.7272	0.8318	0.00012
As _{50.1} Se _{49.9}	1.4658	1.5394	1.0035	0.00024
As _{59.9} Se _{40.1}	3.0272	2.1339	1.4950	0.00021

Примечания: * – массы навесок As и Se для приготовления ПГР;

** – отношение молярных концентраций мышьяка и селена;

*** – стандартную неопределенность отношения концентраций оценивали согласно формуле (3.14), учитывая действие силы Архимеда по формуле (3.16) (подробно этот вопрос рассмотрен в Гл. 3, п. 3.2).

Таблица 3.3 – Характеристики первичных градуировочных растворов системы As-S

Обозначение ПГР	Масса As, г*	Масса S, г*	$\frac{c_{As}}{c_S}$ **	$u\left(\frac{c_{As}}{c_S}\right)$ ***
As _{10.0} S _{90.0}	0.3014	1.1652	0.1107	0.00009
As _{12.1} S _{87.9}	0.3846	1.2007	0.1371	0.00009
As _{15.6} S _{84.4}	0.4373	1.0105	0.1852	0.00012
As _{17.0} S _{83.0}	0.5227	1.0891	0.2054	0.00011
As _{20.0} S _{80.0}	0.5403	0.9267	0.2495	0.00013
As _{25.3} S _{74.7}	0.6033	0.7641	0.3379	0.00018
As _{30.3} S _{69.7}	0.7619	0.7505	0.4345	0.00020
As _{35.9} S _{64.1}	0.7733	0.5898	0.5612	0.00030
As _{37.6} S _{62.4}	0.8454	0.6015	0.6015	0.00031
As _{39.0} S _{61.0}	0.9286	0.6215	0.6394	0.00031
As _{42.0} S _{58.0}	1.0085	0.5966	0.7234	0.00035
As _{44.5} S _{55.5}	0.9420	0.5034	0.8009	0.00045

Примечания: * – массы навесок As и S для приготовления ПГР;

** – отношение молярных концентраций мышьяка и серы;

*** – стандартную неопределенность отношения концентраций оценивали согласно формуле (3.14), учитывая действие силы Архимеда по формуле (3.16) (подробно этот вопрос рассмотрен в Гл. 3, п. 3.2).

Следует отдельно отметить, что фторопластовые сосуды использовали многократно. После каждого использования сосуды несколько раз ополаскивали бидистиллированной водой. Путем постановки контрольного опыта было

установлено, что при многократном использовании фторопластовых сосудов загрязнения растворов примесями As и S, поступающими из материала сосудов, составляют не более $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. в растворе контрольного опыта массой 20 г. Эта величина является пренебрежимо малой по сравнению с концентрацией As и S как в ПГР, так и в исходных растворах проб стекол.

3.1.2. Исследование потерь матричных элементов при приготовлении первичных градуировочных растворов и растворов проб. Исследование устойчивости во времени образцов сравнения

При приготовлении первичных градуировочных растворов и растворов проб стекол могут происходить потери матричных элементов. Возможными причинами потерь могут выступать: образование летучих соединений, брызгоунос, потери раствора из-за негерметичности реактора и др. При проверке гипотезы о возможных потерях определяемых элементов полагали, что на результаты анализа будут влиять только такие потери, при которых возможно значимое изменение соотношения концентраций матричных элементов. Поэтому для проверки гипотезы о возможных потерях сравнивали относительные интенсивности линий As при распылении в ИСП растворов, полученных при варьировании длительности растворения соответствующих навесок стекол и смесей навесок элементарных As и Se; As и S. При проведении эксперимента варьировали длительность самой высокотемпературной стадии растворения, для которой, скорее всего, характерна наибольшая вероятность потерь матричных элементов. В Таблицах 3.4, 3.5 приведены результаты такого сравнения.

Таблица 3.4 – Пример сравнения измеренных значений относительной интенсивности линий As 189.042 нм / Se 196.090

Растворяемый объект	№ опыта	Относительная интенсивность линии As 189.042 нм			Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{\text{крит}}$ при $P=0.95$ и $df=18$
		1 ч.	2 ч.	3 ч.	$t_{1ч.,2ч.}^{**}$	$t_{1ч.,3ч.}^{***}$	
Стекло As _{45.0} Se _{55.0}	1	0.5669* (0.0004)	0.5674 (0.0004)	0.5668 (0.0004)	0.9	0.2	2.1
	2	0.5673 (0.0004)	0.5668 (0.0004)	0.5672 (0.0003)	0.9	0.2	
	3	0.5671 (0.0003)	0.5672 (0.0004)	0.567 (0.0004)	0.2	0.2	
Смесь As и Se (45.0:55.0)	1	0.5664 (0.0004)	0.5660 (0.0003)	0.5659 (0.0003)	0.8	1.0	
	2	0.5672 (0.0003)	0.5668 (0.0003)	0.5674 (0.0003)	0.9	0.5	
	3	0.5667 (0.0004)	0.5670 (0.0004)	0.5665 (0.0003)	0.5	0.4	

Примечания: * – указано среднее арифметическое значение ($N=10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего; ** – сравнение значений относительной интенсивности линии As, измеренных после растворения в течение 1ч. и 2-х ч. при максимальной температуре; *** – сравнение значений относительной интенсивности линии As, измеренных после растворения в течение 1ч. и 3-х ч. при максимальной температуре.

Таблица 3.5 – Пример сравнения измеренных значений относительной интенсивности линий As 189.042 нм / S 182.034 нм

Растворяемый объект	№ опыта	Относительная интенсивность линии As 189.042 нм			Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{\text{крит}}$ при $P=0.95$ и $df=18$
		1 ч.	2 ч.	3 ч.	$t_{1ч.,2ч.}^{**}$	$t_{1ч.,3ч.}^{***}$	
Стекло As _{30.2} S _{69.8}	1	4.688* (0.003)	4.684 (0.003)	4.685 (0.004)	0.9	0.6	2.1
	2	4.685 (0.003)	4.687 (0.003)	4.683 (0.003)	0.5	0.5	
	3	4.690 (0.003)	4.688 (0.004)	4.692 (0.003)	0.4	0.5	
Смесь As и S (30.2:69.8)	1	4.686 (0.003)	4.690 (0.004)	4.684 (0.004)	0.8	0.4	
	2	4.691 (0.004)	4.688 (0.003)	4.693 (0.003)	0.6	0.4	
	3	4.684 (0.003)	4.689 (0.003)	4.683 (0.003)	1.2	0.2	

Примечания: * – указано среднее арифметическое значение ($N=10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего; ** – сравнение значений относительной интенсивности линии As, измеренных после растворения в течение 1ч. и 2-х ч. при максимальной температуре; *** – сравнение значений относительной интенсивности линии As, измеренных после растворения в течение 1ч. и 3-х ч. при максимальной температуре.

Видно, что относительные интенсивности линий As значительно не изменяются при различной длительности растворения. Это подтверждает, что при выбранных условиях растворения значимых потерь определяемых элементов не происходит.

Устойчивость во времени приготовленных наборов ППР исследовали путем построения на их основе градуировочных зависимостей 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. Значимых различий не было зафиксировано, что подтверждает устойчивость функциональных характеристик (относительных концентраций) наборов приготовленных ОС при длительном хранении и позволяет использовать их не менее 3-х лет.

3.1.3. Выбор оптимальных условий измерения аналитического сигнала

Условия анализа выбирали, исходя из достижения наивысшей прецизионности измеряемых относительных интенсивностей аналитических линий матричных элементов. Выбирали такие параметры анализа, как аналитические линии определяемых элементов, мощность индуктивно-связанной плазмы, время интегрирования аналитического сигнала, длительность стабилизации спектрометра перед анализом, диапазон суммарной концентрации матричных элементов в распыляемых в ИСП растворах.

3.1.3.1. Выбор аналитических линий определяемых матричных элементов

Из базы данных программного обеспечения спектрометра (iTEVA) выбирали аналитические линии, которые, с одной стороны, свободны от статистически значимых спектральных наложений, а с другой – обеспечивают

высокое отношение сигнал/шум [117]. Такие аналитические линии позволяют анализировать сильно разбавленные растворы, что важно для снижения эффекта «памяти» спектрометра, минимизации влияния матричных элементов стекол на параметры ИСП, а также взаимного влияния матричных элементов друг на друга и, следовательно, снижения влияния суммарной концентрации матричных элементов на относительные интенсивности аналитических линий. Наиболее интенсивные линии, с одной стороны, обеспечивают широкий линейный динамический диапазон, в котором относительные интенсивности не зависят от суммарной концентрации, а с другой стороны, высокую прецизионность аналитических сигналов, что позволяет определять макрокомпоненты проб с несимметричным составом: чем шире этот диапазон, тем более несимметричные составы можно определять с приемлемой точностью.

В Таблице 3.6 приведены некоторые характеристики атомов As, S, Se, а также выбранных аналитических линий данных элементов.

Таблица 3.6 – Некоторые характеристики атомов As, S, Se и выбранных спектральных линий

Атом	$E_{и.}$, eV	λ , нм	$E_{в.}$, eV	Интенсивность, отн.ед.
As	9.81	189.042	6.56	150000
		193.759	6.40	120000
Se	9.75	196.090	6.32	100000
		203.985	6.32	60000
S	10.357	180.731	6.85	220000
		182.034	6.85	140000

Примечания: $E_{и.}$ – потенциал ионизации нейтрального атома;
 $E_{в.}$ – энергия возбуждения линии.

Выбранные спектральные линии свободны от статистически значимых перекрестных спектральных наложений и обеспечивают самые низкие значения относительного стандартного отклонения измеряемой интенсивности. Все

выбранные линии принадлежат нейтральным атомам и характеризуются близкими значениями энергии возбуждения.

Величина s_T интенсивностей выбранных линий находится в интервале 0.005–0.007 при концентрации каждого матричного элемента в распыляемых в ИСП растворах на уровне 5–300 мкг/мл и обычных настройках спектрометра. Для отношений интенсивностей любых двух выбранных линий As, S, Se значение s_T снижается до 0.002–0.004.

Программа iTEVA позволяет регистрировать интенсивности аналитических линий на различных пикселях. Экспериментально было установлено, что выбор различных участков измерения сигнала (2, 3, 4 пикселя) значимо не влияет на s_T как самих аналитических сигналов, так и их отношений. В связи с этим был выбран способ измерения аналитического сигнала на 2–3 пикселях, а также двухсторонний учет спектрального фона вблизи аналитических линий на расстоянии двух-трех пикселей от спектральной линии (Рисунок 3.1).

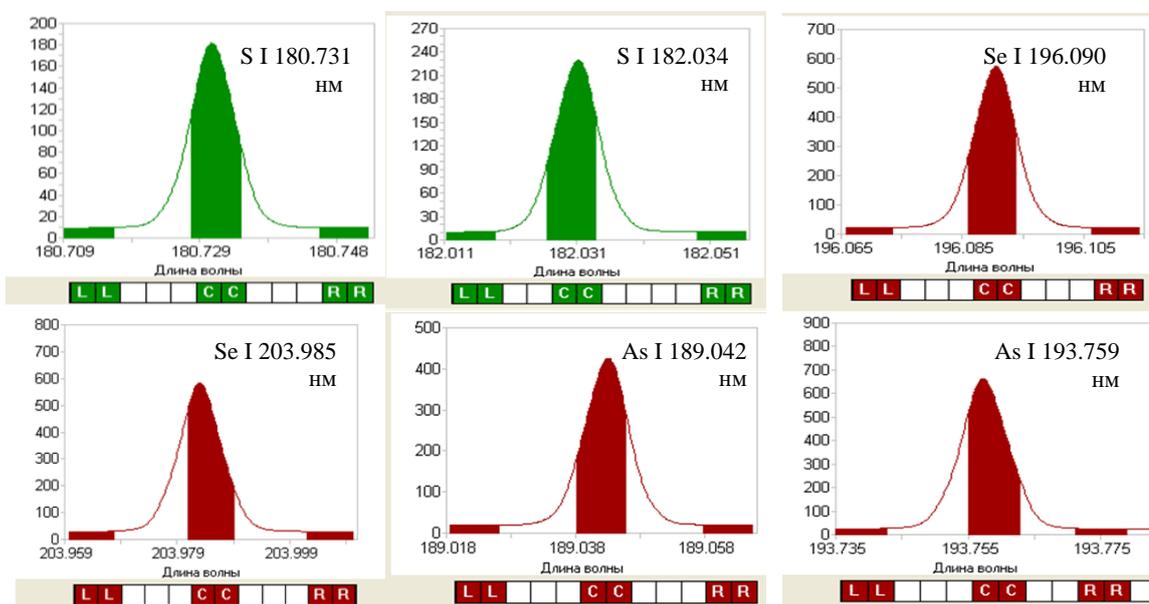


Рисунок 3.1 – Участки спектра в окрестности аналитических линий As, S, Se.

3.1.3.2. Выбор мощности индуктивно связанной плазмы

От мощности ИСП зависит эффективность ионизации и возбуждения атомов и ионов определяемых элементов, а значит, и величина коэффициентов чувствительности. Для выбора оптимального значения мощности в индуктивно связанную плазму распыляли растворы As и S; As и Se, при этом варьировали мощность плазмы. В настройках спектрометра можно выбрать следующие значения мощности: 750 Вт, 950 Вт, 1150 Вт, 1350 Вт (максимальное значение).

На Рисунке 3.2 приведена диаграмма зависимости s_r относительных интенсивностей линий от мощности ИСП.

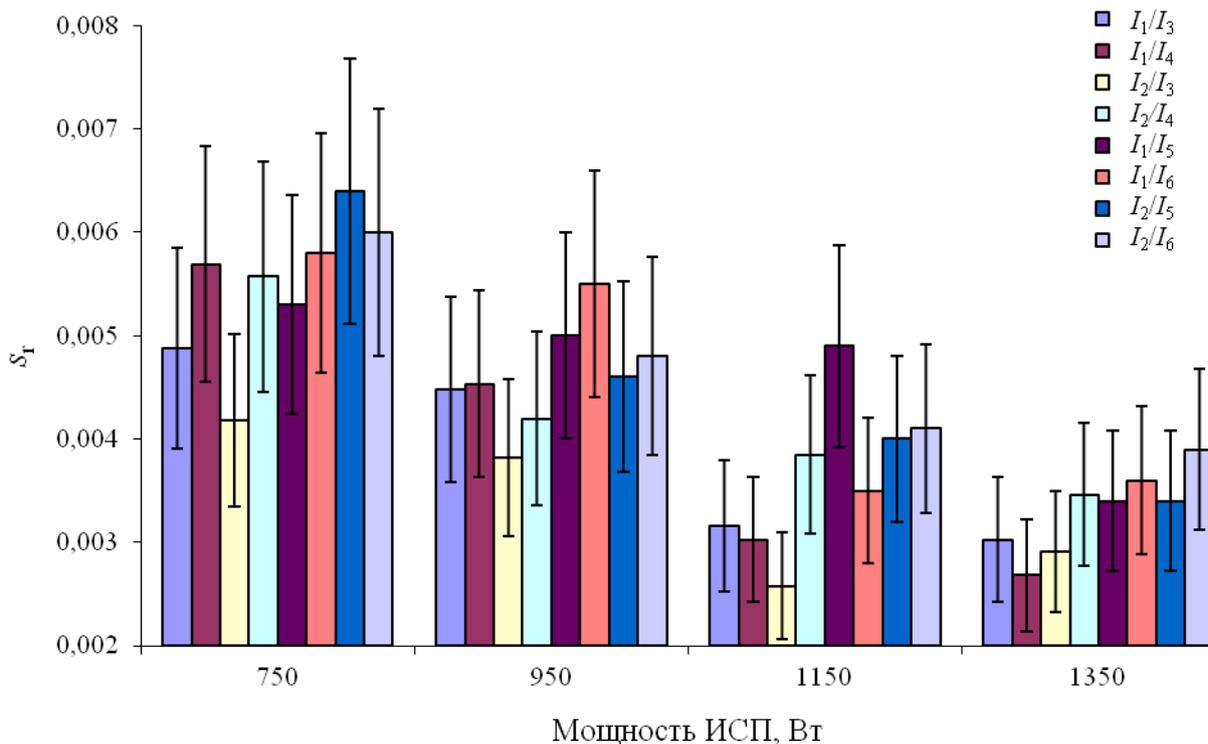


Рисунок 3.2 – Зависимость s_r относительных интенсивностей линий As от мощности ИСП: I_1 – As I 189.042 нм; I_2 – As I 193.759 нм; I_3 – Se I 196.090 нм; I_4 – Se I 203.985 нм; I_5 – S I 180.731 нм; I_6 – S I 182.034 нм; * $t_{инт.} = 10$ с; $N = 10$; $w_{As, Se, S} = 50$ мкг/мл.

Как видно из Рисунка 3.2, с увеличением мощности ИСП с 750 до 1350 Вт s_r отношений интенсивностей линий As проявляет тенденцию к снижению, поэтому в качестве рабочей выбрали мощность ИСП 1350 Вт.

3.1.3.3. Выбор времени интегрирования аналитического сигнала

При оптимизации времени интегрирования аналитического сигнала выбирали минимальное время, при котором достигается наименьшее s_r результатов, так как при увеличении длительности измерения аналитического сигнала повышается вероятность возникновения долговременного дрейфа параметров ИСП.

Для выбора оптимального времени интегрирования сигнала в индуктивно связанную плазму распыляли растворы As и S; As и Se, при этом варьировали длительности измерения сигнала в интервале 1–30 с.

На Рисунке 3.3 представлены графики зависимости s_r относительных интенсивностей линий от времени интегрирования аналитического сигнала.

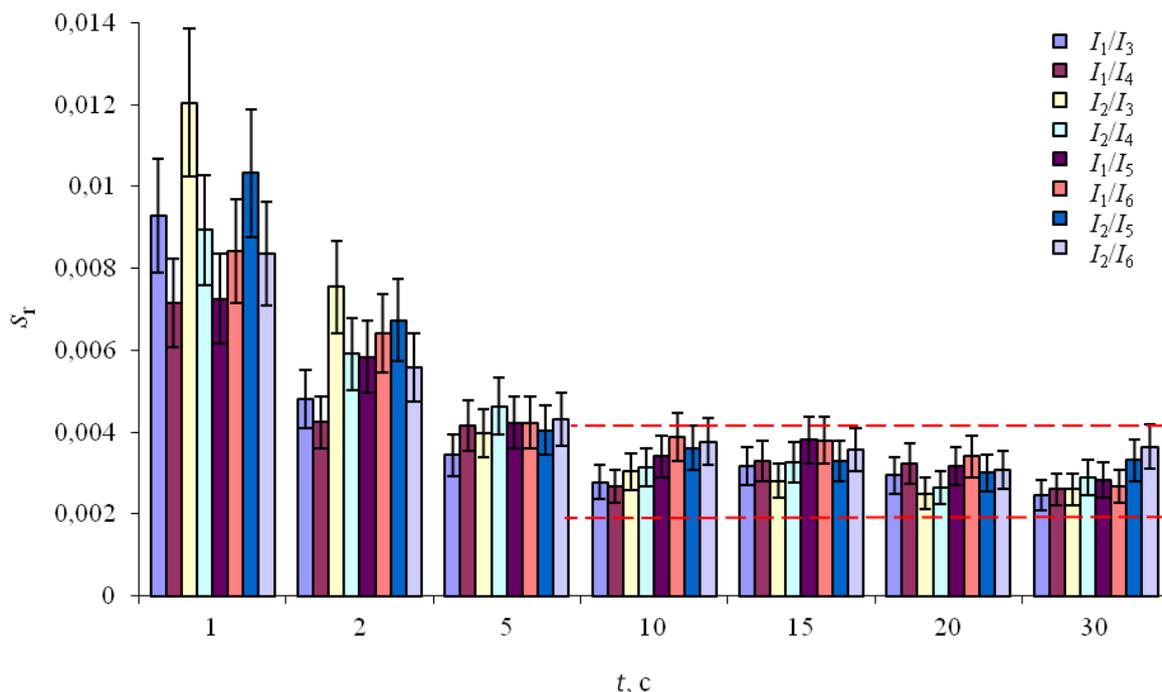


Рисунок 3.3 – Зависимость s_r относительных интенсивностей линий As от времени интегрирования сигнала: I_1 – As I 189.042 нм; I_2 – As I 193.759 нм; I_3 – Se I 196.090 нм; I_4 – Se I 203.985 нм; I_5 – S I 180.731 нм; I_6 – S I 182.034 нм; * $W = 1350$ Вт; $N = 10$; $w_{As, Se, S} = 50$ мкг/мл.

Как видно из Рисунка 3.3, при увеличении длительности измерения аналитического сигнала от 1 до 10 с значения s_r относительных интенсивностей линий As монотонно убывают. При дальнейшем увеличении времени

интегрирования до 30 с значения относительного стандартного отклонения сигнала практически не изменяются, находясь в интервале 0.002–0.004, поэтому выбранное время измерения аналитического сигнала составило 10 с. Это позволяет в течение 4–8 минут выполнять по 5–15 параллельных измерений при расходе распыляемого в ИСП раствора 8–16 мл.

3.1.3.4. Исследование долговременного дрейфа относительных интенсивностей спектральных линий

Для достижения максимальной прецизионности измерений необходимо было установить время стабилизации спектрометра с целью минимизации дрейфа. Для исследования стабильности относительных интенсивностей во времени использовали раствор, содержащий по 50 мкг/мл As, S и Se, который распыляли в ИСП и многократно регистрировали интенсивности аналитических линий в течение ≈ 100 минут (проводили по одному измерению в минуту). Спектрометр предварительно был подготовлен в соответствии с рекомендациями производителя: продувался аргоном 2 часа, температура окружающей среды как при продувке, так и при работе поддерживалась кондиционером на уровне 20 °С; скорость изменения температуры в помещении не выходила за пределы ± 1 °С/час. Из Рисунка 3.4 видно, что в начальный промежуток времени относительные интенсивности линий As существенно изменяются во времени:

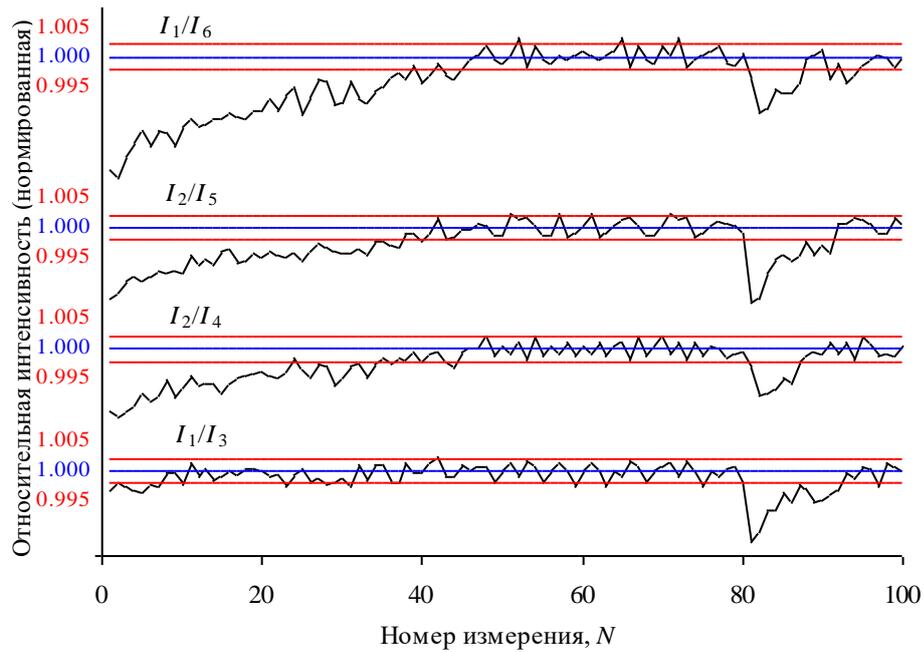


Рисунок 3.4 – Зависимость измеренных значений относительных интенсивностей линий As от времени: I_1 – As I 189.042 нм; I_2 – As I 193.759 нм; I_3 – Se I 196.090 нм; I_4 – Se I 203.985 нм; I_5 – S I 180.731 нм; I_6 – S I 182.034 нм; * $W = 1350$ Вт; $t_{\text{инт.}} = 10$ с.

Начиная с некоторого номера измерения (от 10 до 50 в зависимости от конкретных отношений спектральных линий), значения относительных интенсивностей стабилизируются и далее попадают преимущественно в коридор ± 0.5 % от средних значений. Схожая картина наблюдается и для других спектральных линий.

После 80-го измерения ИСП выключили, а затем сразу же включили и далее измерения продолжили до $N=100$. Значения относительных интенсивностей перестали подвергаться дрейфу после 90–95-го измерения, попав в прежние коридоры. Для выяснения причин дрейфа сравнили зарегистрированные спектры в начале серии (до стабилизации спектрометра) и после стабилизации спектрометра. На Рисунке 3.5 приведен пример спектра в окрестности линии As 189.042 нм, из которого видно, что наблюдаемый дрейф измеряемых интенсивностей скорее всего связан с “дрейфом шкалы длин волн” (очевидно смещение линии вдоль оси длин волн), связанный, скорее всего, с термическими

деформациями фоточувствительной CID-матрицы детектора из-за нестабильности ее температуры.

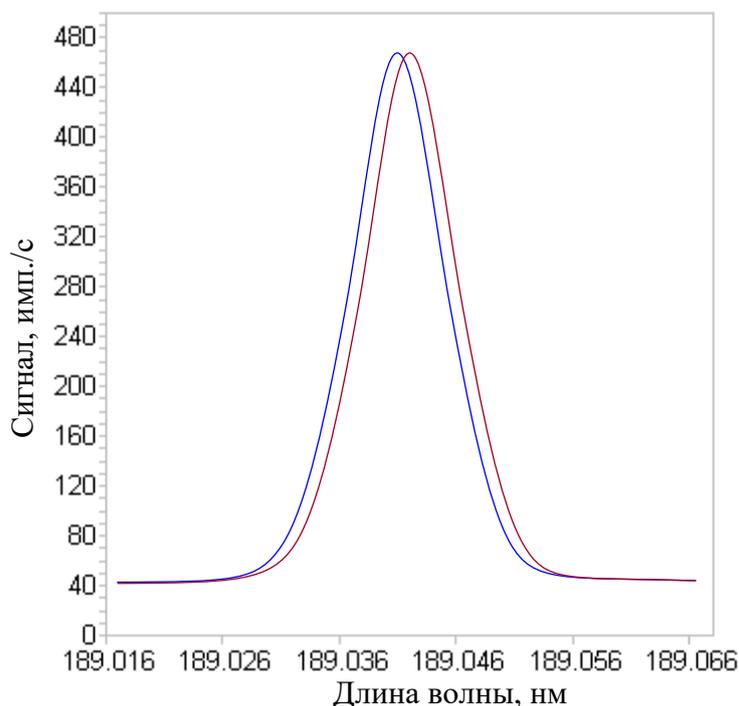


Рисунок 3.5 — Спектры в окрестности линии As 189.042 нм, зарегистрированные до стабилизации спектрометра (красная кривая) и после стабилизации (синяя кривая).

Нестабильность температуры CID-матрицы, предположительно, связана с нестабильностью температуры охлаждающей воды¹, т.к. всегда требуется некоторое время для стабилизации температуры охлаждающей воды после изменения тепловой мощности, выделяемой блоками спектрометра (в основном генератором высокочастотного тока, питающего ИСП). Поэтому дрейф аналитического сигнала наблюдается некоторое время после включения и перебоев в работе генератора.

Таким образом, было экспериментально установлено, что время, необходимое для стабилизации спектрометра с целью исключения дрейфа, составляет порядка 40 мин, что превышает рекомендуемое фирмой-производителем (20 мин).

¹ CID-матрица охлаждается Пельте-холодильником, который в свою очередь охлаждается циркулирующей водой. Температуру охлаждающей воды поддерживает на постоянном уровне рециркулятор-холодильник.

3.1.3.5. Выбор диапазона суммарной концентрации макрокомпонентов

Одна из важнейших задач при выборе параметров анализа – установление оптимального концентрационного диапазона матричных элементов в анализируемых растворах. Оптимальное разбавление распыляемых в ИСП растворов устанавливали, исходя из следующих основных требований: 1) прецизионность измеряемых относительных интенсивностей аналитических линий должна быть наивысшей; 2) желательно, чтобы зависимости между относительными интенсивностями и относительными концентрациями были линейными; 3) смещение относительных интенсивностей, связанное с возможным неполным соответствием растворов проб градуировочным растворам по суммарной массовой концентрации компонентов (w_{Σ}), должно быть статистически незначимо.

Было установлено, что при повышении концентрации As, Se и S до ~ 5 мкг/мл значения s_r относительных интенсивностей линий As снижаются до $(0.002-0.004) \pm 0.001$ и при дальнейшем увеличении w_{Σ} практически не изменяются. Таким образом, в качестве нижней границы рабочего концентрационного диапазона было принято значение суммарной концентрации 5 мкг/мл.

Для установления верхней границы оптимального концентрационного диапазона на основе модельных растворов As и S; As и Se готовили растворы с различной w_{Σ} , распыляли их в ИСП и измеряли относительные интенсивности аналитических линий матричных элементов, затем сравнивали полученные значения с помощью t -критерия Стьюдента. Примеры такого сравнения представлены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Относительные интенсивности линий As, измеренные при распылении в ИСП растворов с различной суммарной, но одинаковой относительной концентрацией As, Se и S

Модельный раствор	Используемые относительные интенсивности	Измеренные значения относительных интенсивностей при различных значениях w_{Σ}				Эмпирические значения критерия Стьюдента			Значение $t_{\text{крит.}}$ при $P=0.95$ и $df=18$
		5 мкг/мл	100 мкг/мл	250 мкг/мл	300 мкг/мл	$t_{5,100}$	$t_{5,250}$	$t_{5,300}$	
As-Se (40.0:60.0)*	I_1/I_3	0.8585** (0.0006)	0.8592 (0.0006)	0.8583 (0.0007)	0.8553 (0.0007)	0.8	0.2	3.5	2.1
	I_1/I_4	1.103 (0.0007)	1.105 (0.0008)	1.105 (0.0008)	1.100 (0.0008)	1.9	1.9	2.8	
	I_2/I_3	1.227 (0.0008)	1.228 (0.0008)	1.225 (0.0008)	1.223 (0.0009)	0.9	1.8	3.3	
	I_2/I_4	1.584 (0.0012)	1.586 (0.0010)	1.581 (0.0012)	1.579 (0.0010)	1.3	1.8	3.2	
As-S (40.0:60.0)*	I_1/I_5	2.066 (0.0016)	2.07 (0.0014)	2.069 (0.0017)	2.060 (0.0015)	1.9	1.3	2.7	
	I_1/I_6	8.632 (0.007)	8.649 (0.007)	8.621 (0.005)	8.604 (0.007)	1.7	1.3	2.8	
	I_2/I_5	17.34 (0.015)	17.36 (0.015)	17.35 (0.014)	17.29 (0.014)	0.9	0.5	2.4	
	I_2/I_6	12.70 (0.011)	12.68 (0.009)	12.72 (0.008)	12.65 (0.009)	1.4	1.5	3.5	

Примечания: * – указано мольное соотношение макрокомпонентов в модельных растворах;

** – указано среднее арифметическое значение ($N = 10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего; I_1 – As I 189.042 нм; I_2 – As I 193.759 нм; I_3 – Se I 196.090 нм; I_4 – Se I 203.985 нм; I_5 – S I 180.731 нм; I_6 – S I 182.034 нм.

Установлено, что при $w_{\Sigma} \leq 250$ мкг/мл градуировочные функции в относительных концентрациях имеют вид:

$$\frac{I_i}{I_N} = \text{const} \cdot \frac{w_i}{w_N} \quad (3.1)$$

где i – один из матричных элементов рассматриваемой системы, N – элемент сравнения.

Причем const не зависит от w_{Σ} , а значит и $\frac{I_i}{I_N}$ не зависит от w_{Σ} (Таблица 3.7).

При более высоких значениях суммарной концентрации макрокомпонентов в растворах ($w_{\Sigma} = 300$ мкг/мл) эмпирические значения t -критерия Стьюдента, рассчитанные для относительных интенсивностей, превышают табличные значения t -критерия для соответствующего числа степеней свободы [118]. Отсюда можно сделать вывод о нелинейности градуировочных функций в области $w_{\Sigma} > 250$ мкг/мл. Таким образом, оптимальный рабочий диапазон суммарной концентрации макрокомпонентов в растворах составил 5–250 мкг/мл для систем As-S и As-Se.

Зная рабочий концентрационный диапазон, можно упростить процесс установления оптимального разбавления градуировочных растворов и растворов анализируемых проб. Минимальное и максимальное значения относительных концентраций будут определяться следующими выражениями:

$$\left(\frac{w_{As}}{w_N}\right)_{\min} = \frac{5(\text{мкг/мл})}{(w_{\Sigma} - 5)(\text{мкг/мл})}, \quad \left(\frac{w_{As}}{w_N}\right)_{\max} = \frac{(w_{\Sigma} - 5)(\text{мкг/мл})}{5(\text{мкг/мл})} \quad (3.2, 3.3)$$

С учетом того, что $w_{\Sigma} = 250$ мкг/мл, в координатах $(w_{\Sigma}, w_{As}/w_N)$ линии, заданные уравнениями (3.2, 3.3) будут ограничивать область D (заштрихована на

Рисунке 3.6) значений аргументов градуировочной функции $\frac{I_{As}}{I_N} = F\left(\frac{w_{As}}{w_N}, w_{\Sigma}\right)$,

при которых она будет иметь вид (3.1), а значения s_r относительных интенсивностей не будут превышать 0.002–0.004.

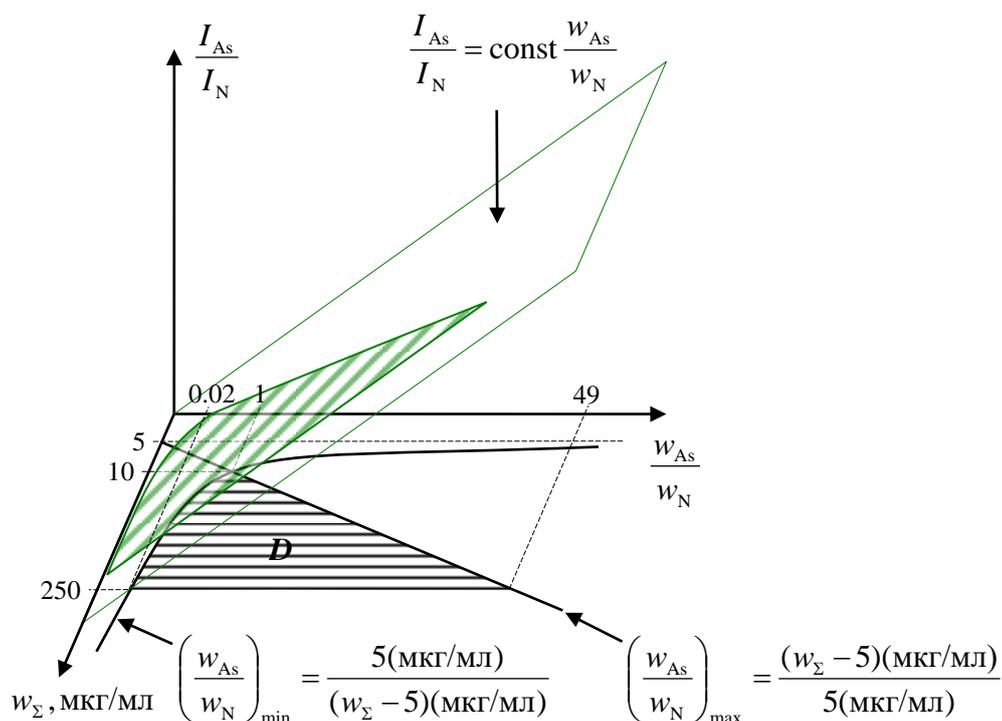


Рисунок 3.6 – Иллюстрация вида градуировочных функций (N – обозначает элемент сравнения – Se или S).

Полагая $w_{\Sigma} = 250$ МКГ/мл в группу уравнений (3.2, 3.3) и выражая относительные массовые концентрации через массовую долю y мышьяка:

$$\frac{y_{\min}}{1 - y_{\min}} = \frac{5(\text{МКГ/МЛ})}{(250 - 5)(\text{МКГ/МЛ})}, \quad \frac{y_{\max}}{1 - y_{\max}} = \frac{(250 - 5)(\text{МКГ/МЛ})}{5(\text{МКГ/МЛ})} \quad (3.4, 3.5)$$

можно найти минимальную $y_{\min} = 0.02$ и максимальную $y_{\max} = 0.98$ массовую долю мышьяка в анализируемых стеклах или смесях индивидуальных компонентов, которую можно установить в результате АЭС-ИСП анализа с высокой точностью. Вне этого интервала составов прецизионность измерения интенсивностей линий, а поэтому и результатов анализа снижается.

С помощью выражений (3.4, 3.5) на практике удобно определять необходимое для АЭС-ИСП анализа разбавление анализируемых градуировочных растворов и растворов проб. При этом следует отметить, что в области D аргументов градуировочной функции относительные интенсивности не зависят от w_{Σ} , поэтому разбавление растворов проб и градуировочных растворов может значительно различаться, не влияя на точность результатов анализа.

3.1.3.6. Выбранные условия АЭС-ИСП измерений

Таким образом, были оптимизированы такие параметры анализа, как мощность индуктивно связанной плазмы, длительность накопления аналитического сигнала, время стабилизации спектрометра, суммарная концентрация макрокомпонентов в анализируемых растворах. Оптимальные условия определения матричных элементов стекол систем As-Se, As-S методом АЭС-ИСП приведены в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Выбранные условия определения матричных элементов стекол систем As-Se, As-S методом АЭС-ИСП

Параметр	Значение
Время интегрирования сигнала	10 с
Время стабилизации спектрометра (с момента поджига плазмы до начала анализа)	40 мин
Вспомогательный поток аргона	0.5* л/мин
Давление аргона на входе в распылитель	0.2* psi
Плазмообразующий поток аргона	12 л/мин (фиксированный параметр)
Мощность плазмы	1.35 кВт
Скорость подачи раствора в пневматический распылитель	2* мл/мин
Обзор плазмы	Радиальный*
Суммарная концентрация As и S, As и Se в растворах	5–250 мкг/мл

Примечание: * – параметры, рекомендованные производителем оборудования и выбранные в качестве рабочих.

3.1.3.7. Примеры и характеристики градуировочных функций

На Рисунках 3.7, 3.8 представлены градуировочные зависимости, построенные в логарифмическом масштабе с использованием градуировочных растворов, приготовленных из ПГР, характеристики которых приведены в

Таблицах 3.2, 3.3. Логарифмическое преобразование выбрано для того, чтобы подгонку параметров линейных регрессионных функций проводить методом невзвешенных наименьших квадратов, т.к. во всем выбранном рабочем концентрационном диапазоне практически постоянно относительное стандартное отклонение относительных интенсивностей, составляющее 0.003 ± 0.001 .

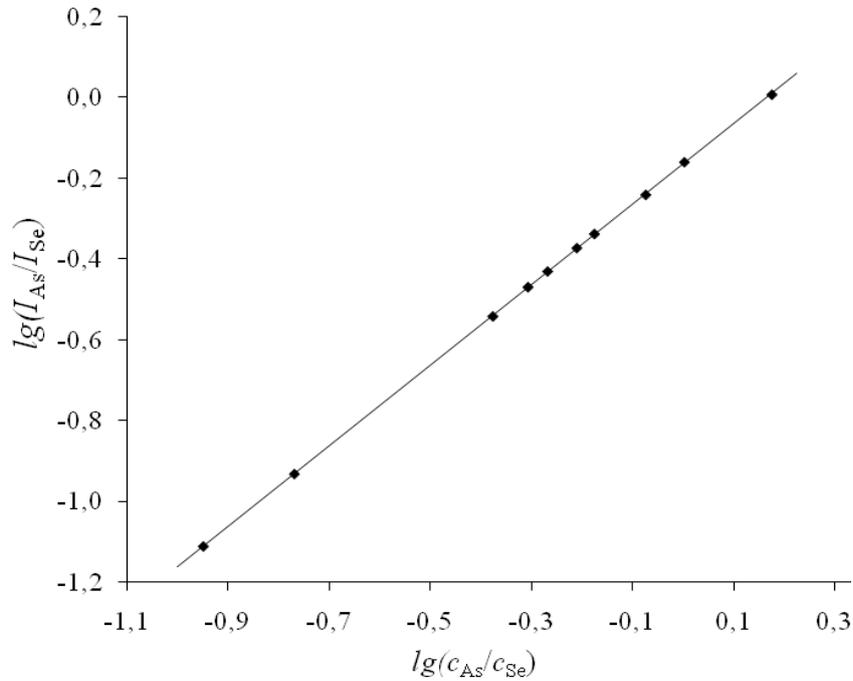


Рисунок 3.7 – Градуировочная зависимость вида $lg\left(\frac{I_{As}}{I_{Se}}\right) = const + lg\left(\frac{c_{As}}{c_{Se}}\right)$ ($w_{\Sigma} = 250$ мкг/мл).

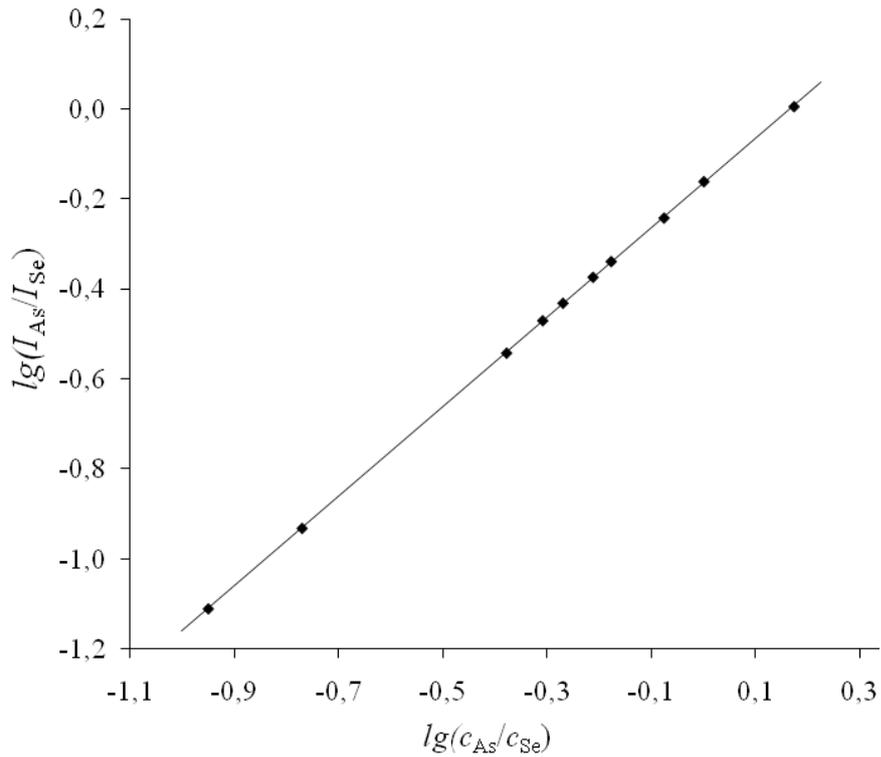


Рисунок 3.8 – Градуировочная зависимость вида $\lg\left(\frac{I_{As}}{I_S}\right) = \text{const} + \lg\left(\frac{c_{As}}{c_S}\right)$ ($w_{\Sigma} = 250$ мкг/мл).

На графиках доверительные интервалы значений координат меньше размера точек.

Расчет констант a и b в регрессионных уравнениях выполнили с помощью метода невзвешенных наименьших квадратов [119]. Коэффициент корреляции градуировочных зависимостей составил $R = 0.99994\text{--}0.99996$.

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

$$\lg\left(\frac{c_i}{c_N}\right) = \lg a + \lg\left(\frac{I_i}{I_N}\right). \quad (3.6)$$

Переход от логарифмов к алгебраическим выражениям осуществляли по формуле:

$$\frac{c_i}{c_N} = 10^{\lg\left(\frac{c_i}{c_N}\right)}. \quad (3.7)$$

Мольные доли макрокомпонентов стекол находили по формулам:

$$x_{As} = \frac{c_{As}/c_N}{1 + c_{As}/c_N}; x_N = 1 - x_{As} = \frac{1}{1 + c_{As}/c_N}. \quad (3.8, 3.9)$$

Неопределенность результатов анализа обсуждается в Главе 3, п.3.

3.1.3.8. Подтверждение правильности результатов

Проверку правильности результатов осуществляли сопоставлением результатов, полученных методом АЭС-ИСП, с результатами, полученными независимыми методами: рентгенофлуоресцентным¹ [18], гравиметрическим¹ [19] и титриметрическим² [1]. В Таблицах 3.9, 3.10 приведено сопоставление результатов определения макросостава стекол систем As-Se и As-S методами АЭС-ИСП (по разработанной методике), РФА и гравиметрии (ГМ).

Таблица 3.9 – Сопоставление результатов анализа (указана мольная доля Se, % мол.) 5-ти 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 $P=0.95$ и $df=6$
				$t_{\text{ГМ, АЭС}}$	$t_{\text{РФА, АЭС}}$	
As ₅₀ Se ₅₀	50.00 (0.04)*	50.2 (0.13)	50.05 (0.04)	0.4	1.8	2.5
As ₄₂ Se ₅₈	57.93 (0.06)	58.0 (0.11)	58.0 (0.05)	0.8	0.0	
As ₃₈ Se ₆₂	61.97 (0.04)	61.9 (0.10)	61.9 (0.05)	0.8	0.0	
As ₂₁ Se ₇₉	78.96 (0.03)	79.1 (0.08)	78.98 (0.07)	0.3	2.0	
As ₁₅ Se ₈₅	84.97 (0.03)	85.1 (0.07)	85.05 (0.07)	1.3	0.3	

Примечания: * – в скобках указано стандартное отклонение среднего; N - число параллельных определений.

¹ Исполнитель: н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Курганова А.Е.

² Исполнитель: в.н.с. ИХВВ РАН д.х.н. Снопатин Г.Е.

Таблица 3.10 – 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		$t_{\text{крит.}}$ при $P=0.95$ и $df=6$
				$t_{\text{ТМ, АЭС}}$	$t_{\text{РФА, АЭС}}$	
As ₃₅ S ₆₅	35.00 (0.06)*	35.2 (0.15)	35.05 (0.07)	1.4	1.1	2.5
As ₃₇ S ₆₃	37.03 (0.04)	37.2 (0.13)	37.04 (0.06)	0.2	1.4	
As ₃₈ S ₆₂	37.97 (0.05)	37.9 (0.10)	38.00 (0.06)	0.9	1.3	
As ₃₉ S ₆₁	39.03 (0.04)	39.1 (0.10)	39.02 (0.05)	0.3	0.9	
As ₄₀ S ₆₀	40.02 (0.03)	40.1 (0.08)	40.03 (0.04)	0.4	1.0	
As ₄₁ S ₅₉	40.98 (0.04)	41.0 (0.07)	40.97 (0.06)	0.2	0.8	
As ₄₂ S ₅₈	42.00 (0.03)	42.0 (0.08)	41.99 (0.05)	0.2	0.2	

Примечания: * – в скобках указано стандартное отклонение среднего; N - число параллельных определений.

Как видно из таблиц, результаты АЭС-ИСП определения макросостава стекол систем As-S, As-Se сопоставимы с результатами, полученными методами РФА, титриметрии и гравиметрии (эмпирические значения t -критерия Стьюдента не превышают справочные [118]), на основании чего можно сделать вывод о правильности полученных методом АЭС-ИСП результатов.

3.2. Разработка АЭС-ИСП методик определения матричных элементов стекол системы Ge-Se-Te

Для достижения высокой точности результатов определения матричных элементов стекол системы Ge-Se-Te методом АЭС-ИСП необходимо было решить такие задачи, как приготовление образцов сравнения с точно заданным составом и оптимизация условий анализа с целью обеспечения максимальной прецизионности измерений.

3.2.1. Приготовление первичных градуировочных растворов и растворов проб стекол системы Ge-Se-Te

Поскольку коммерческие стандартные растворы по точности задания содержаний элементов не отвечают цели данной работы (определение матричных элементов ХС с высокой точностью), важным этапом разработки АЭС-ИСП методики высокоточного определения макросостава стекол системы Ge-Se-Te было приготовление ОС с заданными метрологическими характеристиками.

В качестве исходных веществ для приготовления первичных градуировочных растворов и модельных образцов стекол использовали германий марки 6N, ГОСТ 16153-80 (АО Германий, Россия); селен ос.ч. 22-4, ГОСТ 5.1489-72 (ООО Интерхим, Россия) и теллур 5N, ГОСТ 17434-72 (Optoelectronic Materials Co., Ltd., Китай). Халькогены подвергали дополнительной очистке вакуумной дистилляцией¹ для удаления газообразующих примесей и гетерогенных примесных включений, содержание которых не контролируется в коммерческих образцах. Гранулы германия перед загрузкой в реактор прокаливали при температуре 700 °С в вакууме для удаления примеси монооксида германия².

Серию из 15 первичных градуировочных растворов готовили медленным растворением навесок германия, селена и теллура в смеси азотной и фтористоводородной кислот, взятых в объемном соотношении 3:1. Скорость растворения регулировали температурой, не превышающей 80 °С. Исходя из литературных данных, образование летучих соединений германия, селена и теллура маловероятно [116]. Массы навесок перечисленных простых веществ рассчитывали так, чтобы мольная доля германия находилась в интервале 10–35 %, мольная доля селена и теллура – в интервале 20–50% от суммарного количества германия, селена и теллура. Указанные интервалы соответствуют составам стекол, перспективных для создания на их основе волоконно-оптических

¹ Исполнитель: с.н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Суханов М.В.

² Исполнитель: с.н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Вельмузов А.П.

устройств. Процесс растворения проводили поэтапно во избежание разбрызгивания растворов и уноса брызг с потоком газообразных продуктов реакции. Для полного растворения 1 г смеси германия, селена и теллура (независимо от соотношения их количеств) использовали 8 мл смеси кислот. В отмеренную смесь кислот сначала вносили навески германия и селена, а затем, после полного растворения и двукратного разбавления водой – навеску теллура. Пробы стекол, подлежащих химическому анализу, растворяли в аналогичной смеси кислот. Таким образом готовили первичные растворы проб. При проведении исследований по определению матричных элементов стекол в ИСП вводили рабочие градуировочные растворы и растворы проб, приготовленные разбавлением водой соответствующих первичных растворов.

В Таблице 3.11 приведены характеристики набора приготовленных П. При оценке неопределенности отношений масс навесок учитывали расширенную неопределенность результатов взвешивания, исходя из паспортных данных весов, а также действия силы Архимеда. Подробно оценка неопределенности рассмотрена в Главе 3, п.3.2. Стандартная неопределенность относительной молярной концентрации селена и теллура находится в интервале 0.00023–0.005.

Таблица 3.11 – Характеристики первичных градуировочных растворов для анализа стекол системы Ge-Se-Te

Обозначение ПГР	$m_{\text{Ge}}, \text{г}^*$	$m_{\text{Se}}, \text{г}^*$	$m_{\text{Te}}, \text{г}^*$	$\frac{c_{\text{Se}}}{c_{\text{Ge}}}$ **	$\frac{c_{\text{Te}}}{c_{\text{Ge}}}$ **	$u\left(\frac{c_{\text{Se}}}{c_{\text{Ge}}}\right)$ ***	$u\left(\frac{c_{\text{Te}}}{c_{\text{Ge}}}\right)$ ***
1	2	3	4	5	6	7	8
Ge _{10.0} Se _{45.0} Te _{45.0}	0.2169	1.0612	1.7150	4.5000	4.5000	0.00529	0.00523
Ge _{11.0} Se _{42.0} Te _{47.0}	0.2370	0.9839	1.7793	3.8182	4.2727	0.00414	0.00455
Ge _{13.1} Se _{41.0} Te _{45.9}	0.2847	0.9686	1.7523	3.1298	3.5038	0.00286	0.00312
Ge _{15.0} Se _{43.0} Te _{42.0}	0.3275	1.0205	1.6109	2.8667	2.8000	0.00230	0.00218
Ge _{17.0} Se _{38.0} Te _{45.0}	0.4429	1.0762	2.0596	2.2353	2.6471	0.00136	0.00153
Ge _{20.0} Se _{30.5} Te _{49.5}	0.5269	0.8735	2.2909	1.5250	2.4750	0.00085	0.00121

Продолжение Таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6	7	8
Ge _{21.0} Se _{50.0} Te _{29.0}	0.5012	1.2974	1.2161	2.3810	1.3810	0.00127	0.00074
Ge _{22.0} Se _{43.0} Te _{35.0}	0.5072	1.0777	1.4176	1.9545	1.5909	0.00106	0.00083
Ge _{25.0} Se _{37.0} Te _{38.0}	0.5676	0.9132	1.5156	1.4800	1.5200	0.00077	0.00071
Ge _{25.7} Se _{45.6} Te _{28.7}	0.6136	1.1814	1.2042	1.7709	1.1170	0.00081	0.00051
Ge _{30.0} Se _{31.0} Te _{39.0}	0.6804	0.7644	1.5541	1.0333	1.3000	0.00051	0.00052
Ge _{31.0} Se _{19.0} Te _{50.0}	0.6649	0.4430	1.8841	0.6129	1.6129	0.00042	0.00064
Ge _{32.2} Se _{20.3} Te _{47.5}	0.7014	0.4807	1.8177	0.6304	1.4752	0.00040	0.00056
Ge _{33.0} Se _{42.0} Te _{25.0}	0.8079	1.1178	1.0752	1.2727	0.7576	0.00049	0.00029
Ge _{35.0} Se _{45.0} Te _{20.0}	0.8874	1.2403	0.8909	1.2857	0.5714	0.00045	0.00023

Примечания: * – массы навесок Ge, Se и Te для приготовления первичных градуировочных растворов; ** – отношение молярных концентраций Ge, Se и Te; *** – стандартную неопределенность отношения концентраций оценивали согласно формуле (3.14), учитывая действие силы Архимеда по формуле (3.16) (подробно этот вопрос рассмотрен в Гл. 3, п. 3.2).

3.2.2. Исследование потерь матричных элементов при приготовлении первичных градуировочных растворов и растворов проб. Исследование устойчивости во времени образцов сравнения

При переводе в раствор проб стекол, а также навесок Ge, Se и Te в процессе приготовления ПГР, вероятно возникновение потерь матричных элементов. При экспериментальной проверке данной гипотезы полагали, что на результаты анализа будут влиять только такие потери элементов, которые приводят к изменению соотношения их концентраций. Для этого готовили серию растворов проб одного и того же образца стекла и серию растворов модельных смесей германия, селена и теллура. При проведении эксперимента варьировали длительность самой высокотемпературной стадии растворения, для которой, характерны наибольшие потери матричных элементов. Изменение соотношения молярных концентраций германия, селена и теллура устанавливали по изменению соотношения интенсивностей их эмиссионных спектральных линий. В Таблицах. 3.12, 3.13 приведены результаты эксперимента.

Таблица 3.12 – Сравнение значений относительных интенсивностей линий Te (214.281 нм) / Ge (265.118 нм)

Растворяемый объект	№ опыта	Относительная интенсивность линий Te (214.281нм)/Ge (265.118 нм)			Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{\text{крит}}$ при $P=0.95$ и $df=18$
		1 ч.	2 ч.	3 ч.	$t_{1ч.,2ч.}^{**}$	$t_{1ч.,3ч.}^{***}$	
Стекло Ge _{20.0} Se _{25.0} Te _{55.0}	1	1.2058* (0.0012)	1.2065 (0.001)	1.2063 (0.0011)	0.5	0.3	2.1
	2	1.2064 (0.0011)	1.2072 (0.0009)	1.2075 (0.0014)	0.6	0.7	
	3	1.2074 (0.001)	1.2068 (0.0012)	1.2071 (0.001)	0.4	0.2	
Смесь Ge, Se и Te (20.0:25.0:55.0)	1	1.2075 (0.0009)	1.2064 (0.0011)	1.2070 (0.0012)	0.8	0.3	
	2	1.2063 (0.001)	1.2058 (0.0009)	1.2057 (0.001)	0.4	0.4	
	3	1.2072 (0.0012)	0.2075 (0.001)	1.2058 (0.0009)	0.2	0.9	

Примечания: * – указано среднее арифметическое значение ($N=10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего;
 ** – сравнение значений относительной интенсивности линий Te (214.281 нм) / Ge (265.118 нм), измеренных после растворения в течение 1ч. и 2-х ч. при максимальной температуре; *** – сравнение значений относительной интенсивности линий Te (214.281 нм) / Ge (265.118 нм), измеренных после растворения в течение 1ч. и 3-х ч. при максимальной температуре.

Таблица 3.13 – Сравнение значений относительных интенсивностей линий Se (196.090 нм) / Ge (265.118 нм)

Растворяемый объект	№ опыта	Относительная интенсивность линий Se (196.281нм)/Ge (265.118 нм)			Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{\text{крит}}$ При $P=0.95$ и $df=18$
		1 ч.	2 ч.	3 ч.	$t_{1\text{ч.},2\text{ч.}}$ **	$t_{1\text{ч.},3\text{ч.}}$ ***	
Стекло Ge _{20.0} Se _{25.0} Te _{55.0}	1	0.2186* (0.0002)	0.2187 (0.0002)	0.2190 (0.0002)	0.4	1.1	2.1
	2	0.2190 (0.0003)	0.2188 (0.0002)	0.2189 (0.0002)	0.5	0.3	
	3	0.2188 (0.0002)	0.2187 (0.0002)	0.2186 (0.0002)	0.3	0.7	
Смесь Ge, Se и Te (20.0:25.0:55.0)	1	0.2189 (0.0002)	0.2191 (0.0003)	0.2187 (0.0002)	0.5	0.7	
	2	0.2190 (0.0003)	0.2187 (0.0002)	0.2189 (0.0002)	0.8	0.3	
	3	0.2187 (0.0002)	0.2189 (0.0002)	0.2190 (0.0003)	0.7	0.8	

Примечания: * – указано среднее арифметическое значение ($N=10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего;
 ** – сравнение значений относительной интенсивности линий Se (196.281нм) / Ge (265.118 нм), измеренных после растворения в течение 1ч. и 2-х ч. при максимальной температуре; *** – сравнение значений относительной интенсивности линий Se (196.281нм) / Ge (265.118 нм), измеренных после растворения в течение 1ч. и 3-х ч. при максимальной температуре.

Видно, что относительные интенсивности линий Se и Te значимо не зависят от длительности растворения. Это указывает на то, что при выбранных условиях растворения значимых потерь определяемых элементов, при которых возможно статистически значимое изменение соотношения их концентраций, не происходит.

Устойчивость во времени приготовленных ОС изучали путем построения на их основе градуировочных зависимостей через определенные промежутки времени (1, 2 и 3 года) и анализа одних и тех же образцов стекол с помощью данных градуировочных функций. Результаты анализа сравнивали попарно по t -критерию Стьюдента. Значимых различий установлено не было, поэтому был сделан вывод об устойчивости функциональных характеристик (относительных концентраций) приготовленных ПГР при длительном хранении.

3.2.3. Выбор оптимальных условий измерения аналитического сигнала

Главным критерием при оптимизации параметров анализа служило достижение наивысшей прецизионности измеряемых относительных интенсивностей спектральных линий. Выбирали такие условия анализа, как мощность ИСП, длительность измерения аналитического сигнала, время стабилизации спектрометра перед анализом, аналитические линии определяемых элементов, диапазон суммарной концентрации матричных элементов в распыляемых в ИСП растворах.

3.2.3.1. Выбор аналитических линий определяемых матричных элементов

Из базы данных программного обеспечения спектрометра (iTEVA) в качестве аналитических выбирали наиболее чувствительные спектральные линии

Ge, Se и Te, свободные от статистически значимых перекрестных спектральных наложений. В Таблице 3.14 приведены некоторые характеристики атомов Ge, Se и Te, а также выбранных спектральных линий этих элементов. Данные линии принадлежат нейтральным атомам, обеспечивают самые низкие значения относительного стандартного отклонения измеряемой интенсивности при минимальной концентрации Ge, Se и Te в распыляемых в ИСП растворах.

Таблица 3.14 – Некоторые характеристики атомов Se, Ge и Te и выбранных спектральных линий

Атом	$E_{и.}$, eV	λ , нм	$E_{в.}$, eV	Интенсивность, отн.ед.
Se	9.75	196.090	6.32	100000
		203.985	6.32	60000
Ge	7.88	265.118	4.83	300000
		265.158	4.65	60000
Te	9.01	214.281	5.63	100000
		238.578	5.71	40000

Примечания: $E_{и.}$ – энергия ионизации нейтрального атома; $E_{в.}$ – энергия возбуждения линии.

В программе iTEVA был выбран способ регистрации аналитического сигнала на 2–3 пикселях, а также двухсторонний учет спектрального фона вблизи аналитических линий на расстоянии двух-трех пикселей от линии (Рисунок 3.9).

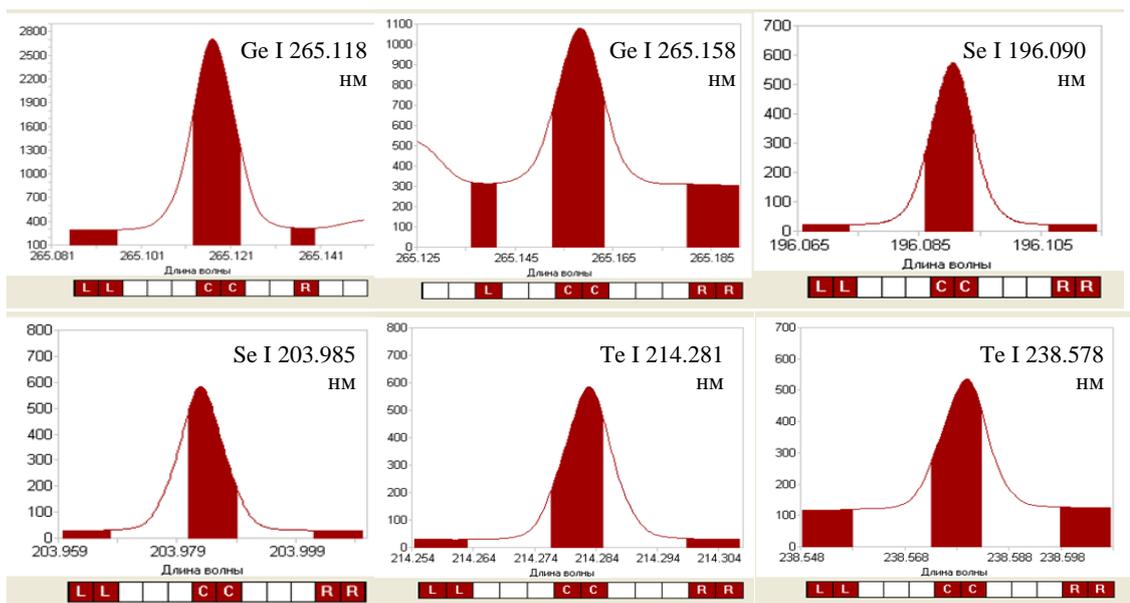


Рисунок 3.9 – Участки спектра в окрестности аналитических линий Ge, Se и Te.

3.2.3.2. Выбор мощности индуктивно связанной плазмы

Для выбора оптимального значения мощности в индуктивно связанную плазму распыляли растворы Ge, Se и Te, при этом варьировали мощность плазмы. На Рисунке 3.10 приведена диаграмма зависимости s_r относительных интенсивностей линий от мощности ИСП.

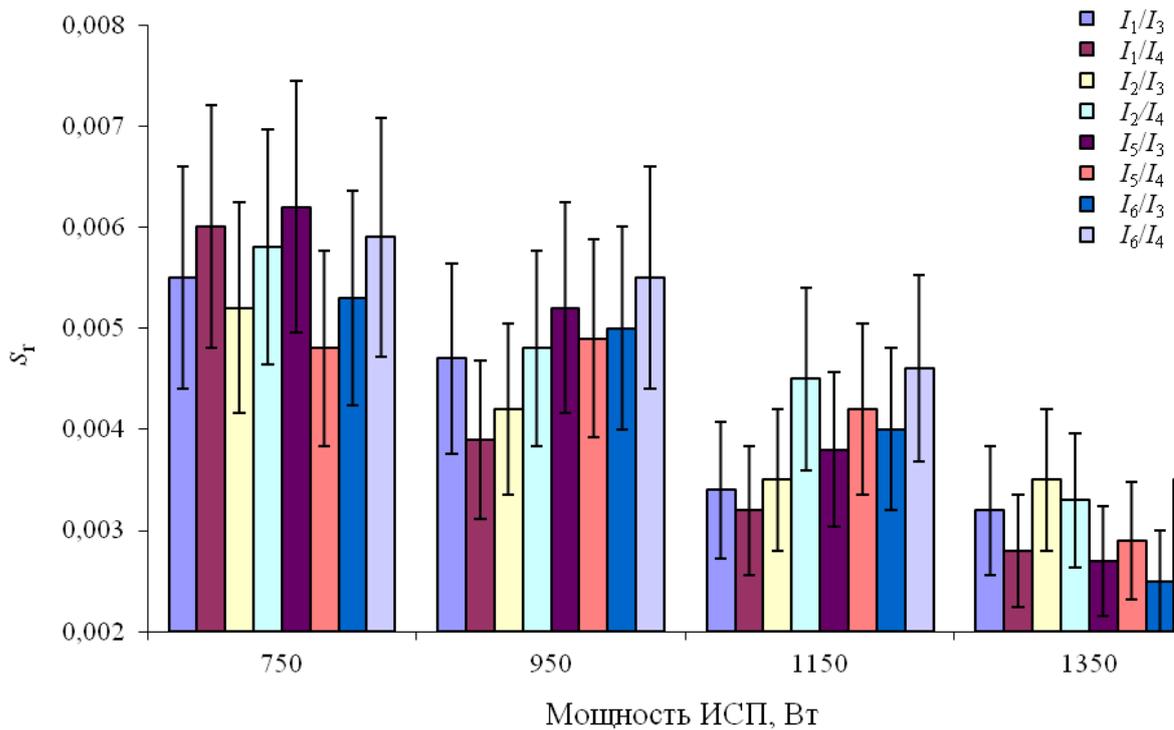


Рисунок 3.10 – Зависимость s_r относительных интенсивностей линий Ge от мощности ИСП: I_1 – Se I 196.090 нм; I_2 – Se I 203.985 нм; I_3 – Ge I 265.118 нм; I_4 – Ge I 265.158 нм; I_5 – Te I 214.281 нм; I_6 – Te I 238.578 нм; $t_{\text{инт.}}$ = 10 с; N = 10; $w_{\text{Ge, Se, Te}}$ = 50 мкг/мл.

Как видно из Рисунка 3.10, с увеличением мощности ИСП с 750 до 1350 Вт s_r относительных интенсивностей линий Ge проявляет тенденцию к снижению, поэтому в качестве рабочей выбрали мощность ИСП 1350 Вт.

3.2.3.3. Выбор времени интегрирования аналитического сигнала

Для выбора оптимального значения длительности измерения сигнала в индуктивно связанную плазму распыляли растворы Ge, Se и Te, при этом варьировали время интегрирования сигнала в интервале 1–30 с.

На Рисунке 3.11 представлен график зависимости s_r относительных интенсивностей линий от времени интегрирования аналитического сигнала.

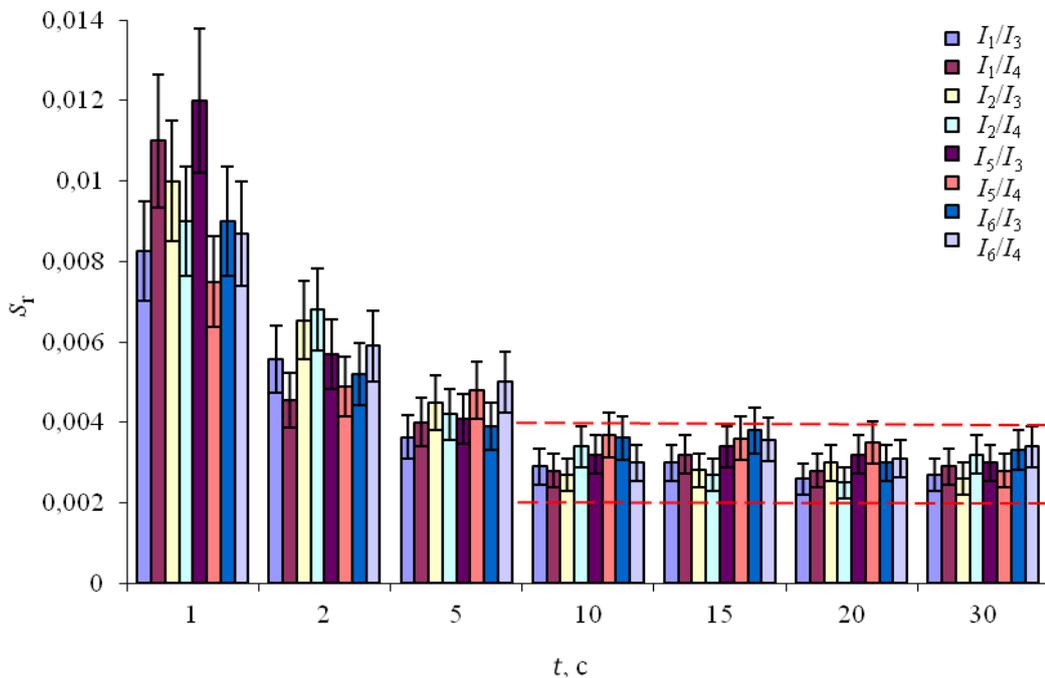


Рисунок 3.11 – Зависимость s_r относительных интенсивностей линий Ge от времени интегрирования сигнала: I_1 – Se I 196.090 нм; I_2 – Se I 203.985 нм; I_3 – Ge I 265.118 нм; I_4 – Ge I 265.158 нм; I_5 – Te I 214.281 нм; I_6 – Te I 238.578 нм; * $W = 1350$ Вт; $N = 10$; $w_{\text{Ge, Se, Te}} = 50$ мкг/мл.

Как видно из рисунка, при увеличении времени интегрирования аналитического сигнала от 1 до 10 с значения s_r относительных интенсивностей линий Ge монотонно убывают. При дальнейшем увеличении длительности измерения сигнала до 30 с значения относительного стандартного отклонения сигнала практически не изменяются, находясь в интервале 0.002–0.004, поэтому выбрали время интегрирования аналитического сигнала – 10 с.

Таким образом, выбранные значения мощности ИСП и длительности накопления аналитического сигнала при анализе растворов системы Ge-Se-Te оказались аналогичными данным условиям анализа систем As-S, As-Se, что, вероятно, связано с близостью энергетических характеристик атомов As, S, Se, Ge, Te (таких, как потенциал ионизации и возбуждения).

3.2.3.4. Выбор диапазона суммарной концентрации макрокомпонентов

Диапазон суммарной массовой концентрации Ge, Se и Te в растворах выбирали исходя из следующих условий: 1) прецизионность измеряемых относительных интенсивностей аналитических линий должна быть наивысшей; 2) желательна линейная зависимость между относительными интенсивностями и относительными концентрациями при $w_{\Sigma} = \text{const}$; 3) смещение относительных интенсивностей, связанное с возможным неполным соответствием растворов проб градуировочным растворам по суммарной концентрации компонентов, должно быть статистически незначимо. 4) не наблюдалось значимой зависимости $I_{\text{Se}}/I_{\text{Ge}}$ от $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ и $I_{\text{Te}}/I_{\text{Ge}}$ от $c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}}$.

Было установлено, что при повышении концентрации Ge, Se и Te до ~10 мкг/мл, значения s_r относительных интенсивностей линий Ge снижаются до $(0.002-0.004) \pm 0.001$ и при дальнейшем увеличении w_{Σ} практически не изменяются. Поэтому в качестве нижней границы рабочего диапазона w_{Σ} было принято значение суммарной концентрации 10 мкг/мл. Для установления верхней границы оптимального концентрационного диапазона на основе модельных растворов Ge, Se и Te готовили растворы с различной суммарной концентрацией макрокомпонентов, вводили в ИСП, измеряли относительные интенсивности аналитических линий макрокомпонентов, а затем сравнивали полученные значения с помощью t -критерия Стьюдента (Таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Сравнения относительных интенсивностей линий Se и Te, измеренных при распылении в ИСП растворов с различной суммарной, но одинаковой относительной концентрацией Ge, Se и Te

Модельный раствор	Используемые относительные интенсивности	Измеренные значения относительных интенсивностей при различных значениях w_{Σ}				Эмпирические значения критерия Стьюдента			Значение $t_{\text{крит.}}$ при $P=0.95$ и $df=18$
		10 мкг/мл	100 мкг/мл	150 мкг/мл	200 мкг/мл	$t_{10,100}$	$t_{10,150}$	$t_{10,200}$	
Ge-Se-Te (25.0:45.0: 30.0)*	I_1/I_3	0.3171** (0.0003)	0.3167 (0.0003)	0.3168 (0.0002)	0.3155 (0.0003)	0.9	0.8	3.8	2.1
	I_1/I_4	0.7890 (0.0008)	0.7903 (0.0007)	0.7901 (0.0007)	0.7852 (0.0008)	1.2	1.0	3.4	
	I_2/I_3	0.1799 (0.0002)	0.1798 (0.0002)	0.1796 (0.0002)	0.1791 (0.0002)	0.3	1.0	2.8	
	I_2/I_4	0.4491 (0.0005)	0.4495 (0.0004)	0.4501 (0.0004)	0.4467 (0.0004)	0.6	1.5	3.7	
	I_5/I_3	0.7465 (0.0007)	0.7452 (0.0007)	0.7459 (0.0008)	0.7424 (0.0008)	1.3	0.5	3.8	
	I_5/I_4	1.859 (0.0021)	1.864 (0.0019)	1.862 (0.0018)	1.851 (0.002)	1.7	1.1	2.7	
	I_6/I_3	0.3076 (0.0004)	0.3072 (0.0003)	0.3075 (0.0003)	0.3063 (0.0003)	0.8	0.2	2.6	
	I_6/I_4	0.7742 (0.0008)	0.7755 (0.0007)	0.7738 (0.0008)	0.7708 (0.0007)	1.2	0.3	3.2	

Примечания: * – указано мольное соотношение макрокомпонентов в модельных растворах;

** – указано среднее арифметическое значение ($N = 10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего; I_1 – Se I 196.090 нм; I_2 – Se I 203.985 нм; I_3 – Ge I 265.118 нм; I_4 – Ge I 265.158 нм; I_5 – Te I 214.281 нм; I_6 – Te I 238.578 нм.

Как видно из таблицы, при $w_{\Sigma} \leq 150$ мкг/мл значения относительных интенсивностей незначимо отличаются друг от друга. Очевидно, что при выборе w_{Σ} на уровне, например, 100 мкг/мл и при использовании обычной лабораторной мерной посуды, смещение относительных интенсивностей, связанное с возможным неполным соответствием растворов проб градуировочным растворам по суммарной концентрации компонентов, будет статистически незначимым.

При более высоких суммарных концентрациях макрокомпонентов в растворах ($w_{\Sigma} = 200$ мкг/мл) эмпирические значения t -критерия Стьюдента, рассчитанные для относительных интенсивностей, превышают табличные значения t -критерия для соответствующего числа степеней свободы [118].

Таким образом, в качестве рабочего был выбран диапазон $w_{\Sigma} \sim 10\text{--}150$ мкг/мл, т.к. в пределах этого диапазона значения относительных интенсивностей изменяются незначимо, следовательно, не зависят от суммарной концентрации. Снижение верхней границы диапазона w_{Σ} для трехкомпонентной системы, по сравнению с системами As-S и As-Se, может быть связано с тем, что атомы Ge и Te, во-первых, обладают меньшими потенциалами ионизации и возбуждения; во-вторых, в отличие от мышьяка, серы и селена, германий и теллур имеют более богатые эмиссионные спектры с большим количеством высокоинтенсивных спектральных линий, вследствие чего сильнее влияют на параметры плазменного разряда, чем атомы As, S и Se.

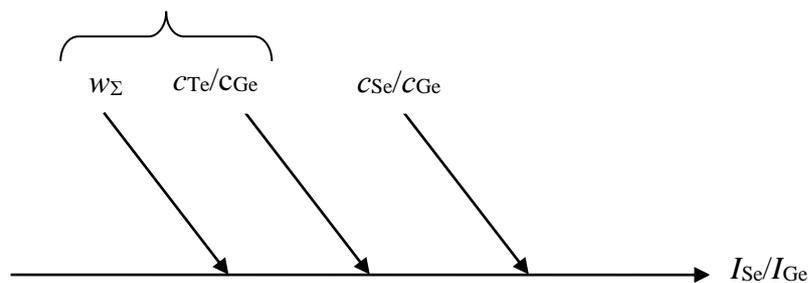
3.2.3.5. Изучение влияния третьего элемента на относительные интенсивности спектральных линий при вводе в ИСП растворов системы Ge-Se-Te

При исследовании трехкомпонентной системы стекол кроме влияния суммарной концентрации компонентов на относительные интенсивности аналитических линий, необходимо исследовать влияние третьего элемента, то

есть в данном случае изучить влияние c_{Te}/c_{Ge} на I_{Se}/I_{Ge} и c_{Se}/c_{Ge} на I_{Te}/I_{Ge} во вводимых в индуктивно связанную плазму растворах.

Зависимость I_{Se}/I_{Ge} и I_{Te}/I_{Ge} от основных характеристик растворов, вводимых в ИСП, представлена на диаграммах «причина-следствие» (Рисунок 3.12).

Незначимость влияния этих факторов сильно упрощает вид градуировочной функции



Незначимость влияния этих факторов сильно упрощает вид градуировочной функции

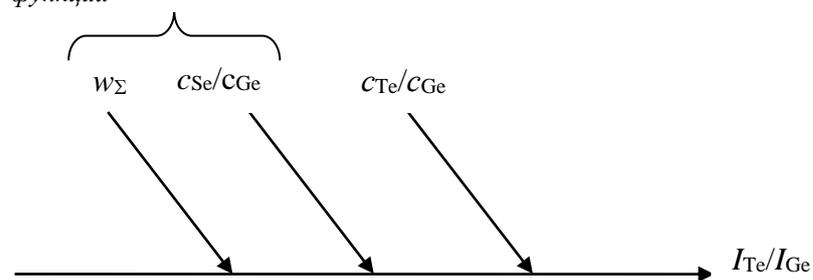


Рисунок 3.12 – Диаграмма «причина-следствие» зависимости I_{Se}/I_{Ge} и I_{Te}/I_{Ge} от основных характеристик растворов, вводимых в ИСП.

Зависимость относительных интенсивностей спектральных линий Se и Te от w_{Σ} была изучена в Главе 3, п. 2.3.4, был выбран оптимальный диапазон суммарной концентрации Ge, Se и Te (10–150 мкг/мл), в котором не наблюдалось зависимости относительных интенсивностей от w_{Σ} .

Для изучения влияния третьего компонента на I_{Se}/I_{Ge} и I_{Te}/I_{Ge} готовили 6 групп модельных растворов растворением навесок Ge, Se и Te чистотой не ниже 5N в смеси азотной и фтористоводородной кислот (3 : 1 по объему), условия растворения приведены в Главе 3, п. 2.1. Объем модельных растворов доводили водой до 100 мл.

Характеристики модельных растворов, а также измеренные значения относительных интенсивностей приведены в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Характеристики модельных растворов системы Ge-Se-Te и измеренные относительные интенсивности

№ раствора	c_{Se}/c_{Ge}	c_{Te}/c_{Ge}	I_{Se}/I_{Ge}	I_{Te}/I_{Ge}
1a	0.6129	0.7322	0.0861* (0.0001)	—**
1b		1.6129	0.0860 (0.0002)	
1c		4.4813	0.0861 (0.0002)	
2a	2.381	0.8452	0.3331 (0.0005)	—
2b		1.3810	0.3329 (0.0005)	
2c		4.5278	0.3333 (0.0004)	
3a	4.500	0.7763	0.6334 (0.0008)	—
3b		2.4624	0.6337 (0.0007)	
3c		4.5000	0.6339 (0.0008)	
4a	0.6093	0.5714	—	0.2815 (0.0003)
4b	1.2857			0.2813 (0.0003)
4c	4.3544			0.2812 (0.0003)
5a	0.7238	2.475	—	1.2117 (0.0014)
5b	1.5250			1.2126 (0.0016)
5c	4.4825			1.2119 (0.0013)
6a	0.7531	4.2727	—	2.0895 (0.0020)
6b	1.9376			2.0884 (0.0025)
6c	3.8182			2.0876 (0.0023)

Примечания: * – указано среднее арифметическое значение ($N = 10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего; ** – данное значение $I_{отн.}$ не измеряли.

Содержание германия, селена и теллура в модельных растворах варьировали в широких пределах исходя из предположения, что при незначимости взаимного влияния макрокомпонентов в области крайних составов в распыляемых в ИСП растворах, в области стеклообразующих составов оно также будет незначимо. Внутри каждой группы модельных растворов (группы обозначили цифрами от 1 до 6) относительная концентрация одного матричного элемента оставалась постоянной, а второго – варьировались (подгруппы а, б, с). Суммарная концентрация макрокомпонентов в распыляемых в ИСП растворах составляла 150 мкг/мл.

Измеренные значения относительных интенсивностей попарно сравнивали по t -критерию Стьюдента. Эмпирические значения t -критерия оказались меньше табличного значения для числа степеней свободы $df = 18$ ($P = 0.95$) [118], отсюда сделали вывод о том, что при постоянной $w_{\Sigma} = 150$ мкг/мл:

1. I_{Se}/I_{Ge} не зависит от c_{Te}/c_{Ge} ;

2. I_{Te}/I_{Ge} не зависит от c_{Se}/c_{Ge} .

Данный вывод, скорее всего, можно распространить и на растворы с меньшей суммарной концентрацией в силу отсутствия влияния w_{Σ} на относительные интенсивности при $10 < w_{\Sigma} < 150$ мкг/мл.

* * *

На основании полученных данных градуировочные функции в диапазоне $10 < w_{\Sigma} < 150$ мкг/мл возможно представить в упрощенном виде:

$$\frac{I_{Se}}{I_{Ge}} = F\left(\frac{c_{Se}}{c_{Ge}}\right), \quad \frac{I_{Te}}{I_{Ge}} = F\left(\frac{c_{Te}}{c_{Ge}}\right), \quad (3.10)$$

а для градуировки использовать растворы с неповторяющимися относительными концентрациями матричных элементов, что обеспечит их минимальное количество.

3.2.3.6. Выбранные условия АЭС-ИСП измерений

Таким образом, были оптимизированы такие параметры анализа, как мощность индуктивно связанной плазмы, длительность измерения аналитического сигнала, время стабилизации спектрометра, суммарная концентрация макрокомпонентов в анализируемых растворах. Выбранные условия АЭС-ИСП определения матричного состава стекол системы Ge-Se-Te приведены в Таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Выбранные условия АЭС-ИСП определения матричного состава стекол системы Ge-Se-Te

Параметр	Значение
Время интегрирования сигнала	10 с
Время стабилизации спектрометра (с момента поджига плазмы до начала анализа)	40 мин
Вспомогательный поток аргона	0.5* л/мин
Давление аргона на входе в распылитель	0.2* psi
Плазмообразующий поток аргона	12 л/мин (фиксированное значение)
Мощность плазмы	1.35 кВт
Скорость подачи раствора в пневматический распылитель	2* мл/мин
Обзор плазмы	Радиальный*
Суммарная концентрация Ge, Se и Te в растворах	10–150 мкг/мл

Примечание: * – параметры, рекомендованные производителем оборудования и выбранные в качестве рабочих.

3.2.3.7. Примеры и характеристики градуировочных функций

На Рисунках 3.13, 3.14 представлены градуировочные зависимости, построенные в логарифмическом масштабе с использованием градуировочных растворов, приготовленных из ПГР, характеристики которых приведены в

таблице 3.11. Суммарная концентрация Ge, Se и Te в растворах составляла 150 мкг/мл.

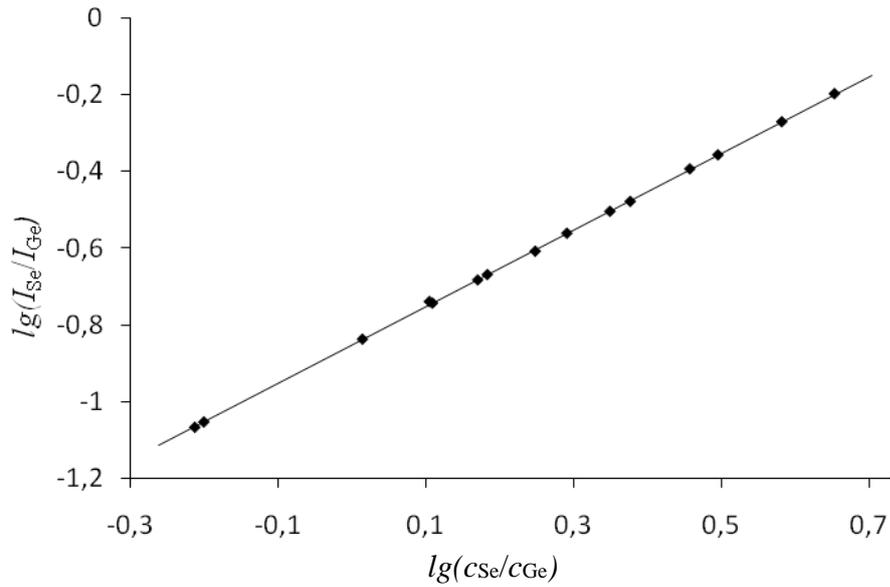


Рисунок 3.13 – Градуировочная зависимость вида $\lg\left(\frac{I_{Se}}{I_{Ge}}\right) = const + \lg\left(\frac{c_{Se}}{c_{Ge}}\right)$ для системы Ge-Se-Te.

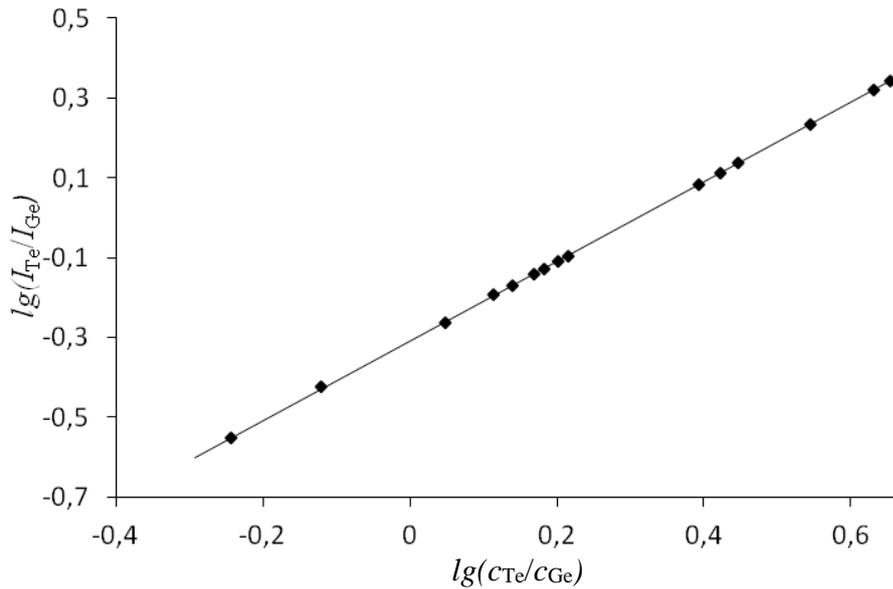


Рисунок 3.14 – Градуировочная зависимость вида $\lg\left(\frac{I_{Te}}{I_{Ge}}\right) = const + \lg\left(\frac{c_{Te}}{c_{Ge}}\right)$ для системы Ge-Se-Te.

Расчет констант a и b в регрессионных уравнениях выполнили с помощью метода наименьших квадратов [119]. Коэффициент корреляции градуировочных зависимостей составил $R = 0.99994\text{--}0.99996$.

Прогноз логарифмов относительных концентраций при проведении анализа находили с помощью обратных градуировочных функций по формуле (3.6). Переход от логарифмов к алгебраическим выражениям осуществляли с помощью выражения (3.7). Мольные доли Ge, Se и Te в стеклах находили по формулам:

$$x_{\text{Se}} = \frac{c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}}}{1 + c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}} + c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}}; x_{\text{Te}} = \frac{c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}}{1 + c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}} + c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}}; \quad (3.11, 3.12)$$

$$x_{\text{Ge}} = 1 - (x_{\text{Se}} + x_{\text{Te}}). \quad (3.13)$$

3.2.3.8. Подтверждение правильности результатов

Проверку правильности результатов АЭС-ИСП определения макрокомпонентов проводили сопоставлением с результатами расчета, исходя из массы отдельных компонентов шихты (в предположении, что состав шихты должен полностью передаваться стеклу) (Таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Расчетное содержание макрокомпонентов в стеклах системы Ge-Se-Te и результаты анализа ($m = 0.5$ г, $N = 5$, $P = 0.95$)

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
GST-4	20.00±0.01	30.00±0.03	50.00±0.04	21.51±0.03	33.22±0.08	45.27±0.08

Все образцы были изготовлены на основе Ge, Se и Te в форме простых веществ прямым синтезом в запаянной ампуле¹. Стекла синтезировали совместным плавлением простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °С в течение 6-ти часов в режиме перемешивающего качания печи. Закалку расплава проводили на воздухе. Полученные образцы отжигали при температуре стеклования для удаления механических напряжений. Было получено 4 образца стекол, обозначенных GST-1 – GST-4, в форме цилиндров диаметром 12 мм и длиной до 50 мм. Образец GST-4 после синтеза подвергали двухкратной вакуумной дистилляционной очистке для дополнительного удаления примесей.

Из Таблицы 3.18 видно, что определенный методом АЭС-ИСП состав стекол GST-1, 2 и 3 соответствует составу исходной шихты, статистически значимой разницы не выявлено (*t*-тест Стьюдента), что указывает на корректность результатов анализа и оценки их неопределенности. Состав образца GST-4 по результатам анализа существенно отличается от состава исходной шихты ввиду фракционирования компонентов стеклообразующего расплава в процессе дистилляционной очистки. Важно отметить, что характеристики предложенной методики АЭС-ИСП анализа достаточны для регистрации этого отличия, что позволяет изучать состав стекол системы Ge-Se-Te и оптимизировать процессы их синтеза и очистки.

3.3. Оценка неопределенности результатов определения матричных элементов стекол систем As-Se, As-S и Ge-Se-Te

Оценку неопределенности результатов анализа проводили, придерживаясь рекомендаций [120–122].

¹ Исполнители: с.н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Вельмузов А.П.; в.н.с. ИХВВ РАН д.х.н. Ширяев В.С.

3.3.1. Основные стадии методик анализа. Уравнение модели измерения

Методики определения матричного состава проб стекол систем As-Se, As-S и Ge-Se-Te, составленные на основе проведенных исследований, включают следующие шаги:

1) приготовление первичных градуировочных растворов, которое включает в себя:

а) взвешивание навесок соответствующих простых веществ;

б) совместное растворение навесок в особо чистых минеральных кислотах с последующим доведением растворов до конечного объема;

2) приготовление серии рабочих градуировочных растворов путем разбавления полученных ПГР;

3) приготовление растворов проб, которое включает в себя:

а) взвешивание навесок стекол;

б) растворение навесок в особо чистых минеральных кислотах с последующим доведением растворов до конечного объема;

4) приготовление рабочих растворов проб стекол для анализа путем разбавления полученных растворов проб;

5) измерение аналитических сигналов макрокомпонентов:

а) в градуировочных растворах;

б) в растворах проб;

б) построение градуировочных зависимостей в координатах

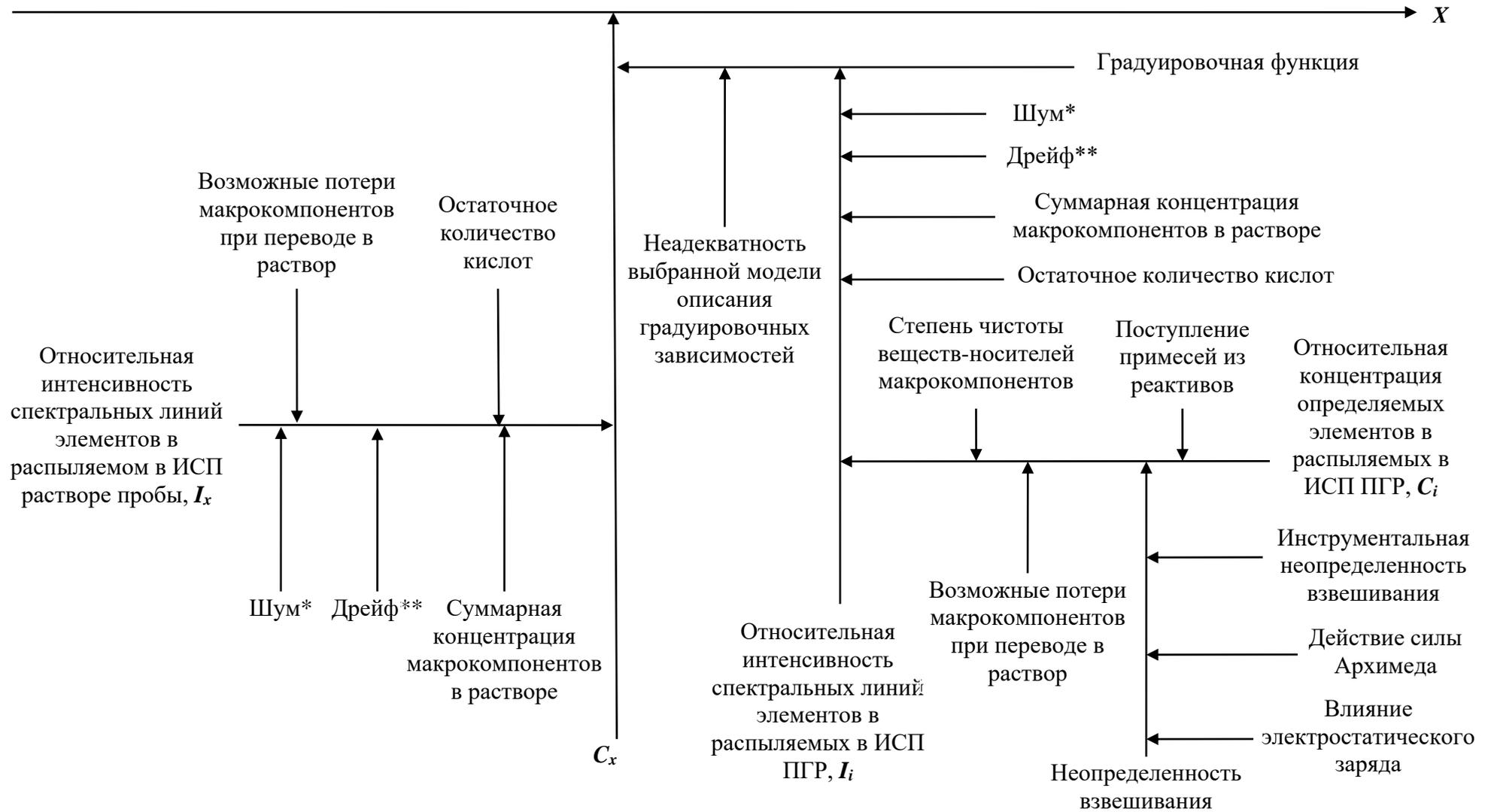
$$\lg\left(\frac{I_i}{I_N}\right) = F\left(\lg\left(\frac{c_i}{c_N}\right)\right), \text{ где } I = 1, \dots, N-1;$$

7) расчет мольных долей макрокомпонентов в анализируемых стеклах по формулам (3.8, 3.9), (3.11–3.13).

3.3.2. Выявление и анализ источников неопределенности

Переход от относительных интенсивностей к относительным молярным концентрациям макрокомпонентов в растворе пробы осуществляется с помощью обратных градуировочных функций, для нахождения которых используются градуировочные растворы.

В целях выявления источников неопределенности, влияющих на конечный результат, строили диаграмму «причина-следствие» (Рисунок 3.15).



Примечания: * – краткосрочные изменения относительных интенсивностей спектральных линий; ** – долгосрочные изменения относительных интенсивностей спектральных линий.

Рисунок 3.15 – Диаграмма «причина-следствие».

1) *При измерении интенсивности спектральных линий* выявлены следующие факторы, вносящие вклад в неопределенность результатов:

- *инструментальные факторы* в основном представлены мультипликативным шумом, слагающимся из флуктуаций системы питания плазмы, системы ввода растворов и эффектов, связанных с изменением концентрации аналита [91]. Экспериментально установлено, что при выборе подходящих условий измерений s_r единичного измерения относительной интенсивности находится в интервале 0.2–0.4 %. Эта величина характеризует краткосрочные изменения аналитического сигнала. При измерении относительной интенсивности происходит релятивизация изменений аналитического сигнала, связанных с нестабильностью работы системы ввода раствора в ИСП.

Здесь следует дополнительно выделить медленные изменения регистрируемой интенсивности аналитических линий, в основном связанные, судя по всему, с температурной нестабильностью CID-матрицы детектора (размеры чипа 540×540 пикселей), приводящей к изменению положения фоточувствительных областей пикселей CID-матрицы относительно проецируемой картины. Вклад этой составляющей сводится к статистически незначимому уровню по сравнению с краткосрочными изменениями аналитического сигнала при эксплуатации спектрометра в условиях, указанных производителем, а также прогревом спектрометра перед анализом в течение 40 мин. Данный вопрос подробно обсуждался в Гл. 3, п. 1.3.4.

- остаточное количество кислот

В рабочих растворах проб и рабочих ГР остаточное количество кислот составляет менее 0.1 % мас. Для стабильности рабочие растворы разбавляли 1%-ной азотной кислотой. Таким образом, суммарная концентрация кислот в распыляемых в ИСП растворах составляла 1 ± 0.1 %. Статистически значимого (по сравнению с краткосрочными изменениями аналитического сигнала) влияния на результаты измерения относительных интенсивностей данного количества кислот не выявлено.

- суммарная концентрация макрокомпонентов в растворах

В работе использовали растворы с суммарной концентрацией макрокомпонентов, находящейся в пределах экспериментально установленного диапазона ($W_{\min}; W_{\max}$), в котором s_r отношения сигналов минимально, а относительные интенсивности не зависят от суммарной концентрации макрокомпонентов в растворах. Поэтому данным источником неопределенности можно пренебречь, если поддерживать суммарную концентрацию матричных элементов в распыляемых в ИСП растворах в пределах диапазона ($W_{\min}; W_{\max}$).

- влияние сопутствующих матричных элементов (в случае анализа трехкомпонентной системы Ge-Se-Te) оказалось незначимым при распылении в ИСП растворов с суммарной концентрацией макрокомпонентов из соответствующего экспериментально установленного диапазона (Гл. 3, п. 2.3.5).

2) Возможными источниками неопределенности, связанными с приготовлением ПГР, являются:

– инструментальная неопределенность взвешивания, которую оценивали, исходя из паспортных данных весов ($U = 0.0005$ г при $P = 0.95$) с помощью закона трансформирования неопределенностей [120]:

$$u\left(\frac{m_1}{m_2}\right) = \frac{m_1}{m_2} \cdot \sqrt{\left[\frac{u(m_1)}{m_1}\right]^2 + \left[\frac{u(m_2)}{m_2}\right]^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \sqrt{\left[\frac{0.0005 \text{ г}}{m_1}\right]^2 + \left[\frac{0.0005 \text{ г}}{m_2}\right]^2} \quad (3.14)$$

где m_1 и m_2 – массы навесок макрокомпонентов.

Например, для ПГР с $m_1 = m_2 = 1$ г стандартная неопределенность отношения масс, связанная со взвешиванием ($U_{\text{взвеш.}}$), будет составлять $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ г. Поскольку $m_1 = m_2 = 1$ г, относительная стандартная неопределенность $U_{r, \text{взвеш.}} \sim 4 \cdot 10^{-4}$. Следует отметить, что

$$u_r\left(\frac{c_1}{c_2}\right) = u_r\left(\frac{m_1}{m_2}\right) \quad (3.15)$$

где c_1 и c_2 – молярные концентраций компонентов в ПГР при условии отсутствия значимых потерь и загрязнений при приготовлении ПГР.

– действие силы Архимеда, которое для отношения масс макрокомпонентов в ПГР учитывали в соответствии с формулой:

$$\frac{m_1^{\backslash}}{m_2^{\backslash}} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\rho_1 \cdot (\rho_2 - \rho_B)}{\rho_2 \cdot (\rho_1 - \rho_B)}, \quad (3.16)$$

где m_1^{\backslash} и m_2^{\backslash} – массы навесок макрокомпонентов с учетом действия F_A , m_1 и m_2 – показания весов, ρ_B – плотность воздуха (значение взято из справочных данных [123] с учетом температуры и влажности воздуха), ρ_1 и ρ_2 – плотность взвешиваемых веществ.

– *влияние электростатического заряда*, которое было сведено до практически необнаруживаемой величины, равной цифровому разрешению показаний весов (0.1 мг) путем использования навесок As, S, Se, Ge, Te и проб стекол в виде крупных кусков, а также взвешивания навесок на подложке из алюминиевой фольги;

– *степень чистоты простых веществ, используемых для приготовления ПГР.*

Ранее (Гл. 3, п. 1.1 и п. 2.1) обсуждалось, что для приготовления ПГР использовали простые вещества, представляющие один единственный матричный элемент анализируемых проб. Предположим, что суммарная массовая доля примесей в исходных чистых простых веществах неизвестна, но находится в интервале $0 < x < \alpha$ с вероятностью $P = 0.95$. Для чистых веществ, как правило, $\alpha < 0.01$, или даже $\alpha \ll 0.01$. При этом простое вещество, образованное элементом 1, может быть загрязнено либо широким кругом примесей, либо только элементом 2, а простое вещество, образованное элементом 2, может быть загрязнено либо широким кругом примесей, либо только элементом 1. При отсутствии каких-либо дополнительных потерь и загрязнений (влияние этих факторов обсуждается в соответствующих пунктах диссертации) минимальное и максимальное значения соотношения масс элементов 1 и 2 в ПГР могут быть оценены с помощью следующих выражений:

$$\left(\frac{m_1^{\backslash}}{m_2^{\backslash}} \right)_{\min} = \frac{(m_1^{\backslash})_{\min}}{(m_1^{\backslash})_{\max}} = \frac{m_1 - m_1 \cdot \alpha}{m_2 + m_1 \cdot \alpha} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{(1 - \alpha)}{\left(1 + \frac{m_1}{m_2} \cdot \alpha \right)}, \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{m_1'}{m_2'}\right)_{\max} = \frac{(m_1')_{\max}}{(m_1')_{\min}} = \frac{m_1 + m_2 \cdot \alpha}{m_2 - m_2 \cdot \alpha} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(1 + \frac{m_2}{m_1} \cdot \alpha\right)}{1 - \alpha}, \quad (3.18)$$

где m_1' и m_2' – массы элемента 1 и элемента 2 с учетом массы примесей в исходных простых веществах; m_1 и m_2 – измеренные массы навесок простых веществ, представляющих элемент 1 и элемент 2. Соотношение масс элементов 1 и 2 в ПГР находится в интервале от $(m_1'/m_2')_{\min}$ до $(m_1'/m_2')_{\max}$ с вероятностью $P = 0.95$. Соотношение измеренных масс элементов 1 и 2 (m_1/m_2), очевидно, находится внутри указанного интервала.

Найдем минимальную (Δ_{\min}) и максимальную (Δ_{\max}) разницу между m_1'/m_2' и m_1/m_2 :

$$\Delta_{\min} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{m_1}{m_2} \cdot \alpha} - \frac{m_1}{m_2} = -\alpha \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right), \quad (3.19)$$

$$\Delta_{\max} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1 + \frac{m_2}{m_1} \cdot \alpha}{1 - \alpha} - \frac{m_1}{m_2} = \alpha \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right). \quad (3.20)$$

Найдем относительную разницу, поделив полученные выражения на m_1/m_2 :

$$\Delta_{r,\min} = -\alpha \cdot \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right), \quad (3.21)$$

$$\Delta_{r,\max} = \alpha \cdot \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right). \quad (3.22)$$

Таким образом, для относительной стандартной неопределенности отношения масс элементов 1 и 2 в ПГР, связанной с возможным наличием примесей в исходных простых веществах, можно получить оценку сверху:

$$u_r < \frac{1}{2} \cdot \max\left(|\Delta_{r,\min}|; |\Delta_{r,\max}|\right). \quad (3.23)$$

С учетом того, что в работе использовали простые вещества (As, S, Se, Ge, Te) чистотой не менее 5N (т.е. $\alpha < 0.00001$), дополнительно очищенные методами вакуумной сублимации и дистилляции, а соотношение масс навесок простых

веществ при приготовлении ПГР не превышало 5, получаем, что u_r соотношения масс элементов 1 и 2 в ПГР не превышает $5 \cdot 10^{-5}$, что существенно ниже u_r взвешивания. С учетом выражения (3.23), максимально допустимая верхняя граница массовой доли примесей, содержанием которых можно пренебречь по сравнению с неопределенностью взвешивания, составляет порядка 10^{-4} . Аналогичным образом можно показать, что для приготовления ПГР возможно использовать простые вещества не только в высокочистом виде, но и загрязненные примесями, суммарное содержание которых установлено с приемлемым уровнем неопределенности. При этом необходимо убедиться в отсутствии негативного влияния примесей на аналитический сигнал, на химическую устойчивость растворов и т.п.

– поступление примесей из реактивов, используемых для приготовления ПГР

Предположим, что массовая доля примесей элементов 1 и 2 во всех используемых реактивах не превышает w_1 и w_2 с вероятностью $P = 0.95$. Минимальное и максимальное значения соотношения масс элементов 1 и 2 в ПГР в таком случае могут быть оценены с помощью следующих выражений:

$$\left(\frac{m_1'}{m_2'} \right)_{\min} = \frac{m_1}{m_2 + m_p \cdot w_2}, \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{m_1'}{m_2'} \right)_{\max} = \frac{m_1 + m_p \cdot w_1}{m_2}, \quad (3.25)$$

где m_1' и m_2' – реальные массы элементов 1 и 2 в ПГР с учетом поступления примесей этих элементов из реактивов; m_1 и m_2 – массы элементов 1 и 2, поступившие в ПГР из исходных простых веществ (носителей этих элементов), m_p – суммарная масса реактивов, использованная для растворения навесок простых веществ (в соответствии с методиками приготовления ПГР, суммарная масса используемых реактивов не зависела от соотношения масс исходных простых веществ).

Найдем минимальную и максимальную относительную разницу между m_1/m_2 и m_1/m_2 :

$$\Delta_{r,\min} = \left(\frac{m_1}{m_2 + m_p \cdot w_2} - \frac{m_1}{m_2} \right) : \frac{m_1}{m_2} = - \frac{m_p \cdot w_2}{m_2 + m_p \cdot w_2} \approx - \frac{m_p \cdot w_2}{m_2} \approx -10w_2, \quad (3.26)$$

$$\Delta_{r,\max} = \left(\frac{m_1 + m_p \cdot w_1}{m_2} - \frac{m_1}{m_2} \right) : \frac{m_1}{m_2} = \frac{m_p \cdot w_1}{m_1} \approx \frac{m_p \cdot w_2}{m_2} \approx 10w_1. \quad (3.27)$$

Пусть $w = \max(w_1, w_2)$. Тогда с учетом того, что $m_p > m_1$ или m_2 примерно в 10 раз, получаем оценку относительной стандартной неопределенности отношения масс элементов 1 и 2 в ПГР, связанной с возможным наличием примесей этих элементов в реактивах:

$$u_r \approx \frac{1}{2} \cdot 10w. \quad (3.28)$$

С учетом того, что содержание примесей As, S, Se, Ge, Te в используемых реактивах ниже 10^{-7} – 10^{-5} % мас., данная неопределенность составит $1 \cdot 10^{-6}$ ($P = 0.95$), что существенно ниже относительной стандартной неопределенности взвешивания.

- возможные потери макрокомпонентов при переводе исходных веществ и проб стекол в раствор, оцененные экспериментально (Гл. 3, п. 1.2 и п. 2.2) варьированием времени растворения при максимальной температуре, оказались незначимы при выбранных условиях растворения, а также в условиях, предположительно, приводящих к увеличению вероятности потерь.

- «память» реактора автоклава (для системы As-S), как показали исследования (Гл. 3, п. 1.1), не вносит значимого вклада в неопределенность результатов анализа.

3) Возможными источниками неопределенности, связанными с выбором вида и нахождением параметров градуировочной функции, являются:

– неадекватность выбранной модели описания градуировочных зависимостей

Качество аппроксимации во всех случаях характеризовали оценкой дисперсии отклонений экспериментальных данных от линии регрессии (остаточной дисперсии) [124, с. 151]:

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - y_i)^2}{f}, \quad (3.29)$$

где $y_i = \frac{I_i}{I_N}$ – экспериментальное значение отношения аналитических сигналов, соответствующее i -ому образцу сравнения;

Y_i – соответствующее значение отношения аналитических сигналов, вычисленное из уравнения регрессии;

$f = N \cdot m - 2$ – число степеней свободы;

N – число параллельных измерений;

m – количество образцов сравнения.

Распределение остатков (разностей экспериментальных значений и Y_i – соответствующего значения, вычисленного из уравнения регрессии) не противоречило закону нормального распределения при проверке с помощью критериев симметричности и эксцесса [125].

Остаточная дисперсия представляет собой сумму дисперсий воспроизводимости (S_b^2) измерений величины y и неадекватности ($S_{\text{неад}}^2$) описания зависимости $y = f(x)$ прямой линией. Поэтому при проверке гипотезы линейности каждый j -й опыт по измерению величины y_i повторяли N раз ($N = 5$) и рассчитывали значение S_b^2 по формуле [124, с. 90]:

$$S_b^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}{m \cdot (N - 1)}, \quad (3.30)$$

где j – номер градуировочного образца, i – номер измерения, \bar{y}_j – среднее значение измеряемой величины, y_{ji} – конкретное измеренное значение, m – число ОС.

Гипотезу линейности $y = f(x)$ проверяли путем сравнения по F -критерию дисперсий S_0^2 и S_B^2/n [124, с. 155]:

$$F = \frac{S_0^2}{S_B^2/n} = \frac{nS_0^2}{S_B^2}. \quad (3.31)$$

Полученные значения F для построенных градуировочных зависимостей оказались меньше табличных, таким образом, сделали вывод о незначимости $S_{\text{неад}}^2$. Таким образом, остаточная дисперсия определяется, в основном, воспроизводимостью измерений, отсюда можно сделать вывод о том, что выбранная градуировочная модель (вида $y = ax + b$) адекватно описывает полученные градуировочные характеристики.

– неопределенность приписанных значений относительной концентрации компонентов в ПГР и ее вклад в неопределенность прогноза с использованием регрессии (градуировочной функции)

Приблизительная оценка неопределенности прогноза (c_{pred}), связанной с неопределенностью приписанных значений относительной концентрации c_i в ПГР, дается выражением [121, с. 124]:

$$u_r(c_{\text{pred}}; c_i) \approx u_r(c_i)/n, \quad (3.32)$$

где $u_r(c_i)$ – среднее значение относительной неопределенности отношения концентраций макрокомпонентов в ПГР; n – число точек, взятых для градуировки. С учетом того, что неопределенность c_i определяется в основном неопределенностью взвешивания (поступление примесей из исходных простых веществ, реактивов, материалов посуды пренебрежимо мало), значения $u_r(c_i)$ были рассчитаны исходя из паспортных данных весов.

С помощью выражения (3.32) и данных из Таблиц 3.2, 3.3 и 3.11 можно получить следующую оценку неопределенности прогноза, связанную с неопределенностью c_i [121]:

$$u_r(c_{\text{pred}}; c_i)_{\text{As-Se}} \approx \frac{0.00022}{10} = 0.00002, \quad (3.33)$$

$$u_r(c_{\text{pred}}; c_i)_{\text{As-S}} \approx \frac{0.00056}{12} = 0.00005, \quad (3.34)$$

$$u_r(c_{\text{pred}}; c_i)_{\text{Se/Ge}} \approx \frac{0.00065}{15} = 0.00004, \quad (3.35)$$

$$u_r(c_{\text{pred}}; c_i)_{\text{Te/Ge}} \approx \frac{0.00059}{15} = 0.00004. \quad (3.36)$$

Видно, что полученные значения существенно ниже s_r относительной интенсивности, составляющего для единичного измерения величину 0.002–0.004, для среднего значения из 10 измерений – величину около 0.001. Таким образом, вклад неопределенности, связанный с несоответствием приписанных исходных значений относительной концентрации c_i , незначим, и им можно пренебречь при оценке суммарной неопределенности результатов.

* * *

Таким образом, основным источником неопределенности результатов анализа являются краткосрочные изменения измеряемой относительной интенсивности аналитических линий.

3.3.3. Вычисление неопределенности мольной доли матричных элементов халькогенидных стекол

Неопределенность прогноза относительных концентраций c_{pred} , обусловленная случайными колебаниями аналитического сигнала, находится по формуле [121, с. 124]:

$$u(c_{\text{pred}}) = \frac{S}{b_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{f} + \frac{(c_k - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (3.37)$$

где b_1 – вычисленный коэффициент наклона ГЗ; N – число параллельных измерений; m – количество образцов сравнения; f – число степеней свободы, $f = N \cdot m - 2$; c_k – значение относительных концентраций, вычисленное из

уравнения регрессии; \bar{c} – среднее значение $c_{\text{отн}}$ в используемых для построения ГЗ образцах сравнения; c_i – относительное содержание соответствующего элемента в образце сравнения; S – остаточное стандартное отклонение (формула (3.29)).

На Рисунке 3.16 приведены графики зависимости стандартной неопределенности прогноза относительных концентраций от отношения молярных концентраций матричных элементов стекол систем As-Se, As-S и Ge-Se-Te. Расчет проведен с использованием градуировочных данных (Рисунки 3.7, 3.8, 3.13, 3.14), полученных с применением первичных градуировочных растворов, характеристики которых приведены в Таблицах 3.2, 3.3, 3.11. Число повторных измерений при регистрации спектров составляло 5.

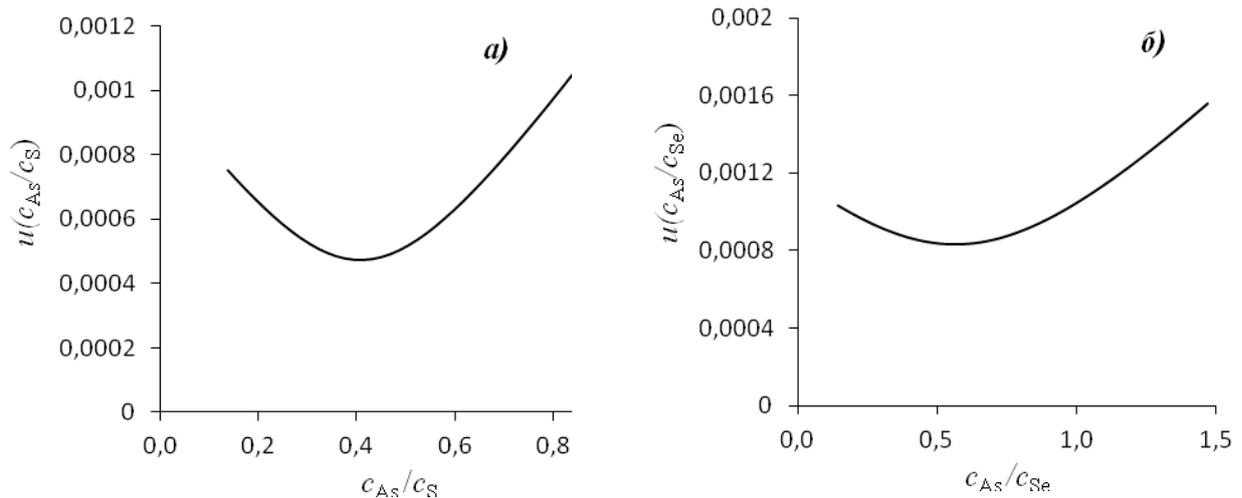


Рисунок 3.16 – Графики зависимости стандартной неопределенности прогноза относительной концентрации S и Se ($u(c_{\text{As}}/c_{\text{S}}\text{-прогноз})$ и $u(c_{\text{As}}/c_{\text{Se}}\text{-прогноз})$) от соответствующих относительных концентраций матричных элементов ($w_{\Sigma} = 250$ мкг/мл): а) зависимость $u(c_{\text{As}}/c_{\text{S}}\text{-прогноз})$ от $c_{\text{As}}/c_{\text{S}}$; б) зависимость $u(c_{\text{As}}/c_{\text{Se}}\text{-прогноз})$ от $c_{\text{As}}/c_{\text{Se}}$.

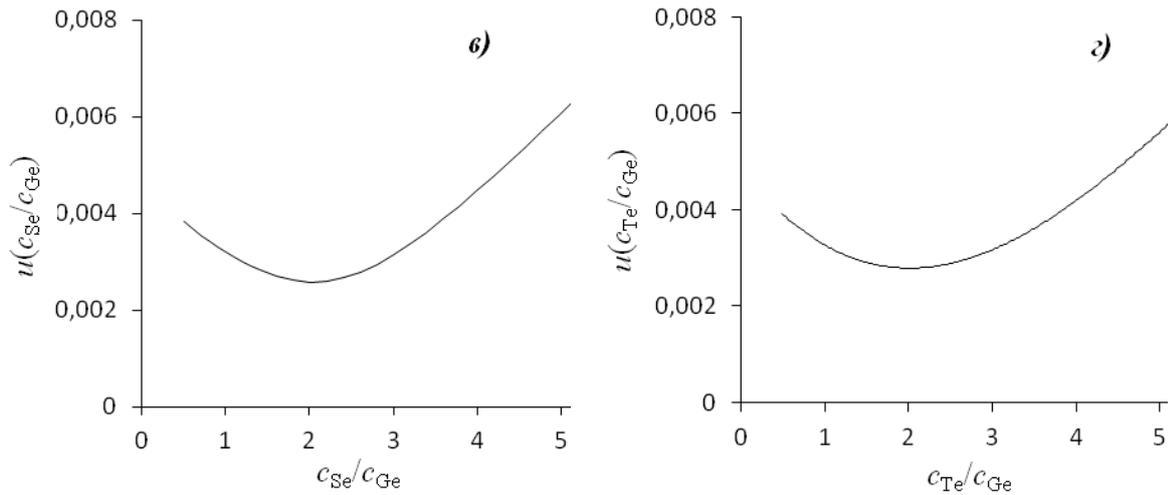


Рисунок 3.16 – Графики зависимости стандартной неопределенности прогноза относительной концентрации Se и Te ($u(c_{Se}/c_{Ge}$ -прогноз) и $u(c_{Te}/c_{Ge}$ -прогноз)) от соответствующих относительных концентраций матричных элементов ($w_{\Sigma} = 150$ мкг/мл): а) зависимость $u(c_{Se}/c_{Ge}$ -прогноз) от c_{Se}/c_{Ge} ; б) зависимость $u(c_{Te}/c_{Ge}$ -прогноз) от c_{Te}/c_{Ge} .

Из графиков видно, что минимальные значения неопределенности относительных концентраций достигаются в середине концентрационных интервалов, а в области крайних составов стандартная неопределенность прогноза увеличивается.

Переход от относительных концентраций к мольной доле компонентов осуществляли по формуле:

$$x_i = \frac{c_{омн.,i}}{1 + \sum_{j=1}^n c_{омн.,j}}, \quad (3.38)$$

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

Суммарную неопределенность x мольной доли матричных элементов стекол вычисляли с использованием закона трансформирования неопределенностей [120]:

$$u(x) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2} \quad (3.39)$$

где $u(x_i)$ – стандартная неопределенность входной величины, в данном случае неопределенность прогноза относительных концентраций соответствующих матричных элементов.

Частные производные $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ показывают, как изменяется выходная оценка y с

изменением входных оценок x_1, x_2, \dots, x_n .

Расчеты $u(x)$ проводили с помощью программы «Mathcad».

Расширенную неопределенность x ($U(x)$) находили умножением стандартной неопределенности X на коэффициент охвата 2 ($P = 0.95$):

$$U(x) = 2 \cdot u(x). \quad (3.40)$$

На Рисунке 3.17 представлены графики зависимости расширенной неопределенности мольной доли S и Se от содержания данных элементов в стеклах систем As-Se, As-S. Расчет проведен с использованием градуировочных данных (Рисунки 3.7, 3.8), полученных с применением ПГР, характеристики которых приведены в Таблицах 3.2, 3.3.

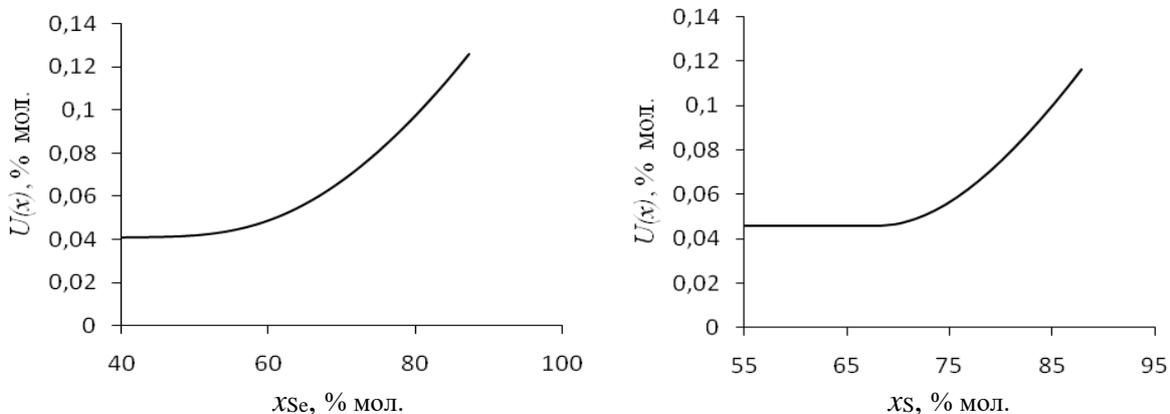


Рисунок 3.17 – Графики зависимости результатов анализа (мольной доли S и Se) от содержания данных элементов в стеклах системы: а) As-S; б) As-Se; $N=5$.

Видно, что в широком диапазоне составов стекол систем As-Se (40–80 % мол. Se) и As-S (55–90 % мол. S) расширенная неопределенность результатов анализа находится на уровне 0.05–0.1 % мол., что удовлетворяет требованиям к точности определения макрокомпонентов данных стекол для волоконной оптики, а также по точности не уступает другим методам определения макросостава халькогенидных стекол, таким, как рентгеноспектральные и химические. При

этом разработанные методики отличаются большей экспрессностью, по сравнению с химическими методами анализа, а также простотой приготовления ОС, по сравнению с рентгеноспектральными методами.

Вычисленная по формуле (3.40) расширенная неопределенность мольной доли Ge, Se и Te находится в интервале 0.01–0.2 % мол. в зависимости от конкретного состава анализируемой пробы, а также от отношения *сигнал/шум* на выбранных аналитических линиях определяемых элементов, что удовлетворяет требованиям к точности определения макрокомпонентов данных стекол для волоконной оптики.

3.4. Практическое применение разработанных АЭС-ИСП методик определения матричных элементов халькогенидных стекол

Благодаря своим достоинствам метод АЭС-ИСП позволяет с высокой точностью определять макросостав халькогенидных стекол, в том числе и проб малой массы (порядка нескольких миллиграммов), что принципиально при исследовании образцов дорогостоящих материалов, например, изотопно-обогащенных стекол; исследовать однородность состава волоконных световодов и по длине, что позволяет исследовать и оптимизировать технологические процессы их получения. Стоит отметить, что применение в данных случаях химических и рентгеноспектральных методов затруднено в связи с малой массой образцов, доступных для анализа.

Для демонстрации возможностей метода АЭС-ИСП был проведен анализ образцов изотопно-обогащенных стекол систем As-Se и As-S, для анализа которых использовали навески массой 30–50 мг. Сопоставление результатов АЭС-ИСП анализа с расчетным составом приведено в Таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Сопоставление результатов анализа (указана мольная доля As, % мол.) проб изотопно-обогащенных стекол систем As-S, As-Se методом АЭС-ИСП с расчетными данными по процедуре приготовления ($N=5$, $P=0.95$)

Обозначение анализируемого образца	Расчет	АЭС-ИСП	Эмпирические значения критерия Стьюдента	$t_{\text{крит. при } df=6}$
$\text{As}_{38}^{32}\text{S}_{62}$	38.03 (0.05)*	37.97 (0.05)	0.8	2.5
$\text{As}_{38}^{32}\text{S}_{62}$	37.98 (0.04)	38.04 (0.06)	0.8	
$\text{As}_{35}^{80}\text{Se}_{65}$	35.04 (0.05)	35.06 (0.06)	0.3	

Примечания: * – в скобках указана расширенная неопределенность мольной доли As ($P=0.95$); N - число параллельных определений.

На основе разработанных подходов было изучено распределение макрокомпонентов по длине слитка стекла $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, а также по длине волокон, вытянутых из стекла аналогичного состава двумя разными способами¹. Результаты работы опубликованы в [126].

Было синтезировано 4 образца стекол системы Ge-Se: образцы № 1–3 – диаметром 12 мм и длиной 60 мм, образец №4 – диаметром 9 мм и длиной 225 мм. Для определения состава образцов №1, 2 и 3 из средней части приготовленных стержней вырезали диски толщиной 1 мм. Для образца №4 диски были вырезаны на расстояниях 1, 36, 81, 121, 171 и 221 мм от низа образца.

Из образцов №1–3 были изготовлены волоконные световоды. Вытяжка волокна №2 проводилась из тигля, оптические волокна №1 и 3 были вытянуты из штабика. Диаметр полученных волокон составил 220 ± 5 мкм. Состав волокон №1 и 2 общей длиной 20 м определяли в средней части волокна. Для определения состава оптического волокна №3 использовали его фрагменты, взятые после вытяжки 1, 25 и 50 м. Для исследования состава использовали фрагменты оптических волокон длиной около 100 мм.

Макросостав приготовленных слитков стекол и полученных из них оптических волокон определяли методом АЭС-ИСП. Результаты АЭС-ИСП

¹ Очистку исходных веществ, синтез стекол и вытяжку световодов проводили с.н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Вельмузов А.П.; с.н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Суханов М.В.

анализа приведены в Таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Результаты определения макрокомпонентов в стеклах системы Ge-Se и изготовленных из них оптических волокнах, полученные методом АЭС-ИСП [126]

№ эксперимента	Образец	Содержание, % ат.		$U(x)^*$, % ат.
		Ge	Se	
1	Стекло №1	19.94	80.06	0.02
	Волокно №1	19.89	80.11	0.02
	Стекло №2	20.32	79.68	0.02
	Волокно №2	20.16	79.84	0.02
2	Стекло №3	19.25	80.75	0.03
	Начало волокна №3	19.26	80.74	0.03
	Ср.часть волокна №3	19.22	80.78	0.03
	Конец волокна №3	19.26	80.74	0.03
3	Стекло №4 (0–1 мм)	21.80	78.20	0.05
	Стекло №4 (35–36 мм)	21.48	78.52	0.05
	Стекло №4 (80–81 мм)	20.75	79.25	0.05
	Стекло №4 (120–121 мм)	19.68	80.32	0.04
	Стекло №4 (170–171 мм)	18.21	81.79	0.04
	Стекло №4 (219–220 мм)	17.54	82.46	0.03

Примечание: $U(x)$ – расширенная неопределенность результатов анализа анализа ($P = 0.95$).

Было обнаружено отклонение макросостава полученных образцов халькогенидных стекол № 1–3 от заданного. Величина отклонения достигала 0.75 % ат. (по германию) и зависела от способа приготовления стекол. Отклонение содержания германия в оптических волокнах от состава исходных стекол колебалось в диапазоне 0.01–0.16 % ат. Наименьшие отклонения характерны для волокон, вытянутых из штабика. Высокая воспроизводимость состава наблюдалась по длине световода №3 (0.01–0.03 % ат. на длине 50 м), изготовленного этим методом.

Для оптических волокон, вытянутых из тигля, отклонение содержания германия составило 0.16 % ат. от его содержания в исходном образце стекла. Причина значительного отклонения состава волокна, произведенного тигельным методом, заключается в том, что при использовании данного метода образец

стекла находится при высокой температуре в течение всего процесса вытяжки. Это способствует разделению фаз в стекле. Такие отклонения критичны для изготовления оптических волокон и могут существенно изменить требуемый диаметр сердцевины для обеспечения одномодового режима распространения излучения по волокну.

Распределение компонентов стекла по длине образца №4 показано на Рисунке 3.18.

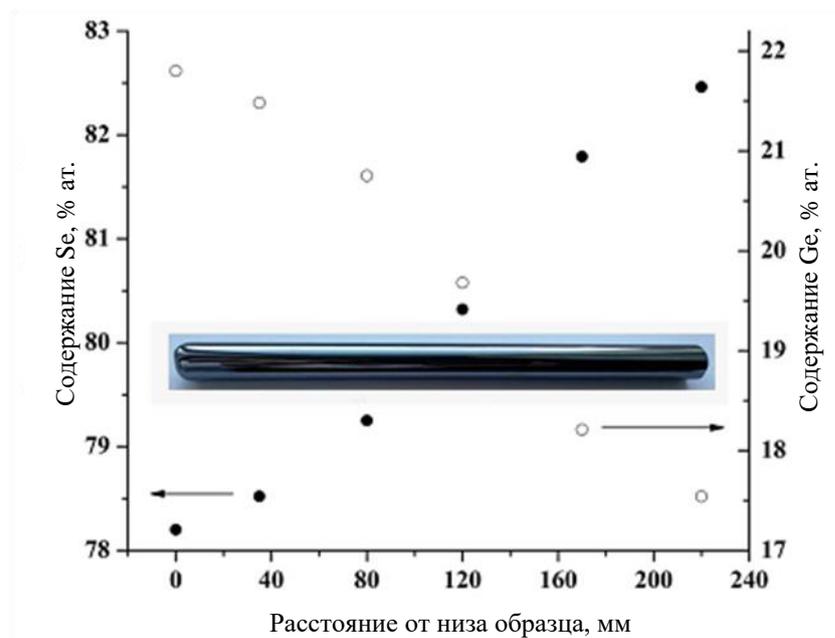


Рисунок 3.18 – Распределение по длине слитка образца №4: • – селена, ◦ – германия [126].

Содержание германия заметно уменьшается к верхней части стеклянного стержня. Разница между содержанием германия в верхней и нижней частях образца составила (4.26 ± 0.05) % ат. Это обусловлено повышенной концентрацией фазы селенида германия (IV) в нижней части слитка из-за высокой плотности этого компонента и градиентом температуры в печи синтеза. S-образная форма кривой на рисунке, отличающаяся от e-распределения, по-видимому, обусловлена градиентом температуры в печи синтеза. Это приводит к неравномерному формированию селенида германия (IV) – в областях с меньшей температурой (верхняя часть ампулы) вероятность образования GeSe_2 выше. Вследствие этого наблюдается более плавное снижение концентрации германия по сравнению с экспоненциальным законом. Влияние этих факторов необходимо

учитывать и минимизировать при синтезе халькогенидных стекол.

Подобный эксперимент проводили для стекол системы As-Se, изготовленных по широко применяемой в ИХВВ РАН методике [2]. Образцы стекол с содержанием мышьяка 36 (образец №1) и 40 (образец №2) % ат. были получены плавлением шихты, состоящей из особо чистых простых веществ – As и Se, в вакуумированных кварцевых ампулах¹.

Для исследования распределения мышьяка и селена по длине объемных образцов стекол $As_{36}Se_{64}$ и $As_{40}Se_{60}$ из приготовленных стержней вырезали диски толщиной 1 мм на расстояниях 1, 10, 100 и 198 мм от низа образца. Макросостав приготовленных слитков стекол определяли методом АЭС-ИСП. Результаты АЭС-ИСП анализа приведены в Таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Результаты определения макрокомпонентов в стеклах системы As-Se, полученные методом АЭС-ИСП

Образец стекла	Расстояние от низа образца, мм	Содержание, % ат.		$U(x)^*$, % ат.
		As	Se	
$As_{36}Se_{64}$	1	35.95	64.05	0.05
	10	35.97	64.03	0.05
	100	36.05	63.95	0.05
	198	36.03	63.97	0.05
$As_{40}Se_{60}$	1	40.06	59.94	0.07
	10	39.95	60.05	0.07
	100	40.04	59.96	0.07
	198	39.93	60.07	0.07

Примечание: $U(x)$ – расширенная неопределенность результатов анализа ($P = 0.95$).

Как видно из Таблицы 3.21, отклонение содержания селена от заданного в образце $As_{36}Se_{64}$ изменяется в интервале 0.03–0.05 % ат., в образце $As_{40}Se_{60}$ – в интервале 0.04–0.07 % ат., что находится в пределах неопределенности результатов анализа. Это говорит о том, что слитки стекол, полученные по отработанной методике [2], являются однородными по составу.

¹ Очистку исходных веществ и синтез стекол проводили н.с. ИХВВ РАН к.х.н. Курганова А.Е.; в.н.с. ИХВВ РАН д.х.н. Снопатин Г.Е.

* * *

Разработанные АЭС-ИСП методики позволяют определять матричный состав халькогенидных стекол с расширенной неопределенностью результатов не более 0.05–0.1 % мол. для стекол систем As-S, As-Se и 0.01–0.2 % мол. для стекол системы Ge-Se-Te ($P = 0.95$), что превосходит результаты, достигнутые ранее методами РФА и РСМА. При этом преимуществами метода АЭС-ИСП, по сравнению с методами рентгеновской спектроскопии, являются возможность анализа проб малой массы (изотопно-обогащенных стекол, волоконных световодов) и использование в качестве ОС растворов, которые легче приготовить, чем твердые идентичные анализируемым пробам ОС для рентгеновских методов. Это позволяет в сравнительно короткие сроки разрабатывать методики определения макросостава новых веществ и материалов. Разработанные АЭС-ИСП методики по точности сопоставимы с химическими методами анализа (титриметрия, гравиметрия), при этом данные методики являются более экспрессными, универсальными и менее трудоемкими.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА АЭС-ИСП МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКЛАХ (As-S, As-Se, Ge-Se-Te) И ИХ ПРЕКУРСОРАХ (As, S, Se, Te)

4.1. Приготовление растворов проб

Аналитические возможности метода АЭС-ИСП позволяют определять матричные компоненты с высокой точностью и широкий круг примесей с низкими пределами определения. Как было отмечено выше (в литературном обзоре), необходимо контролировать примеси в стеклах и их прекурсорах (As, S, Se, Te) на уровне 10^{-4} % мас. и ниже.

Для достижения низких пределов определения (10^{-7} – 10^{-5} % мас.) примесей важным условием являлся перевод веществ в раствор без существенных загрязнений и потерь. Растворение исследуемых веществ осуществляли в соответствующих минеральных кислотах. Для этого использовали доочищенные методом дистилляции без кипения воду, азотную и фтористоводородную кислоты (Таблица 2.1), проводили предварительное травление проб с целью очистки от поверхностных загрязнений, подготовку используемой химической посуды.

В соответствии с химическими свойствами исследуемых веществ, номенклатурой имеющейся лабораторной посуды и системами пробоподготовки на основе предварительных экспериментов были подобраны условия растворения халькогенидных стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te, а также их прекурсоров (As, S, Se, Te) (Таблицы 4.1, 4.2), соответствующие сформулированным требованиям.

Таблица 4.1 – Условия перевода в раствор прекурсоров халькогенидных стекол (As, S, Se, Te)

Растворяемое вещество	Масса, г	Травление	Условия перевода в раствор			Упаривание	Условия приготовления рабочих растворов
			Температура, длительность	Реактивы: HNO ₃ (68.4 % мас.), HF (38.6 % мас.)	Реактор		
As	1	Разбавленная 1:1 HNO ₃ при ≈60 °С	2 ч при 90±5 °С в термостате	8 мл HNO ₃	Виалы из ПФА* (V=25 мл)	2 ч при 120–130 °С в термостате	Остаток после упаривания растворяли в HNO ₃ (1:100) до конечного объема раствора 10 мл в пробирках из полипропилена на 10 мл
Se	1	Разбавленная 1:1 HNO ₃ при ≈60 °С	1 ч при 80±5 °С в термостате	8 мл HNO ₃	Виалы из ПФА (V=25 мл)	2 ч при 120–130 °С в термостате	
S	1	Разбавленная 1:1 HNO ₃ при ≈60 °С	2 ч при 150±5 °С в аналитической микроволновой печи	15 мл HNO ₃	Виалы из кварцевого стекла, помещенные во фторопластовый цилиндрический сосуд объемом ≈70 мл из комплекта системы МВПП «MDS-6»	2 ч при 120–130 °С в термостате	
Te	0.5	Смесь разбавленных кислот 3:1:1 H ₂ O + HNO ₃ + HF при 20 °С	0.5 ч при 20 °С	3 мл HNO ₃ + 1 мл HF	Виалы из ПФА (V=25 мл)	—**	

Примечания: * – нагревание проводили в указанных виалах из ПФА, т.к. по данным фирмы-производителя они являются устойчивыми к воздействию нагревания до 100 °С;

** – упаривание растворов, содержащих теллур, не проводили вследствие образования при высоких температурах труднорастворимого соединения TeO₂ [116].

Таблица 4.2 – Условия перевода в раствор стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te

Растворяемое стекло	Масса, г	Травление	Условия перевода в раствор			Упаривание	Условия приготовления рабочих растворов
			Температура, длительность	Реактивы: HNO ₃ (68.4 % мас.), HF (38.6 % мас.)	Реактор		
As-S	1	Разбавленная 1:1 HNO ₃ при ≈60 °С	0.5 ч при 150±5 °С в аналитической микроволновой печи	15 мл HNO ₃	Виалы из кварцевого стекла, помещенные во фторопластовый цилиндрический сосуд объемом ≈70 мл из комплекта системы МВПП «MDS-6»	2 ч при 120–130 °С в термостате	Остаток после упаривания растворяли в HNO ₃ (1:100) до конечного объема раствора 10 мл в пробирках из полипропилена на 10 мл
As-Se	1	Разбавленная 1:1 HNO ₃ при ≈60 °С	1 ч при 80±5 °С в термостате	8 мл HNO ₃	Виалы из ПФА* (V=25 мл)	2 ч при 120–130 °С в термостате	
Ge-Se-Te	0.5	Смесь разбавленных кислот 2:1:1 H ₂ O + HNO ₃ + HF, при ≈60 °С	1 ч при 80±5 °С в термостате	3 мл HNO ₃ + 1 мл HF	Виалы из ПФА (V=25 мл)	—**	По завершении химической реакции раствор довели до конечного объема 10 мл HNO ₃ + HF (1:1:100) в пробирках из полипропилена на 10 мл

Примечания: * – нагревание проводили в указанных виалах из ПФА, т.к. по данным фирмы-производителя они являются устойчивыми к воздействию нагревания до 100 °С;

** – упаривание растворов, содержащих теллур, не проводили вследствие образования при высоких температурах труднорастворимого соединения TeO₂ [116].

Как видно из Таблиц 4.1, 4.2, растворы As, Se и стекол системы As-Se готовили в близких условиях (схожий температурно-временной режим, сходное количество реактивов, одинаковые реакционные сосуды). Условия пробоподготовки Te и стекол системы Ge-Se-Te также являются сравнительно мягкими. Перевод в раствор серы и стекол системы As-S проводили в более жестких условиях (нагревание до 150 °С), по сравнению с вышеперечисленными веществами, в связи с низкой реакционной способностью серы.

Для определения примесей в германии применяли АЭС-ИСП методику, разработанную на аналогичном оборудовании (АЭС-ИСП спектрометре iCAP 6500 Duo) и описанную в [88], поэтому подобные исследования в отношении германия в данной работе не проводились.

Для снижения пределов определения примесей исследовали возможности АЭС-ИСП анализа растворов проб с высокой концентрацией матрицы (более 10 мг/мл) и, соответственно, изучали матричные помехи и значимость их влияния на аналитические сигналы примесей при различных концентрациях матричных элементов.

При выполнении анализа проб отбирали несколько аналитических навесок массой 1 г каждая, из которых готовили несколько параллельных растворов. Градуировочные растворы готовили на основе HNO₃ (1:100) и стандартных растворов солей определяемых элементов. Растворы холостого опыта готовили аналогично растворам проб, но без использования матрицы. При проведении анализа методом добавок определяемые примеси вводили в растворы проб в виде указанных выше стандартных растворов.

4.2. Выбор аналитических линий и условий АЭС-ИСП измерений

При оптимизации условий анализа выбирали такие значения операционных параметров (мощности ИСП, давления аргона на входе в распылитель, длительности измерения аналитического сигнала), при которых достигается максимальное отношение *сигнал/шум*, что является важным условием достижения низких пределов определения примесей.

При выборе аналитических линий и условий анализа использовали модельные растворы проб, которые готовили на основе высокочистых As, S, Se, Te, стекол As-S, As-Se, Ge-Se-Te и стандартных растворов солей определяемых элементов. Концентрацию матрицы в растворах As, S, Se и стекол систем As-S, As-Se варьировали от 10 до 150 мг/мл; в растворах Te и стеклах системы Ge-Se-Te – от 10 до 50 мг/мл в целях снижения разрушающего действия остаточного количества фтористоводородной кислоты на материалы горелки.

Для достижения низких пределов определения примесей был выбран аксиальный обзор ИСП. Исходя из максимального отношения *сигнал/шум* и минимальных спектральных наложений линий As, S, Se, Ge и Te на линии примесей были подобраны аналитические линии широкого круга примесных элементов, они приведены в Приложении А. Для всех аналитических линий проводили одно- или двухсторонний учет спектрального фона.

При варьировании концентрации матричных элементов в пределах указанных диапазонов в распыляемых в ИСП растворах было 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 (Рисунок 4.1, а–д).

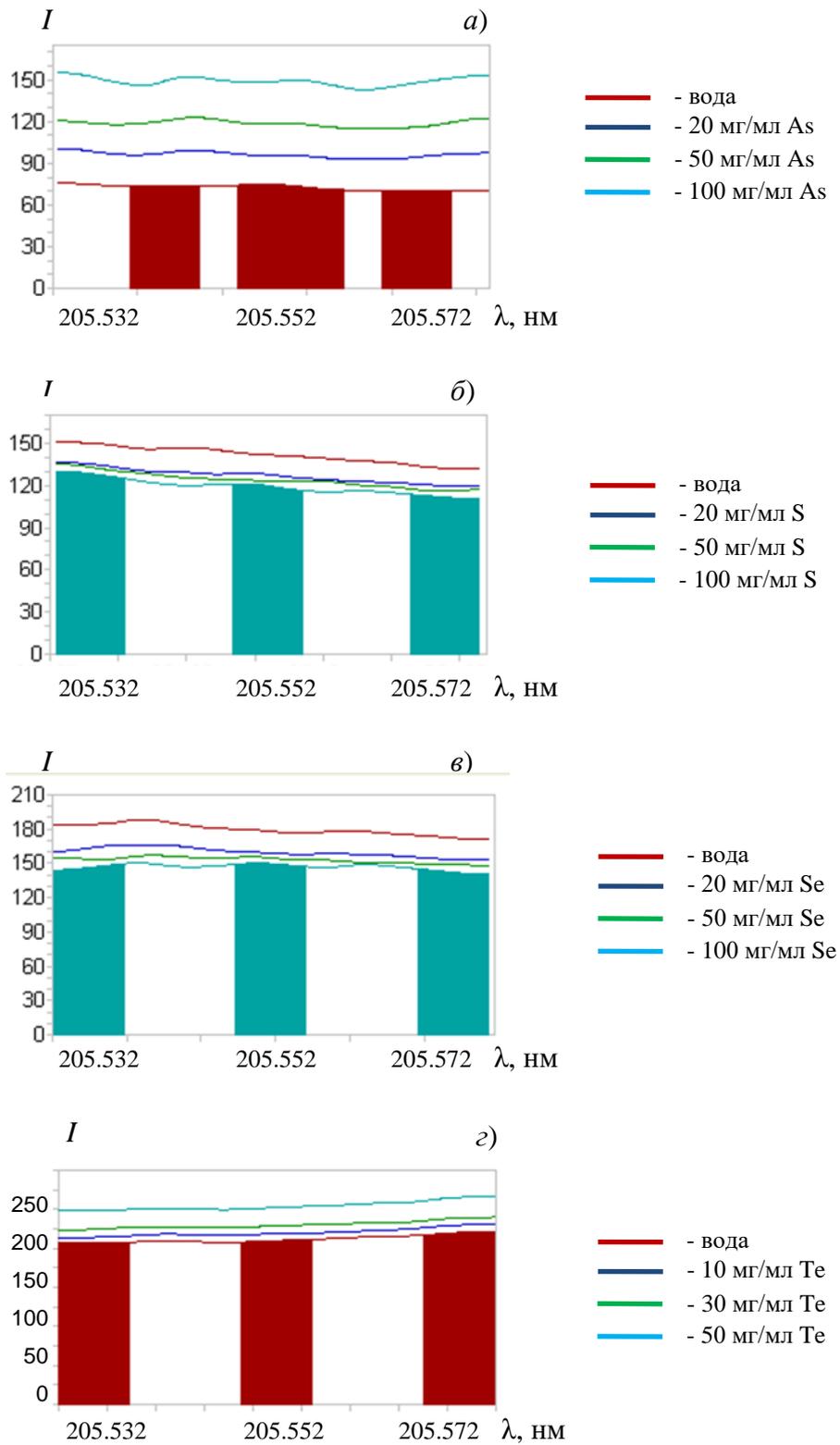


Рисунок 4.1 – Спектральный фон в окрестности линии Cr I 205.552 при распылении в ИСП растворов с различной концентрацией матрицы: а) мышьяка; б) серы; в) селена; г) теллура.

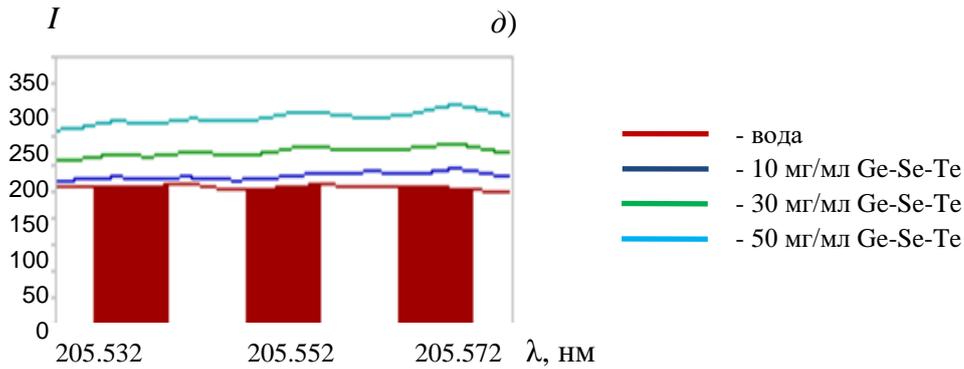


Рисунок 4.1 – Спектральный фон в окрестности линии Cr I 205.552 при распылении в ИСП растворов с различной концентрацией матрицы: д) стекла $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{35}\text{Te}_{35}$.

Так же было установлено, что для большинства выбранных аналитических линий наблюдается монотонный рост отношения *сигнал/шум* при увеличении мощности ИСП (W) до максимально возможной на используемом спектрометре (1350 Вт), а на зависимости отношения *сигнал/шум* от давления распылительного потока Ar (p) наблюдается максимум при $p = 0.2$ psi независимо от значения W , что согласуется с [127]. Поэтому для достижения наименьших пределов определения примесей в стеклах систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te и их высокочистых прекурсорах (As, S, Se и Te) были выбраны $W = 1350$ Вт и $p = 0.2$ psi. Аналитический сигнал измеряли в течение 30 с, т.к. дальнейшее увеличение длительности накопления сигнала не приводило как к существенному снижению стандартного отклонения аналитического сигнала, так и к увеличению коэффициентов чувствительности.

4.3. Исследование матричных помех при АЭС-ИСП анализе As, S, Se, Te и стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te

Для достижения низких пределов определения примесей в халькогенидных стеклах и их прекурсорах важной задачей являлось исследование влияния матричных элементов на аналитические сигналы примесей и выбор оптимальной концентрации матрицы во вводимых в ИСП растворах.

Для исследования матричных помех использовали модельные растворы проб, которые готовили на основе высокочистых As, S, Se, Te, стекол систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и стандартных растворов солей определяемых элементов.

Более подробно влияние матрицы на аналитические сигналы примесей рассмотрено на примере As, концентрацию которого в растворах варьировали от 10 до 150 мг/мл. На рисунках 4.2–4.5 в виде диаграмм представлены примеры экспериментально полученных зависимостей от массовой концентрации мышьяка (w_{As}) в анализируемых растворах: а) коэффициентов чувствительности (k); б) стандартного отклонения аналитического сигнала при распылении в ИСП растворов контрольного опыта (S_b), приготовленных с использованием высокочистого As; в) пределов определения примесей в растворах (w_{lim}), рассчитанных по формуле (6S-критерий):

$$w_{lim} = \frac{6 \cdot S_b}{k} \quad (4.1)$$

и г) пределов определения примесей в твердых пробах As (X_{lim}), рассчитанных по формуле:

$$X_{lim} = \frac{6 \cdot S_b \cdot V}{k \cdot m}, \quad (4.2)$$

где m – масса аналитической навески пробы, V – объем раствора пробы.

Такой способ оценки согласуется с [128–131].

Для удобства восприятия диаграмм значения k , S_b и w_{lim} нормированы на соответствующие значения при $w_{As} = 0$ мг/мл (анализ чистого водного раствора HNO_3 (1:100) с $w_{As} < 1$ мкг/л, т.е. без добавки As) (рисунки 4.2–4.4), а значения X_{lim} нормированы на соответствующие значения при $w_{As} = 100$ мг/мл (рисунок 4.5)¹. Относительная расширенная неопределенность значений k составила не более 0.1, значений S_b , w_{lim} и X_{lim} – не более 0.3 (коэффициент охвата 2, количество параллельных измерений 120–140; обобщены данные серии экспериментов, выполненных в течение 7-ми месяцев).

¹ Отдельные обозначения нормированным величинам k , S_b , C_{lim} и X_{lim} не присваивали.

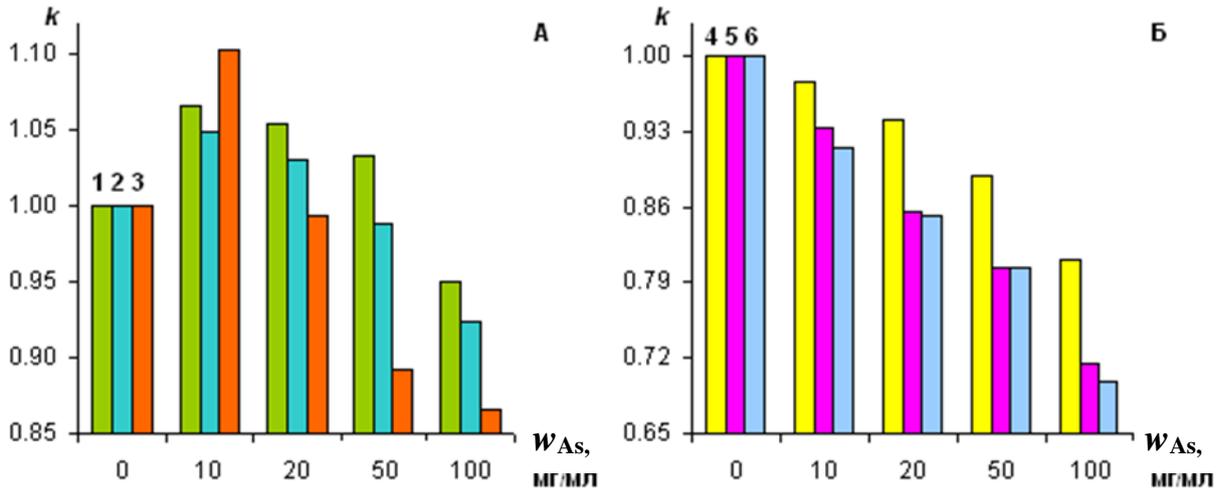


Рисунок 4.2 – Диаграммы зависимости нормированных значений коэффициента чувствительности (k) от концентрации As в анализируемых растворах (w_{As}):

«А» – атомные линии Na I 589.592 нм, Cu I 324.754 нм и Pb I 283.306 нм (столбики с номерами 1, 2, 3 соответственно); «Б» – ионные линии Mn II 257.610 нм, Fe II 259.940 нм и Pb II 220.353 нм (столбики с номерами 4, 5, 6 соответственно).

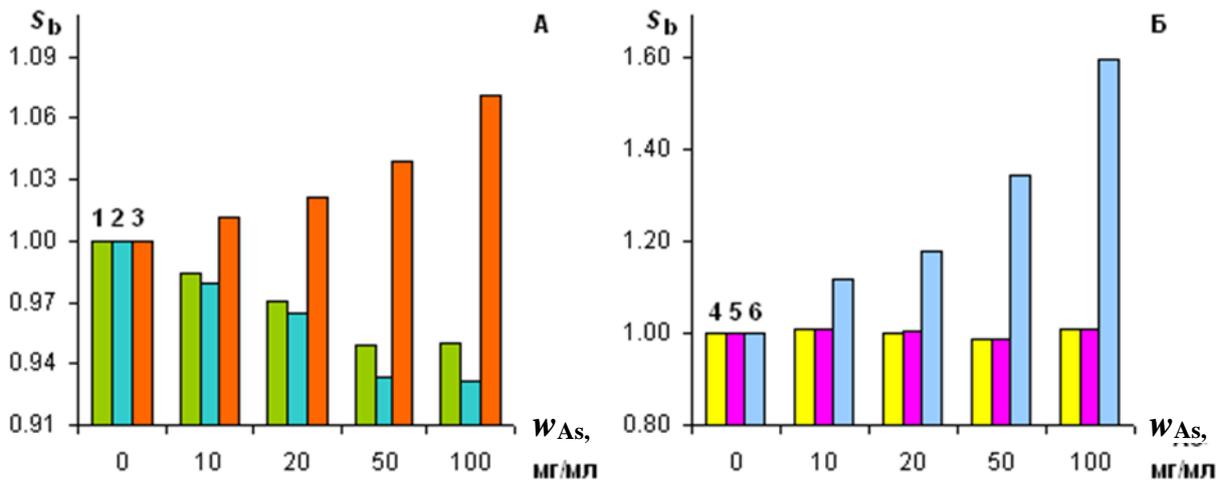


Рисунок 4.3 – Диаграммы зависимости нормированных значений стандартного отклонения аналитического сигнала при распылении в ИСП растворов контрольного опыта (S_b) от концентрации As в этих растворах (w_{As}):

«А» – атомные линии Na I 589.592 нм, Cu I 324.754 нм и Pb I 283.306 нм (столбики с номерами 1, 2, 3 соответственно); «Б» – ионные линии Mn II 257.610 нм, Fe II 259.940 нм и Pb II 220.353 нм (столбики с номерами 4, 5, 6 соответственно).

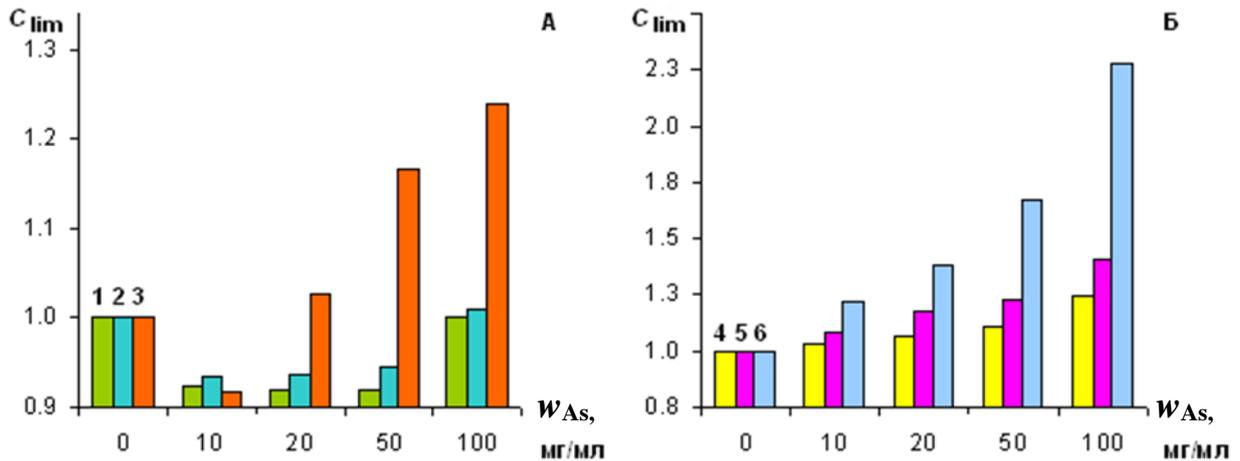


Рисунок 4.4 – Диаграммы зависимости нормированных значений пределов определения примесей в растворах проб (w_{lim}) от концентрации As в этих растворах (w_{As}):

«А» – атомные линии Na I 589.592 нм, Cu I 324.754 нм и Pb I 283.306 нм (столбики с номерами 1, 2, 3 соответственно); «Б» – ионные линии Mn II 257.610 нм, Fe II 259.940 нм и Pb II 220.353 нм (столбики с номерами 4, 5, 6 соответственно).

Видно (Рисунки 4.2, 4.3), что с увеличением w_{As} от 0 мг/мл до 100 мг/мл величины k и S_b могут как снижаться, так и возрастать, в зависимости от свойств конкретной аналитической линии (потенциал возбуждения и энергия ионизации соответствующих ей атомов, характер изменения спектрального фона в окрестности конкретной аналитической линии и др. при изменении концентрации As в растворе), но не более чем в ≈ 1.6 раза. Изменение коэффициентов чувствительности связано в основном с изменением физических характеристик ИСП (температура, концентрация электронов и др.) и с влиянием матрицы на эффективность распыления растворов [91, 95]. Изменение S_b , в основном, связано с влиянием атомов и ионов As на уровень фонового излучения, т.к. основным видом шума в АЭС-ИСП является фликкер-шум [91, 95]. Таким образом, при увеличении c_{As} эти факторы приводят к изменению w_{lim} в 0.9–2.3 раза (Рисунок 4.4) по сравнению с раствором без матрицы (т.е. при $w_{As} = 0$ мг/мл). С другой стороны, увеличение w_{As} приводит к увеличению знаменателя дроби в выражении (4.2) и существенному снижению пределов определения примесей в твердой пробе As при увеличении w_{As} до 100 мг/мл (Рисунок 4.5).

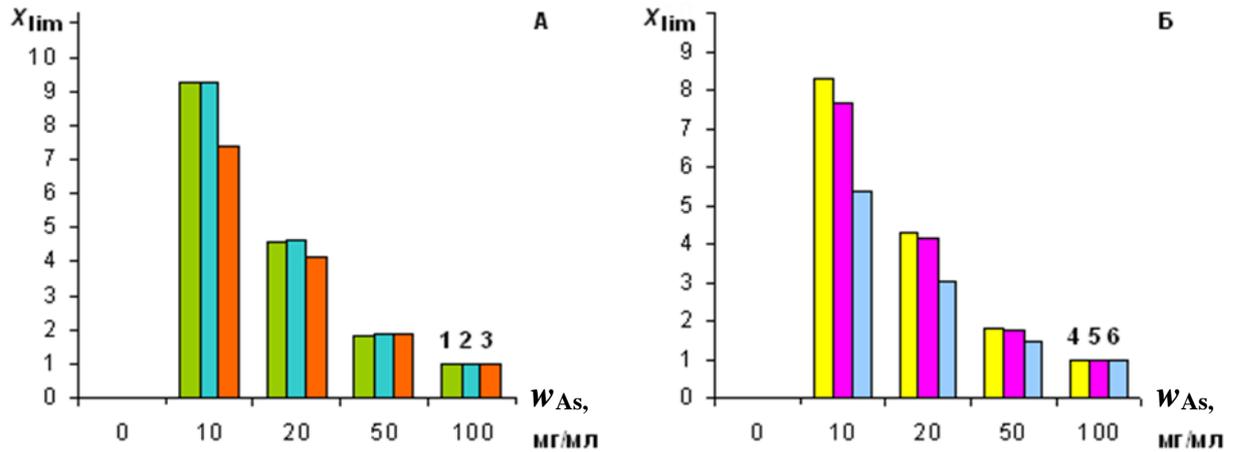


Рисунок 4.5 – Диаграммы зависимости нормированных значений пределов определения примесей в твердых пробах (X_{lim}) от концентрации As в анализируемых растворах:

«А» – атомные линии Na I 589.592 нм, Cu I 324.754 нм и Pb I 283.306 нм (столбики с номерами 1, 2, 3 соответственно); «Б» – ионные линии Mn II 257.610 нм, Fe II 259.940 нм и Pb II 220.353 нм (столбики с номерами 4, 5, 6 соответственно).

При распылении в ИСП растворов проб с концентрацией As более 100 мг/мл значительно возрастают загрязнения инжекторной трубки ИСП-горелки продуктами термического распада аэрозоля, хотя As при этом еще не создает существенные спектральные помехи. Поэтому для АЭС-ИСП анализа было решено использовать растворы проб с $w_{As} = 100$ мг/мл.

Основываясь на том, что S, Se, Ge, Te обладают сравнительно высокими потенциалами ионизации (Таблицы 3.6, 3.14), характеризуются, как и мышьяк, достаточно простыми эмиссионными спектрами и, как следствие, не приводят к существенным матричным помехам [91], для анализа этих веществ выбрали аналогичную концентрацию матрицы (100 мг/мл – для S, Se, As-S, As-Se; 50 мг/мл – для Te и Ge-Se-Te с целью снижения разрушающего действия остаточного количества фтористоводородной кислоты на материалы горелки).

На Рисунке 4.6 приведены примеры влияния различной концентрации матричных элементов As, S, Se, Te и Ge в распыляемых в ИСП растворах на сигнал примеси Cr.

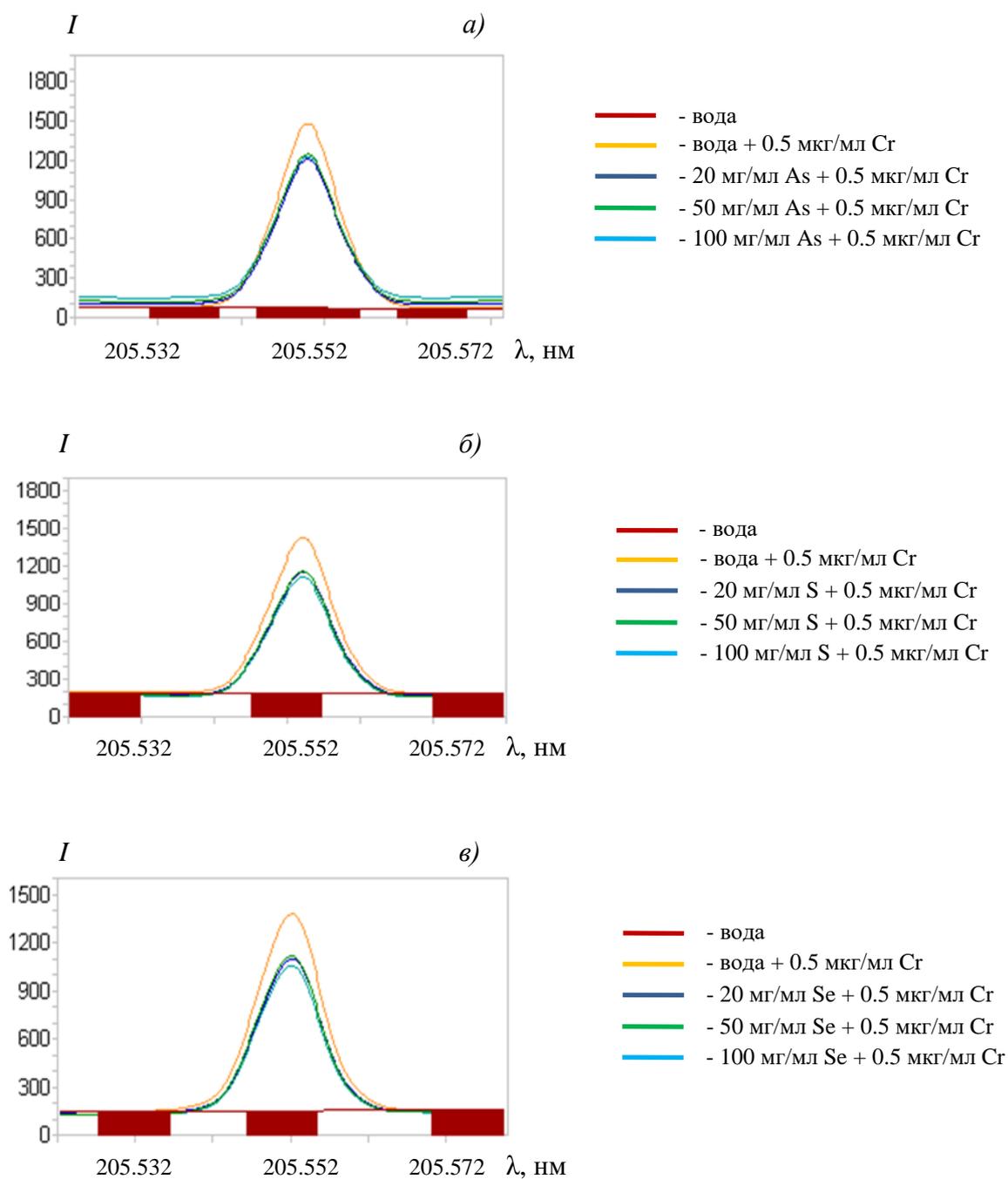


Рисунок 4.6 – Спектры растворов в окрестности линии Cr I 205.552 при распылении в ИСП растворов с различной концентрацией матрицы: а) мышьяка; б) серы; в) селена – с добавкой Cr 0.5 мкг/мл.

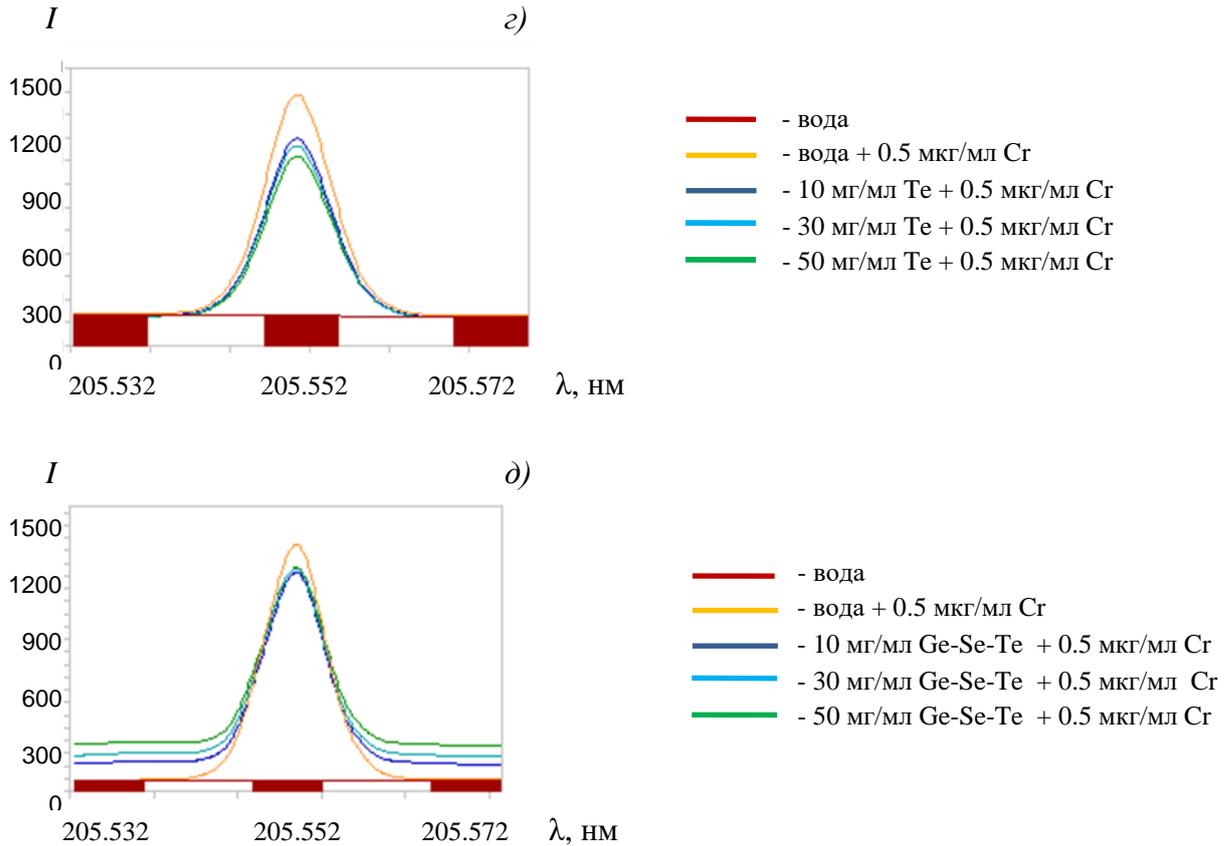


Рисунок 4.6 – Спектры растворов в окрестности линии Cr I 205.552 при распылении в ИСП растворов с различной концентрацией матрицы: *з)* теллура; *д)* $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{35}\text{Te}_{35}$ – с добавкой Cr 0.5 мкг/мл.

Как видно из рисунков, происходит некоторое занижение сигнала Cr в растворах соответствующих матриц по сравнению с водным раствором примеси, однако, даже для наиболее концентрированных растворов оно не превышает 1.3 раза.

Экспериментально установлено, что при анализе растворов с $w_{\text{As, S, Se, As-S, As-Se}} = 100$ мг/мл, $w_{\text{Te, Ge-Se-Te}} = 50$ мг/мл, коэффициенты чувствительности для большинства аналитических линий изменяются не более чем в 1.6 раз по сравнению с растворами без матрицы. Отсюда следует, что использование градуировочных растворов без матрицы при проведении анализа методом внешних стандартов приведет к значимому систематическому смещению. Поэтому анализ растворов проб данных веществ проводили методом добавок, т.к.

этот путь учета матричных помех является наиболее простым при отсутствии значимых спектральных наложений со стороны матричных элементов.

Для учета влияния матрицы на аналитические сигналы примесей вводили коэффициент γ , для оценки которого в ИСП многократно распыляли растворы, содержащие одинаковую концентрацию примесей:

- без матричных элементов;
- с различной концентрацией матрицы (10–100 мг/мл).

Поправочные коэффициенты γ находили по формуле:

$$\gamma = \frac{\bar{I}_{\text{пр.}} - \bar{I}_{\text{хол.}}}{\bar{I}_{\text{пр.}} \cdot \bar{I}_{\text{хол.}}} \quad (4.3)$$

где $\bar{I}_{\text{пр.}}$ и $\bar{I}_{\text{пр.}}$ – среднее значение аналитического сигнала примеси в растворе без матрицы и содержащем матричный элемент, соответственно ($N = 10$); $\bar{I}_{\text{хол.}}$ и $\bar{I}_{\text{хол.}}$ – среднее значение аналитического сигнала в растворе холостого опыта без матрицы и содержащем матричный элемент, соответственно ($N = 10$).

Воспроизводимость поправочных коэффициентов γ характеризуется $s_{\gamma} \sim 3\text{--}5\%$ (в условиях изменения таких факторов, как оператор и время анализа), что позволяет при построении ГЗ использовать градуировочные растворы и растворы холостого опыта без матрицы, скорректировав конечный результат с учетом данных коэффициентов. Найденные значения коэффициентов матричного влияния на аналитические сигналы примесей в растворах с $w_{\text{As, S, Se, As-S, As-Se}} = 100$ мг/мл, $w_{\text{Te, Ge-Se-Te}} = 50$ мг/мл приведены в Приложении А.

4.4. Метрологические характеристики методик определения примесей в As, S, Se, Te и стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te

Таким образом, схожий характер влияния данных матриц на коэффициенты чувствительности, достаточно простые эмиссионные спектры As, S, Se, Ge, Te и относительно высокие потенциалы ионизации данных атомов приводят к тому,

что пределы определения широкого круга примесей в растворах As, S, Se, Te и стекол систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te, оцененные по формуле (4.2), близки и находятся на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас. (Таблица 4.3). Подробнее пределы определения примесей даны в Приложении А.

Таблица 4.3 – Значения пределов определения примесей в мышьяке, сере, селене, теллуре 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 <i>a-g</i>	$5 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-6}$	Mo	II 202.030 <i>a-g</i>	$1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$
Al	I 396.152 <i>a-g</i>	$(2-4) \cdot 10^{-6}$	Na	I 589.592 <i>a-g</i>	$(1-4) \cdot 10^{-6}$
Au	I 242.795 <i>a-g</i>	$4 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$	Nb	II 309.418 <i>a-g</i>	$(1-6) \cdot 10^{-6}$
As	I 189.042 <i>b, c, d, g</i>	$4 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-5}$	Ni	II 221.647 <i>a-g</i>	$(2-6) \cdot 10^{-6}$
B	I 208.893 <i>a-g</i>	$1 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-5}$	P	I 178.284 <i>a-g</i>	$(5-8) \cdot 10^{-5}$
Ba	II 455.403 <i>a-g</i>	$4 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$	Pb	II 220.353 <i>a-g</i>	$2 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$
Be	II 313.107 <i>a-g</i>	$(1-4) \cdot 10^{-7}$	Rb	I 780.023 <i>a-g</i>	$(2-4) \cdot 10^{-5}$
Bi	I 223.061 <i>a-g</i>	$(1-8) \cdot 10^{-5}$	Re	II 227.525 <i>a-g</i>	$3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$
Ca	II 393.366 <i>a-g</i>	$5 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$	S	I 180.731 <i>a, b, d, e, g</i>	$(1-6) \cdot 10^{-5}$
Cd	II 226.502 <i>a-g</i>	$1 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-6}$	Sb	I 206.833 <i>a-g</i>	$5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$
Co	II 238.892 <i>a-g</i>	$5 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-6}$	Se	I 196.090 <i>a, c, d, f</i>	$(5-6) \cdot 10^{-6}$
Cr	II 267.716 <i>a-g</i>	$3 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-6}$	Si	I 252.411 <i>a-g</i>	$(2-6) \cdot 10^{-5}$
Cu	I 324.754 <i>a-g</i>	$(1-7) \cdot 10^{-6}$	Sn	II 189.989 <i>a-g</i>	$2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$
Fe	II 259.940 <i>a-g</i>	$5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-6}$	Sr	II 407.771 <i>a-g</i>	$7 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-7}$
Ga	I 417.206 <i>a-g</i>	$3 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-5}$	Ta	II 263.558 <i>a-g</i>	$2 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-5}$
Ge	I 265.118 <i>a-f</i>	$1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$	Te	I 238.578 <i>a, b, c, e, f</i>	$(1-4) \cdot 10^{-5}$
Hf	II 263.871 <i>a-g</i>	$(1-3) \cdot 10^{-5}$	Ti	II 334.941 <i>a-g</i>	$3 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$
Hg	II 194.227 <i>a-g</i>	$3 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$	Tl	II 190.856 <i>a-g</i>	$2 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-5}$
In	II 230.606 <i>a-g</i>	$5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$	V	II 309.311 <i>a-g</i>	$(1-4) \cdot 10^{-6}$
K	I 766.490 <i>a-g</i>	$(2-5) \cdot 10^{-6}$	W	II 239.709 <i>a-g</i>	$2 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-5}$
La	II 333.749 <i>a-g</i>	$2 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-5}$	Y	II 371.030 <i>a-g</i>	$1 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-6}$
Li	I 670.776 <i>a-g</i>	$(1-5) \cdot 10^{-7}$	Zn	I 213.856 <i>a, b, c, e, f</i>	$(2-7) \cdot 10^{-7}$
Mg	II 279.553 <i>a-g</i>	$(2-7) \cdot 10^{-7}$		II 202.548 <i>d, g</i>	$(2-4) \cdot 10^{-6}$
Mn	II 257.610 <i>a-g</i>	$(2-6) \cdot 10^{-7}$	Zr	II 327.305 <i>a-g</i>	$(1-5) \cdot 10^{-6}$

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.

Различия в пределах определения ряда примесей (Cd, Cr, Ti, Zn и др.) в растворах Te и стекол системы Ge-Se-Te от таковых в растворах As, S, Se и стеклах систем As-S, As-Se примерно в 8–15 раз могут быть связаны с более низкими потенциалами ионизации атомов Ge и Te, по сравнению с атомами As, S, Se (Таблицы 3.6, 3.14), что, с одной стороны, обуславливает большее влияние данных матричных элементов на уровень фонового сигнала, а, с другой, влияет на параметры ИСП и снижает ее температуру, приводя, тем самым, к снижению эффективности возбуждения атомов и ионов определяемых элементов [91, 94, 95]. Данные эффекты в совокупности приводят к уменьшению коэффициентов чувствительности и, как следствие, к ухудшению пределов определения примесей.

Для оценки относительной стандартной неопределенности результатов анализа использовали показатель промежуточной прецизионности, характеризующийся s_r результатов, полученных в условиях таких изменяющихся факторов, как время, оператор, дозаторы, мерная посуда – в рамках одной лаборатории; и рассчитанный для анализируемых растворов с различной концентрацией определяемых элементов. Значения s_r промежуточной прецизионности приведены в Приложении А. Относительную расширенную неопределенность результатов рассчитывали по формуле (3.40). Значения относительной стандартной неопределенности ($u_r(X)$) и относительной расширенной неопределенности результатов ($U_r(X)$) представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – 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

Стоит отметить, что зависимость показателя промежуточной прецизионности от концентрации примесей во всех исследуемых системах носит схожий характер

для всех аналитических линий, если концентрация примесей выражена в единицах ПО, что согласуется с литературными данными [91]. Небольшие различия, по-видимому, связаны со случайными эффектами, а также с ограниченным числом параллельных измерений.

4.5. Подтверждение правильности результатов

Правильность результатов определения примесей в мышьяке проверяли способом «введено-найдено» (Приложение Б) и сопоставлением с результатами анализа проб As, полученными методом АЭС-ДР по методике [58] и методом ААС-ЭТА по методике [67]. Экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии статистически значимого систематического смещения в интервале вплоть до X_{lim} (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Сопоставление результатов определения ряда примесей (% мас.) в коммерческом As ($N = 7$, коэффициент охвата 2)

Элемент	АЭС-ИСП	ААС-ЭТА [67]	АЭС-ДР [58]*
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	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	не определяли	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$

Примечания: * – методика анализа включает концентрирование примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой;

** – знаком «<<» отмечены пределы обнаружения примесей.

В Таблице 4.6 приведены результаты анализа пробы высокочистого мышьяка, очищенного вакуумной сублимацией, полученные методом АЭС-ИСП по разработанной методике, и методом АЭС-ДР с предварительным концентрированием нелетучих примесей отгонкой матрицы из графитового электрода с насадкой [58]. Видно, что результаты анализа согласуются, а круг определяемых методом АЭС-ИСП примесей значительно шире, чем методом АЭС-ДР с концентрированием примесей отгонкой матрицы.

Таблица 4.6 – Сопоставление результатов анализа (% мас.) высокочистого As ($N = 7$, коэффициент охвата 2)

Элемент	АЭС-ИСП	АЭС-ДР [58]*	Элемент	АЭС-ИСП	АЭС-ДР [58]
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 [58] не определяют.

Правильность результатов определения примесных элементов в S, Se, Te, а также стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te подтверждали способом «введено-найденно». Для этого к анализируемым пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС и проводили процедуру пробоподготовки согласно подобранным условиям (Таблицы 4.1, 4.2). Полученные результаты представлены в Приложении Б и в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено», на основе чего можно сделать вывод о правильности результатов разработанных методик анализа. Относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности результатов s_r составило 5–30 %.

* * *

Оценены возможности определения примесей в халькогенидных стеклах систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te и их высокочистых прекурсорах (As, S, Se, Te) методом АЭС-ИСП. Изучены матричные помехи, выбраны аналитические линии определяемых примесей и условия анализа. Установлено, что относительно слабые матричные помехи позволяют использовать для анализа растворы проб с концентрацией As, S, Se, As-S, As-Se до 100 мг/мл; Te и Ge-Se-Te – до 50 мг/мл – с целью достижения низких пределов определения примесей. Проведение пробоподготовки в химической посуде из ПФА и использование доочищенных реактивов позволило добиться практического отсутствия влияния загрязнений на пределы определения большинства примесей. На основе проведенных исследований разработаны экспрессные методики анализа стекол систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te и их высокочистых прекурсоров без проведения концентрирования примесей. В круг определяемых примесей входят 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 и Zr, включая распространенные элементы (Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Si и др.), определение которых с низким пределом затруднено, и обычно теряемые при концентрировании отгонкой матрицы (B, P, S, Sb, Se, Te). Пределы определения примесей

составляют 10^{-7} – 10^{-5} % мас., что отвечает требованиям к чистоте халькогенидных стекол для волоконной оптики.

По сравнению с известными в литературе методиками определения примесей в прекурсорах халькогенидных стекол – расширен круг определяемых элементов, достигнуты низкие пределы определения примесей без использования стадии концентрирования. АЭС-ИСП методики определения широкого круга примесей в халькогенидных стеклах разработаны впервые.

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.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Чурбанов М.Ф. Очистка расплавов стекол системы As–Se вакуумной дистилляцией // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 8. № 3. С. 363–370.
3. Karbanov, S. G., Zlomanov, V. P., Novoselova, A. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 1968. V. 4. P. 1874–1877.
4. S. Bhosle, K. Gunasekera, P. Boolchand. Melt Homogenization and Self-Organization in Chalcogenides-Part I // *International Journal of Applied Glass Science*. 2012. V. 3. № 3. P. 189–204.
5. Борисова З.У. *Химия стеклообразных полупроводников* – Л.: Изд-во МГУ. 1972. Т.6. С. 234–259.
6. A.B. Seddon, M.J. Laine. Chalcogenide glasses for acousto-optic devices II: As-Ge-Se systems // *Proc. Xth Int. Symp. on Non-Oxide Glasses*. June. 19–22. 1996. Corning, NY, USA. P.s1–s7.
7. Kobelke J., Kirchhof J., Scherrler M., Schwuchchow A. Chalcogenide glasses single mode fibers – preparation and properties // *J. Non-Crystal. Solids*. 1999. V. 256&257. P. 226–231.
8. M. F. Churbanov, E. M. Dianov, V. V. Gerasimenko, V. G. Plotnichenko, A. A. Pushkin, G. E. Snopatin. High purity arsenic-sulfide glasses and fibers with minimum attenuation of 12 dB/km // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009. V. 3. № 7. P. 669–671.
9. M. F. Churbanov, V. S. Shiryayev, I. V. Skripachev, G. E. Snopatin, V. G. Pimenov, S. V. Smetanin, R. M. Shaposhnikov, I. E. Fadin, Yu. N. Pyrkov, and V. G. Plotnichenko. High-Purity As₂S_{1.5}Se_{1.5} Glass Optical Fibers // *Inorganic Materials*. 2002. V. 38. № 2. P. 193–197.

10. Скрипачев И.В., Плотниченко В.Г., Снопатин Г.Е., Пушкин А.А., Чурбанов М.Ф. Изготовление двухслойных световодов на основе высокочистых стекол систем As-S, As-Se, Ge-As-Se // *Высокочистые вещества*. 1994. № 4. С. 34–41.
11. Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, Ю.Н. Пырков, И.В. Смольников, С.А. Колескин, Г.Г. Девярых, М.Ф. Чурбанов, Г.Е. Снопатин, И.В. Скрипачев, Р.М. Шапошников. Одномодовые волоконные световоды из стекол системы As-S // *Неорганические материалы*. 2003. Т. 39. № 6. С. 741–745.
12. G.E. Snopatin, V.S. Shiryayev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, and M.F. Churbanov. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // *Inorganic Materials*. 2009. V. 45. № 13. P. 1439–1460.
13. V.S. Shiryayev, C. Boussard-Pledel, P. Houizot, T. Jouan, J.-L. Adam, J. Lucas. Single-Mode Infrared Fibers Based on Te-As-Se Glass System // *Materials Science and Engineering B*. 2006. V. 127. P. 138–143.
14. M.F. Churbanov, V.S. Shiryayev, A.I. Suchkov, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimenko, R.M. Shaposhnikov, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, Yu.N. Pyrkov, J. Lukas, and J.-L. Adam. High purity As-S-Se and As-Se-Te glasses and optical fibers // *Inorganic Materials*. 2007. V. 43. № 4. P. 506–512.
15. Скрипачев И.В., Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф., Бойко В.А., Багров А.М. Высокочистые халькогенидные стекла для волоконной оптики // *Высокочистые вещества*. 1987. № 1. С. 121–129.
16. M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, V.S. Shiryayev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov. Recent advances in preparation of high-purity glasses based on arsenic chalcogenides for fiber optics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. P. 2352–2357.
17. *Высокочистые вещества*. Коллектив авторов. – М.: «Научный мир». 2018. 996 с. Ред. коллегия: М.Ф. Чурбанов, Ю.А. Карпов, П.В. Зломанов, В.А. Федоров. Рецензенты: Ю.А. Золотов, Н.Т. Кузнецов. С. 830.
18. А.Е. Курганова, Г.Е. Снопатин, А.И. Сучков. Определение макросостава стекол систем As-S, As-Se, As-S-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45. № 12. С. 1506–1510.

19. А.Е. Курганова. Методика определения содержания макрокомпонентов в стеклах системы As–Se // Перспективные материалы. 2010. С. 137–141.
20. Sanghera J.N., Aggarwal I.D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 256&257.P. 6–16.
21. Hocde S., Boussard-Pledel C., Fonteneau G., Lucas J. Chalcogenide based glasses for IR fiber chemical sensors // Solid States Sciences. 2001. V. 3, № 3. P. 279–284.
22. Le Coq D., Michel K., Fonteneau G., Hocde S., Boussard-Pledel C., Lucas J. Infrared chalcogenide glasses: chemical polishing and fibre remove spectroscopy. 2001. V. 3, № 3. P. 233–239.
23. Le Coq D., Michel K., Boussard-Pledel C., Fonteneau G., Lucas J. Optical fiber engineering for biological analysis // Proc. SPIE. 2001. V. 4253-05. P. 19–29.
24. C. Boussard-Plédel. Chalcogenide waveguides for infrared sensing. – in Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. – Woodhead Publishing Limited. 2014. P. 381–410.
25. V.S. Shiryaev, M.F. Churbanov. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. – in Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. – Woodhead Publishing Limited. 2014. P. 11.
26. Shoji Tsuchihashi and Yoji Kawamoto. Properties and structure of glasses in the system As-S // Journal of Non-Crystalline Solids. 1971. V. 5. P. 286–305.
27. Ohmachi Y. Refractive index of vitreous As₂Se₃ // Journal of the Optical Society of America. 1973. V. 63. № 5. P. 630–631.
28. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла.– Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1983. 344 с.
29. Л.А. Кулакова, Б.Т. Мелех, С.А. Грудинкин, А.П. Данилов. Ge–Te–Se- и Ge–Te–Se–S-сплавы – новые материалы для акустооптических устройств ближнего, среднего и дальнего инфракрасных диапазонов // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 10. С. 1435–1439.
30. К.А. Aly. Optical properties of Ge–Se–Te wedge-shaped films by using only transmission spectra // Journal of Non-Crystalline Solids. 2009. V. 355. P. 1489–1495.

31. Машин Н.И., Лебедева Р.В., Туманова А.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ порошковых проб As_xSe_{100-x} // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 4. С. 388–391.
32. Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, К.У. Бобохужаев. Рентгенофлуоресцентный анализ стекол системы Ge–As–Se с возбуждением флуоресценции рентгеновским излучением и электронным пучком // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 9. С. 1019–1024.
33. Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Н.Н. Смирнова, Теруков Е.И. Определение состава стекол и пленок As–Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 22. С. 15–22.
34. Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Н.Н. Смирнова, Теруков Е.И. Определение состава бинарных халькогенидных стекол методом рентгенофлуоресцентного анализа // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 1. С. 26–29.
35. Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, А.В. Николаева, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. Определение состава многокомпонентных халькогенидных полупроводников методом рентгенофлуоресцентного анализа // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 2. С. 272–277.
36. Igor V. Skripachev, Mohamed El-Amraoui, and Younes Messaddeq. Study of the Glass Transition Temperature of As-S Glasses for the Fabrication of Chalcogenide Optical Fibers // International Journal of Applied Glass Science. 2013. V. 4. № 3. P. 256–265.
37. L. Petit, N. Carlie, K. Richardson. Thermal and structural characterization of selenium-rich As–Se fibers // Materials Science and Engineering B. 2009. V. 156. P. 32–35.
38. V.S. Shiryaev, M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, V.G. Plotnichenko, E.V. Karaksina, T.V. Kotereva, V.V. Koltashev, A.D. Plechovich. Preparation of core-clad arsenic-rich As–Se glass fiber // Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. V. 448. P. 11–15.

39. N. Prasad, D. Furniss, H.L. Rowe, C.A. Miller, D.H. Gregory, A.B. Seddon. First time microwave synthesis of $As_{40}Se_{60}$ chalcogenide glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. V. 356. P. 2134–2145.
40. Roman Svoboda, Daniela Brandova, Maria Chromcikova, Michal Setnicka, Jozef Chovanec, Andrea Cerna, Marek Liska, Jiri Malek. Se-doped $GeTe_4$ glasses for far-infrared optical fibers // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 695. P. 2434–2443.
41. Z. Cernosek, E. Cernoskova, M. Hejdova, J. Holubova, R. Todorov. The properties and structure of Ge–Se–Te glasses and thin films // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 460. P. 169–177.
42. K.A. Aly. Optical properties of Ge–Se–Te wedge-shaped films by using only transmission spectra // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009. V. 355. P. 1489–1495.
43. Дианов Е.М., Петров М.Ю., Плотниченко В.Г., Сысоев В.К. Оценка минимальных оптических потерь в халькогенидных стеклах // *Квантовая электроника*. 1982. Т. 9, № 4. С. 798–800.
44. Hewak D.W., Brady D., Curry R.J., Elliott G., Huang C.C., Hughes M., Knight K., Mairaj A., Petrovich M.N., Simpson R.E., Sproat C. Chalcogenide glasses for photonics device applications. In, Murugan, G.S. (ed.) // *Photonic Glasses and Glass-Ceramics*. 2010. Kerala, State of, IN. Research Signpost. P. 29–102.
45. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. – М.: Мир. 1986. 558 с., ил. С. 367.
46. A.P. Paiuk, A.V. Stronski, N.V. Vuichyk, A.A. Gubanova, Ts.A. Krys'kov, P.F. Oleksenko. Mid-IR impurity absorption in As_2S_3 chalcogenide glasses doped with transition metals // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2012. V. 15. № 2. P. 152–156.
47. M. Hughes, J.E. Aronson, W.S. Brocklesby, D.P. Shepherd, D.W. Hewak and R.J. Curry. Transition metal-doped chalcogenide glasses for broadband near-infrared sources // *Solid State Laser Technologies and Femtosecond Phenomena*. 2004. V. 5620. P. 289–296.

48. Churbanov M.F., Shiryaev V.S., Smetanin S.V., Pimenov V.G., Zaitseva E.A., Kryukova E.B., and Plotnichenko V.G. Effect of Oxygen Impurity on the Optical Transmission of $As_2Se_{3.4}$ Glass // *Inorganic Materials*. 2001. V. 37. № 11. P. 1389–1396.
49. Shiryaev V.S., Smetanin S.V., Ovchinnikov D.K., Churbanov M.F., Kryukova E.B., and Plotnichenko V.G. Effect of Oxygen and Carbon Impurities on the Optical Transmission of As_2Se_3 Glass // *Inorganic Materials*. 2001. V. 37. № 11. P. 1389–1396.
50. Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Чурбанов М.Ф. Газохроматографическое определение растворенных газов и других летучих веществ в халькогенах и халькогенидах // *Журнал аналитической химии*. 1982. Т. 37. № 8. С. 1502–1504.
51. Крылов В.А., Салганский Ю.М., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Газохроматографическое исследование примесного состава стекла As_2S_3 // *Аналитика и контроль*. 2004. Т. 8. № 3. С. 248–252.
52. Kovalev I.D., Malyshev K.N., and Shmonin P.A. Tandem Reflectron Laser Mass Spectrometer: Design and Operating Principle // *Zh. Anal. Khim.* 1998. № 1. P. 38–42.
53. И.Р. Шелпакова, А.Э. Россин, Т.А. Чанышева, О.И. Щербакова, В.Г. Крючков. Атомно-эмиссионное определение примесей в высокочистом мышьяке с предварительной отгонкой основы в виде оксида // *Высокочистые вещества*. 1991. № 5. С. 170–175.
54. Пименов В.Г., Прончатов А.Н., Максимов Г.А., Шишов В.Н., Щеплягин Е.М., Краснова С.Г. Химико-атомно-эмиссионный анализ высокочистого германия с концентрирование примесей путем парофазного автоклавного разложения пробы в электроде // *Журнал аналитической химии*. 1984. Т. 39. № 9. С. 1636–1640.
55. Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шишов В.Н. Атомно-эмиссионный анализ высокочистого диоксида германия с предварительным парофазным автоклавным концентрированием примесей в электроде // *Журнал аналитической химии*. 1986. Т. 41. № 7. С. 1173–1176.
56. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. № 1. С. 7–10.

57. Т.И. Хаханина, А.Н. Обливанцев, Н.Г. Губина, А.Г. Рыбасов, В.А. Рыжков, В.М. Пичугина, О.Г. Филичкина, Т.Б. Ключева, Е.Е. Чернова. Разработка методов аналитического контроля технологии получения сульфида мышьяка высокой чистоты // *Высокочистые вещества*. 1991. № 3. С. 233–242.
58. 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.
59. Р.В. Лебедева, В.Г. Пименов. Определение кремния в трисульфиде димышьяка и прекурсорах атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей в электроде // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 4. С. 409–412.
60. Черняева Е.А., Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Машин Н.И. Матричные влияния при атомно-эмиссионном анализе селена с концентрированием примесей // *Химия. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. Т. 1. № 6. С. 119–121.
61. Лебедева Р.В., Леонтьева А.А., Туманова А.Н., Машин Н.И. Исследование матричного влияния при атомно-эмиссионном определении примесей в мышьяке // *Журнал аналитической химии*. 2009. Т. 64. № 8. С. 837–839.
62. Sentimenti E., Mazzetto G., Milella E. Determination of impurities in germanium tetrachloride, germanium dioxide and high-purity germanium by Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1993. V. 8. P. 89–92.
63. N.N. Meeravali, J. Arunachalam. Graphite furnace atomic absorption spectrometric (GFAAS) determination of Cu, Cd, Cr, Mn, Ni and Pb in tellurium metal using precipitation and ion-exchange procedures // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1997. V. 358. P. 484–488.
64. А.Ю. Малышев, В.Г. Пименов, Е.А. Зайцева. Определение примесей мышьяка, сурьмы и селена в высокочистой сере // *Аналитика и контроль*. 2000. Т. 4. № 4. С. 329–333.
65. Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А. Анализ высокочистого германия атомно-абсорбционным методом с использованием для концентрирования

примесей парогазового автоклавного вскрытия пробы дифторидом ксенона // *Высокочистые вещества*. 1988. № 1. С. 149–155.

66. E. Ivanova, N. Vracheva, L. Havezov, and N. Jordanov. Microtrace determination of high-purity selenium // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1988. V. 330. P. 516–517.

67. Зеленцова Л.В., Юделевич И.Г. Анализ высокочистого мышьяка атомно-абсорбционным методом // *Журнал аналитической химии*. 1983. Т. 38. № 8. С. 1404–1407.

68. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Монография. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. 1997. 244 с.

69. Кузьмин Н.М., Власов В.С., Бокова Т.А. Радиоактивационный анализ мышьяка // *Журнал аналитической химии*. 1972. Т. 27. № 9. С. 1807–1810.

70. K. Kudo, T. Shigematsu, H. Iso. Substoichiometric determination of trace impurities in high-purity materials by radioactivation analysis // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. 1973. V. 16. P. 139–151.

71. G.V. Veriovkin, E.N. Gilbert, V.A. Mikhailov, V.A. Yakhina. Neutron activation determination of impurities in germanium // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. 1980. V. 59. № 2. P. 361–365.

72. Немордук А.А. Аналитическая химия мышьяка. (Серия «Аналитическая химия элементов»). М., «Наука». 1976. 244 с.

73. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. (Серия «Аналитическая химия элементов»). М., «Наука». 1975. 272 с.

74. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. (Серия «Аналитическая химия элементов»). М., «Наука». 1971. 251 с.

75. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. (Серия «Аналитическая химия элементов»). М., «Наука». 1973. 264 с.

76. M.V. Sukhanov, A.D. Plekhovich, T.V. Kotereva, A.M. Gibin, A.M. Potapov, A.M. Kut'in, and Academician M.F. Churbanov. Thermophysical Properties and Crystal Structure of High-Purity Monoisotopic ^{80}Se // *Doklady Chemistry*. 2016. V. 466. Part 1. P. 11–14.

77. R. Gijbels. Elemental analysis of high-purity solids by mass-spectrometry // *Talanta*. 1990. V. 37. № 4. P. 363–376.
78. X.D. Liu, J. Verlinden and F. Adams. Analysis of high purity arsenic by spark-source mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1986. V. 180. P. 341–348.
79. K. Swenters, J. Verlinden, and R. Gijbels. Analysis of tellurium by spark source mass spectrometry // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1989. V. 335. P. 900–904.
80. V.K. Karandashev, L.B. Bezrukov, V.N. Kornoukhov, S.V. Nosenko, G.G. Glavin, and S.V. Ovchinnikov. Analysis of Germanium and Germanium Dioxide Samples by Mass-Spectrometry and Atomic Emission Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2009. V. 64. № 3. P. 259–267.
81. Дин, Дж. Р. Индуктивно-связанная плазма: Практическое руководство. – СПб.: ЦОП «Профессия». 2017. 200 с.
82. V.K. Karandashev, K.V. Zhernokleeva, V.B. Baranovskaya, and Yu. A. Karpov. Analysis of High-Purity Materials by Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry (Review) // *Inorganic Materials*. 2013. V. 49. № 14. P. 1249–1263.
83. И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно-связанной плазме // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 11. С. 1106–1117.
84. J. Giner Martinez-Sierra, O. Galilea San Blas, J.M. Marchante Gayon, J.I. Garcia Alonso. Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A review // *Spectrochimica Acta Part B*. 2015. V. 108. P. 35–52.
85. В.Т. Суриков, А.А. Пупышев. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектрометрического анализа // *Аналитика и контроль*. 2008. Т. 10. № 2. С. 112–125.
86. Ruey-Lin Ueng, A.C. Sahayam, Shiuh-Jen Jiang and Chia-Ching Wan. Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004. V. 19. P. 681–684.

87. Eiji Toda, Akiharu Hioki, Masaaki Kubota. Determination of impurities in high-purity selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry after acetate-form anion-exchange separation // *Analytica Chimica Acta*. 1996. V. 333. P. 51–58.
88. 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.
89. Matti N., Harry K., Paavo P. Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS, and ETAAS after matrix volatilization: a long-run performance or the method // *Analytical Sciences*. 2014. V. 30. P. 735–738.
90. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе: Сборник научных трудов / [Под ред. Х.И. Зильберштейна]. Л.: Наука. 1987. 223 с.
91. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. М.: ВИНТИ. 1990. Т. 2. 253 с.
92. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер. с англ.– М.: «Недра». 1988. 288 с.– Пер. Изд.: США, 1983.
93. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2002. 202 с.
94. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Часть 1. Матричные неспектральные помехи // *Аналитика и контроль*. 2001. Т.5. №2. С. 112–136.
95. Спектральный анализ чистых веществ / [Под ред. Х.И. Зильберштейна]. СПб: Химия. 1994. 336 с.
96. Зильберштейн Х.И. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе // *Сборник н. тр.* Л.: Наука, 1987, 223 с. // Замираев В.П., Вернидуб О.Д., Гулько И.И. Индуктивно-связанная плазма в аналитическом контроле материалов черной металлургии. С. 158–171.

97. Зильберштейн Х.И. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе // Сборник н. тр. Л.: Наука, 1987, 223 с. // Гулько И.И., Пантелеева Е.Ю. Индукционная плазма в спектрохимическом анализе геологических материалов, С. 199–215.
98. Бухбиндер Г.Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 16–20.
99. Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Бунаков А.В. Разработка методик ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 2. С. 136–149.
100. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2–3. С. 131–181.
101. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 24–29.
102. Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А., Арак М.Н., Шихарева Н.П. Анализ катодной меди на спектрометрах серии iCAP 6000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 11–13.
103. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: «Институт монокристаллов». 2005. 352 с.
104. Демидова М.Г., Васильева И.Г., Верозубова Г.А. Определение состава $ZnGeP_2$ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 6. С. 625–629.

105. ГОСТ 11125-84 (изм. 1). Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. Введен 01.01.86. М.: Стандартиформ. 2006. 26 с.
106. ТУ 6-09-3401-88 (изм. 1–4). Фтористоводородная кислота особо чистая 27-5. Технические условия. Введен 01.10.88. 31 с.
107. Kuehner E. C., Alvares R., Paulsen P. J., Murphy T. J. Production and Analysis of Special High-Purity Acids Purified by Sub-Boiling Distillation // *Anal. Chem.* 1972. V. 44. № 12. P. 2050-2056.
108. Mattinson J.M. Preparation of Hydrofluoric, Hydrochloric and Nitric Acids at Ultralow Levels. // *Analytical Chemistry.* 1972. V. 44. № 9. P. 1715–1716.
109. Mitchel J.W. State-of-the-Art Contamination Control Techniques for Ultratrace Elemental Analysis // *Journal of Radioanalytical Chemistry.* 1982. V. 69. № 1–2. P. 47–105.
110. Гайворонский П.Е., Пименов В.Г. Установка для очистки жидкостей от нелетучих примесей // *Заводская лаборатория.* 1984. Т. 50. № 6. С. 20–21.
111. Tschöpel P. Modern Strategies in the Determination of Very Low Concentrations of Elements in Inorganic and Organic Materials. // *Pure and Appl. Chem.* 1982. V. 54. № 4. P. 913-925.
112. Moody J. R., Beary E. S. Purified Reagents for Trace Metal Analysis // *Talanta.* 1982. V. 29. № 11A. P. 1003-1010.
113. Пименов В.Г. Анализ высокочистого кварцевого стекла методом атомно-эмиссионной спектроскопии с предварительным автоклавным концентрированием примесей в электроде. – Дис. ... канд. хим. наук. – Горький. 1985. 187 с.
114. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Методы получения веществ особой чистоты. М.: Наука. 1976. 64 с.
115. Wiewiorowski T.K., Touro F.J. The sulfur-hydrogen sulfide system // *Journal of Physical Chemistry.* 1966. V.70. № 1. P. 234–238.
116. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов; под. ред. Р.А. Лидина. М.: Химия. 1996. 480 с.

117. Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Часть II. С. 15–32.
118. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия. 1984. 168 с.
119. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994. 268 с.
120. ГОСТ 34100.3-2017 /ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартиформ, 2017. 112 с.
121. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. СПб.: ВНИИИМ им. Д.И. Менделеева. 2002. 142 с.
122. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии. Пер. с англ. Болдырева И. В. СПб.: ЦОП «Профессия». 2011. 320 с.
123. Краткий справочник по химии / [Под ред. Куриленко О.Д.]. – Киев: «Наукова Думка». 1974. 992 с.
124. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии : учеб. пособие. – Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та. 2008. 339 с.
125. Лемешко Б.Ю., Лемешко С.Б. Сравнительный анализ критериев проверки отклонения распределения от нормального закона // Метрология. 2005. №2. С. 3–23.
126. 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.
127. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7. № 3. С. 138–142.

128. IUPAC, Analytical Chemistry Division. Nomenclature, symbol, units and their usage in spectrochemical analysis. II. Data interpretation // *Spectrochimica Acta*, Part B. 1978. V. 33. № 6. P. 241–246.
129. Currie L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *IUPAC Recommendations 1995 // Pure and Applied Chemistry*. 1995. V. 67. P. 1699–1723.
130. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques. *IUPAC Technical Report 1997 / J. Mocak et [al.] // Pure and Applied Chemistry*. 1997. V. 69. P. 297–328.
131. CITAC/EUORACHEM Guide. *Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation*. Edition 2002.

Приложение А. Метрологические характеристики разработанных методик определения примесей в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсорах (As, S, Se, Te)

Таблица А 1 – Значения пределов определения примесей в мышьяке, коэффициентов матричного влияния и показателей промежуточной прецизионности

Элемент	Принадлежность* и длина волны линии, нм	Измерение фона**	X_{lim} , % мас.	Поправочный коэффициент, γ^{***}	S_r ($3 \cdot X_{lim}$)	S_r ($10 \cdot X_{lim}$)	S_r ($100 \cdot X_{lim}$)
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	I 328.068	LR	$6 \cdot 10^{-7}$	1.26	0.26	0.17	0.09
	I 338.289	LR	$7 \cdot 10^{-6}$	1.06	0.20	0.14	0.08
Al	I 396.152	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.24	0.10	0.08
	I 394.401	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.17	0.25	0.20	0.06
Au	I 242.795	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.27	0.18	0.06
	II 208.209	L	$7 \cdot 10^{-6}$	1.56	0.26	0.12	0.06
B	I 208.893	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.30	0.10	0.09
	I 249.678	L	$3 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.20	0.14	0.07
Ba	II 455.403	LR	$5 \cdot 10^{-8}$	1.19	0.30	0.19	0.10
Be	II 313.107	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.21	0.28	0.15	0.09
Bi	I 223.061	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.35	0.23	0.15	0.08
Ca	II 393.366	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.13	0.20	0.12	0.08
	II 396.847	LR	$6 \cdot 10^{-7}$	1.26	0.25	0.16	0.07
Cd	II 226.502	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.31	0.26	0.10	0.10
Co	II 238.892	R	$6 \cdot 10^{-7}$	1.44	0.27	0.18	0.08
	II 230.786	LR	$8 \cdot 10^{-7}$	1.35	0.26	0.19	0.09
Cr	II 267.716	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.30	0.30	0.19	0.09
	II 205.552	LR	$7 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.24	0.20	0.07
Cu	I 324.754	L	$1 \cdot 10^{-6}$	1.00	0.23	0.15	0.06
	I 327.396	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.02	0.28	0.12	0.07
Fe	II 259.940	LR	$7 \cdot 10^{-7}$	1.17	0.26	0.14	0.07
	II 261.187	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.27	0.14	0.05
Ga	I 417.206	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.27	0.10	0.09
	I 294.364	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.32	0.14	0.05

1	2	3	4	5	6	7	8
Ge	I 265.118	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.20	0.15	0.06
Hf	II 263.871	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.32	0.28	0.14	0.09
Hg	II 194.227	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.51	0.26	0.14	0.08
In	II 230.606	R	$7 \cdot 10^{-6}$	1.42	0.25	0.12	0.10
K	I 766.490	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.42	0.20	0.13	0.09
	I 769.896	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.27	0.19	0.06
La	II 333.749	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.34	0.25	0.17	0.05
	II 379.478	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.23	0.17	0.10
Li	I 670.776	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	0.76	0.23	0.12	0.06
Mg	II 279.553	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.18	0.25	0.19	0.08
	II 280.270	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.26	0.29	0.18	0.06
Mn	II 257.610	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.20	0.23	0.15	0.07
	II 259.373	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.15	0.28	0.19	0.06
Mo	II 202.030	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.27	0.20	0.08
Na	I 589.592	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	0.92	0.23	0.11	0.09
Nb	II 309.418	L	$1 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.22	0.20	0.05
Ni	II 221.647	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.21	0.12	0.08
	I 341.476	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	0.91	0.29	0.15	0.10
P	I 178.284	LR	$7 \cdot 10^{-5}$	0.51	0.32	0.14	0.05
Pb	II 220.353	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.21	0.14	0.05
	I 283.306	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.35	0.26	0.16	0.08
Rb	I 780.023	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.55	0.22	0.19	0.10
Re	II 221.426	R	$5 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.30	0.14	0.06
	II 227.525	R	$3 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.27	0.15	0.05
S	I 180.731	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.30	0.29	0.15	0.06
	I 182.034	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	1.34	0.29	0.15	0.06
Sb	I 206.833	L	$6 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.32	0.17	0.07
	I 217.581	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.28	0.25	0.19	0.07
Se	I 196.090	L	$6 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.28	0.10	0.06
Si	I 252.411	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.11	0.26	0.16	0.10
Sn	II 189.989	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.26	0.14	0.08
	I 224.605	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.48	0.28	0.17	0.05
Sr	II 407.771	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.22	0.24	0.13	0.07
	II 421.552	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.16	0.24	0.13	0.08

1	2	3	4	5	6	7	8
Ta	II 263.558	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.28	0.14	0.09
	II 240.063	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.27	0.15	0.06
Te	I 238.578	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.53	0.23	0.15	0.09
Ti	II 334.941	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.10	0.22	0.17	0.09
	II 336.121	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.13	0.27	0.13	0.08
Tl	II 190.856	L	$3 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.24	0.13	0.06
V	II 309.311	R	$1 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.31	0.14	0.09
	II 268.796	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.27	0.19	0.08
	II 311.838	L	$3 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.27	0.16	0.05
W	II 239.709	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.41	0.21	0.18	0.06
	II 224.875	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.29	0.12	0.08
Y	II 371.030	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.32	0.11	0.06
	II 360.073	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.32	0.26	0.14	0.08
Zn	I 213.856	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.34	0.28	0.13	0.07
	II 206.200	LR	$7 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.31	0.11	0.09
Zr	II 327.305	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.21	0.15	0.07
	II 339.198	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.37	0.25	0.15	0.05

Примечания: * – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; ** - измерение спектрального фона проводят слева (L), справа (R) или с обеих сторон (LR) на расстоянии 2-3-х пикселей от линии; *** – коэффициент γ рассчитан для раствора мышьяка с $w_{\Sigma} = 100$ мг/мл ($N = 10$).

Таблица А 2 – Значения пределов определения примесей в селене, коэффициентов матричного влияния и показателей промежуточной прецизионности

Элемент	Принадлежность* и длина волны линии, нм	Измерение фона**	X_{lim} , % мас.	Поправочный коэффициент, γ ***	s_r ($3 \cdot X_{lim}$)	s_r ($10 \cdot X_{lim}$)	s_r ($100 \cdot X_{lim}$)
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	I 328.068	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.28	0.17	0.09
	I 338.289	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.28	0.15	0.07
Al	I 396.152	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.28	0.11	0.09
	I 394.401	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.21	0.15	0.05
Au	I 242.795	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.25	0.17	0.09
	II 208.209	L	$1 \cdot 10^{-5}$	1.31	0.26	0.11	0.08
As	I 189.042	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.35	0.32	0.13	0.08
B	I 208.893	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.31	0.18	0.06

1	2	3	4	5	6	7	8
B	I 249.678	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.20	0.18	0.07
Ba	II 455.403	LR	$4 \cdot 10^{-8}$	1.23	0.30	0.13	0.05
	II 493.409	LR	$6 \cdot 10^{-8}$	1.26	0.27	0.10	0.08
Be	II 313.042	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.20	0.15	0.09
	II 313.107	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.19	0.31	0.17	0.07
Bi	I 223.061	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	1.31	0.21	0.17	0.08
Ca	II 393.366	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.26	0.22	0.11	0.08
	II 396.847	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.27	0.13	0.07
Cd	II 226.502	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.32	0.31	0.20	0.07
Co	II 238.892	R	$1 \cdot 10^{-6}$	1.34	0.30	0.18	0.09
	II 230.786	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.30	0.18	0.05
Cr	II 267.716	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.29	0.21	0.17	0.09
	II 205.552	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.30	0.21	0.13	0.07
Cu	I 324.754	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.23	0.14	0.09
	I 327.396	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.17	0.24	0.10	0.05
Fe	II 259.940	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.31	0.22	0.20	0.07
	II 261.187	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.25	0.12	0.08
Ga	I 417.206	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.29	0.17	0.07
	I 294.364	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.29	0.11	0.06
Ge	I 265.118	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.20	0.14	0.08
Hf	II 263.871	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.28	0.23	0.11	0.07
	II 339.980	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.27	0.29	0.12	0.05
Hg	II 194.227	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.21	0.14	0.10
In	II 230.606	R	$1 \cdot 10^{-5}$	1.28	0.28	0.14	0.09
K	I 766.490	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	0.76	0.30	0.13	0.08
	I 769.896	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	0.84	0.22	0.16	0.07
Li	I 670.776	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.06	0.20	0.16	0.08
La	II 333.749	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.26	0.21	0.16	0.06
	II 379.478	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.26	0.28	0.10	0.07
Mg	II 279.553	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.24	0.12	0.07
	II 280.270	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.27	0.20	0.06
Mn	II 257.610	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.20	0.14	0.06
	II 259.373	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.29	0.24	0.14	0.09
Mo	II 202.030	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.32	0.17	0.06

1	2	3	4	5	6	7	8
Na	I 589.592	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	0.62	0.32	0.16	0.06
Nb	II 309.418	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.26	0.17	0.08
Ni	II 221.647	L	$3 \cdot 10^{-6}$	1.38	0.22	0.11	0.08
	I 341.476	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.10	0.21	0.18	0.07
P	I 178.284	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	1.15	0.31	0.12	0.08
Pb	II 220.353	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.24	0.14	0.08
	I 283.306	LR	$7 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.25	0.18	0.06
Rb	I 780.023	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.33	0.21	0.20	0.07
Re	II 221.426	R	$3 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.27	0.18	0.09
	II 227.525	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.30	0.11	0.05
S	I 180.731	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.28	0.31	0.13	0.07
	I 182.034	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	1.30	0.25	0.12	0.09
Sb	I 206.833	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.45	0.31	0.18	0.09
	I 217.581	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.44	0.27	0.17	0.09
Si	I 251.611	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.16	0.24	0.16	0.09
	I 252.411	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.18	0.24	0.18	0.06
Sn	II 189.989	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.26	0.11	0.06
Sr	II 407.771	LR	$7 \cdot 10^{-8}$	1.25	0.25	0.17	0.10
	II 421.552	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.24	0.14	0.07
Ta	II 263.558	L	$4 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.25	0.14	0.09
	II 240.063	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.26	0.24	0.20	0.07
Te	I 238.578	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	1.45	0.32	0.12	0.08
Ti	II 334.941	R	$3 \cdot 10^{-7}$	1.16	0.24	0.13	0.08
	II 336.121	LR	$7 \cdot 10^{-7}$	1.15	0.32	0.18	0.09
Tl	II 190.856	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.27	0.17	0.06
V	II 268.796	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.24	0.13	0.08
	II 309.311	R	$2 \cdot 10^{-6}$	1.28	0.31	0.15	0.06
	II 311.838	L	$4 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.25	0.17	0.06
W	II 239.709	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.23	0.11	0.09
	II 224.875	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.37	0.30	0.14	0.10
Y	II 371.030	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.28	0.25	0.14	0.09
	II 360.073	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.22	0.26	0.11	0.09
Zn	II 202.548	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.27	0.18	0.05
	I 213.856	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.37	0.32	0.11	0.07

1	2	3	4	5	6	7	8
Zr	II 339.198	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.24	0.12	0.09
	II 327.305	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.32	0.28	0.13	0.07

Примечания: * – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; ** - измерение спектрального фона проводят слева (L), справа (R), или с обеих сторон (LR) на расстоянии 2-3-х пикселей от линии; *** – коэффициент γ рассчитан для раствора селена с $w_{\Sigma} = 100$ мг/мл ($N = 10$).

Таблица А 3 – Значения пределов определения примесей в сере, коэффициентов матричного влияния и показателей промежуточной прецизионности

Элемент	Принадлежность* и длина волны линии, нм	Измерение фона**	X_{lim} , % мас.	Поправочный коэффициент, γ^{***}	S_r ($3 \cdot X_{lim}$)	S_r ($10 \cdot X_{lim}$)	S_r ($100 \cdot X_{lim}$)
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	I 328.068	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.10	0.25	0.14	0.06
	I 338.289	LR	$7 \cdot 10^{-6}$	1.12	0.27	0.20	0.10
Al	I 396.152	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.31	0.16	0.06
	I 394.401	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.30	0.16	0.10
Au	I 242.795	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.30	0.20	0.06
	II 208.209	L	$6 \cdot 10^{-6}$	1.53	0.26	0.15	0.08
As	I 189.042	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.32	0.14	0.09
B	I 208.893	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.31	0.19	0.10
	I 249.678	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.37	0.21	0.19	0.08
Ba	II 455.403	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.12	0.27	0.12	0.07
Be	II 313.107	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.14	0.28	0.18	0.05
Bi	I 223.061	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.29	0.26	0.12	0.08
Ca	II 393.366	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.08	0.32	0.15	0.07
	II 396.847	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.21	0.11	0.08
Cd	II 226.502	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.21	0.24	0.14	0.05
Co	II 238.892	R	$5 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.27	0.15	0.09
	II 230.786	LR	$6 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.29	0.14	0.08
Cr	II 267.716	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.22	0.23	0.19	0.09
	II 205.552	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.18	0.29	0.16	0.10
Cu	I 324.754	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.07	0.21	0.16	0.09
	I 327.396	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.05	0.28	0.13	0.09
Fe	II 259.940	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.23	0.20	0.09

1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	II 261.187	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.13	0.26	0.15	0.08
Ga	I 417.206	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.24	0.15	0.07
	I 294.364	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.28	0.11	0.07
Ge	I 265.118	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.30	0.12	0.06
Hf	II 263.871	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.27	0.20	0.10	0.06
Hg	II 194.227	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.21	0.19	0.09
In	II 230.606	R	$5 \cdot 10^{-6}$	1.52	0.22	0.13	0.05
K	I 766.490	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.29	0.15	0.06
	I 769.896	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.17	0.29	0.10	0.08
La	II 333.749	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.29	0.15	0.08
	II 379.478	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.17	0.25	0.19	0.09
Li	I 670.776	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	0.82	0.20	0.19	0.06
Mg	II 279.553	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.05	0.31	0.10	0.09
	II 280.270	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.06	0.21	0.17	0.09
Mn	II 257.610	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.11	0.29	0.19	0.07
	II 259.373	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.09	0.24	0.13	0.07
Mo	II 202.030	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.22	0.17	0.05
Na	I 589.592	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	0.85	0.30	0.16	0.07
Nb	II 309.418	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.24	0.13	0.09
Ni	II 221.647	L	$3 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.22	0.14	0.05
	I 341.476	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.23	0.14	0.08
P	I 178.284	LR	$6 \cdot 10^{-5}$	1.24	0.25	0.12	0.08
Pb	II 220.353	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.22	0.15	0.06
	I 283.306	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.25	0.22	0.14	0.09
Rb	I 780.023	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	1.23	0.28	0.13	0.06
Re	II 221.426	R	$4 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.23	0.18	0.07
	II 227.525	R	$4 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.25	0.15	0.05
Sb	I 206.833	L	$5 \cdot 10^{-6}$	1.12	0.27	0.12	0.06
	I 217.581	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.31	0.16	0.10
Se	I 196.090	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.24	0.16	0.06
Si	I 252.411	LR	$6 \cdot 10^{-5}$	1.15	0.26	0.13	0.09
Sn	II 189.989	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.20	0.17	0.07
	I 224.605	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.25	0.20	0.15	0.07
Sr	II 407.771	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.07	0.20	0.14	0.09

1	2	3	4	5	6	7	8
Sr	II 421.552	LR	$5 \cdot 10^{-7}$	1.06	0.23	0.14	0.07
Ta	II 263.558	L	$2 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.22	0.13	0.08
	II 240.063	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.21	0.19	0.10
Te	I 238.578	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.33	0.29	0.17	0.09
Ti	II 334.941	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.06	0.21	0.20	0.07
	II 336.121	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.03	0.26	0.16	0.06
Tl	II 190.856	L	$5 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.28	0.20	0.10
V	II 309.311	R	$2 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.30	0.16	0.09
	II 268.796	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.29	0.15	0.07
	II 311.838	L	$4 \cdot 10^{-6}$	1.17	0.20	0.17	0.09
W	II 239.709	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.26	0.10	0.09
	II 224.875	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.30	0.15	0.08
Y	II 371.030	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.25	0.17	0.08
	II 360.073	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.27	0.14	0.09
Zn	I 213.856	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.14	0.22	0.17	0.10
	II 206.200	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.17	0.25	0.12	0.09
Zr	II 327.305	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.29	0.14	0.10
	II 339.198	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.26	0.28	0.14	0.07

Примечания: * – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; ** - измерение спектрального фона проводят слева (L), справа (R), или с обеих сторон (LR) на расстоянии 2-3-х пикселей от линии; *** – коэффициент γ рассчитан для раствора серы с $w_{\Sigma} = 100$ мг/мл ($N = 10$).

Таблица А 4 – Значения пределов определения примесей в теллуре, коэффициентов матричного влияния и показателей промежуточной прецизионности

Элемент	Принадлежность* и длина волны линии, нм	Измерение фона**	X_{lim} , % мас.	Поправочный коэффициент, γ^{***}	s_r ($3 \cdot X_{lim}$)	s_r ($10 \cdot X_{lim}$)	s_r ($100 \cdot X_{lim}$)
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	I 328.068	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.29	0.16	0.06
	I 338.289	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.30	0.12	0.09
Al	I 396.152	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.39	0.29	0.19	0.06
	I 394.401	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.41	0.24	0.12	0.09
Au	I 242.795	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.20	0.30	0.13	0.06

1	2	3	4	5	6	7	8
Au	I 267.595	LR	$8 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.28	0.12	0.06
As	I 189.042	LR	$6 \cdot 10^{-5}$	1.43	0.30	0.19	0.09
B	I 208.893	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.39	0.26	0.16	0.08
	I 249.678	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.32	0.25	0.10	0.09
Ba	II 455.403	LR	$6 \cdot 10^{-7}$	1.22	0.31	0.11	0.06
	II 493.409	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.32	0.11	0.05
Be	II 313.042	L	$4 \cdot 10^{-7}$	1.26	0.22	0.19	0.09
	II 313.107	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.29	0.32	0.17	0.05
Bi	I 223.061	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	1.27	0.24	0.12	0.05
Ca	II 393.366	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	0.92	0.28	0.12	0.10
	II 396.847	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	0.90	0.22	0.12	0.08
Cd	II 226.502	R	$2 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.32	0.18	0.07
	II 214.438	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.20	0.14	0.07
Co	II 228.616	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.30	0.14	0.07
	II 230.786	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.31	0.11	0.07
	II 238.892	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.21	0.11	0.08
Cr	II 205.552	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.31	0.12	0.07
	II 267.716	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.31	0.12	0.09
Cu	I 324.754	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.25	0.20	0.10
	I 327.396	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.30	0.14	0.07
Fe	II 259.940	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.26	0.13	0.09
	II 261.187	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.26	0.25	0.19	0.07
Ga	I 417.206	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	1.39	0.24	0.12	0.08
	I 294.364	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	1.36	0.20	0.15	0.05
Ge	I 265.118	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	1.35	0.26	0.17	0.06
Hf	II 263.871	LR	$3 \cdot 10^{-5}$	1.22	0.27	0.17	0.08
	II 339.980	LR	$3 \cdot 10^{-5}$	1.20	0.27	0.19	0.08
Hg	II 194.227	LR	$7 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.21	0.13	0.05
In	II 230.606	R	$4 \cdot 10^{-5}$	1.22	0.30	0.12	0.09
K	I 766.490	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.13	0.31	0.18	0.07
	I 769.896	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.21	0.14	0.09
Li	I 670.776	LR	$2 \cdot 10^{-7}$	1.13	0.30	0.18	0.08
La	II 333.749	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.24	0.11	0.09
	II 379.478	LR	$4 \cdot 10^{-6}$	1.41	0.29	0.17	0.07

1	2	3	4	5	6	7	8
Mg	II 279.553	LR	$7 \cdot 10^{-7}$	1.16	0.30	0.11	0.09
	II 280.270	LR	$7 \cdot 10^{-7}$	1.20	0.20	0.15	0.08
Mn	II 257.610	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.28	0.16	0.09
	II 259.373	LR	$4 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.27	0.15	0.07
Mo	II 202.030	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.21	0.16	0.06
Na	I 589.592	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.10	0.21	0.15	0.10
Nb	II 309.418	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.26	0.17	0.07
Ni	II 221.647	L	$4 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.22	0.17	0.07
P	I 178.284	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	1.24	0.31	0.13	0.08
Pb	II 220.353	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.31	0.18	0.05
	I 283.306	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.56	0.26	0.11	0.10
Rb	I 780.023	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.23	0.29	0.16	0.10
Re	II 227.525	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.23	0.14	0.07
S	I 180.731	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	1.29	0.20	0.11	0.07
	I 182.034	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	1.33	0.25	0.18	0.06
Sb	I 217.581	LR	$3 \cdot 10^{-5}$	1.23	0.21	0.15	0.08
	I 206.833	L	$5 \cdot 10^{-5}$	1.25	0.26	0.12	0.09
Se	I 196.090	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.32	0.32	0.15	0.10
Si	I 251.611	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.17	0.24	0.14	0.09
	I 252.411	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.15	0.20	0.15	0.08
Sn	II 189.989	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.24	0.18	0.10
	I 224.605	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.37	0.30	0.16	0.08
Sr	II 407.771	LR	$1 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.20	0.17	0.06
	II 421.552	LR	$3 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.25	0.11	0.07
Ta	II 263.558	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.16	0.23	0.11	0.10
	II 268.517	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	1.16	0.21	0.12	0.10
Ti	II 334.941	R	$1 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.21	0.13	0.07
	II 336.121	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.31	0.15	0.05
Tl	II 190.856	L	$5 \cdot 10^{-5}$	1.26	0.20	0.20	0.09
V	II 268.796	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.30	0.11	0.09
	II 309.311	R	$3 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.29	0.16	0.06
	II 311.838	L	$4 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.25	0.12	0.09
W	II 239.709	L	$4 \cdot 10^{-5}$	1.15	0.31	0.18	0.07
	II 224.875	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	1.22	0.21	0.10	0.08

1	2	3	4	5	6	7	8
Y	II 371.030	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.31	0.16	0.08
	II 360.073	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.29	0.15	0.06
Zn	II 202.548	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.30	0.11	0.06
	II 206.200	LR	$3 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.29	0.16	0.08
Zr	II 339.198	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.31	0.17	0.07
	II 327.305	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.29	0.16	0.06

Примечания: * – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; ** - измерение спектрального фона проводят слева (L), справа (R), или с обеих сторон (LR) на расстоянии 2-3-х пикселей от линии; *** – коэффициент γ рассчитан для раствора теллура с $w_{\Sigma} = 50$ мг/мл ($N = 10$).

Таблица А 5 – Значения пределов определения примесей в стеклах системы As-Se, коэффициентов матричного влияния и показателей промежуточной прецизионности

Элемент	Принадлежность * и длина волны линии, нм	X_{lim} , % мас.	Поправочный коэффициент, γ^{**}	S_r ($3 \cdot X_{lim}$)	S_r ($10 \cdot X_{lim}$)	S_r ($100 \cdot X_{lim}$)
1	2	3	4	5	6	7
Ag	I 328.068	$1 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.27	0.10	0.05
	I 338.289	$4 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.24	0.18	0.06
Al	I 396.152	$2 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.28	0.20	0.06
	I 394.401	$3 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.22	0.10	0.07
Au	I 242.795	$5 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.22	0.17	0.06
	II 208.209	$1 \cdot 10^{-5}$	1.47	0.22	0.15	0.07
B	I 208.893	$2 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.27	0.14	0.08
	I 249.678	$3 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.21	0.14	0.09
Ba	II 455.403	$5 \cdot 10^{-8}$	1.24	0.29	0.19	0.07
Be	II 313.107	$1 \cdot 10^{-7}$	1.22	0.28	0.12	0.07
Bi	I 223.061	$3 \cdot 10^{-5}$	1.30	0.23	0.20	0.08
Ca	II 393.366	$5 \cdot 10^{-7}$	1.21	0.25	0.14	0.10
	II 396.847	$6 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.23	0.15	0.06
Cd	II 226.502	$2 \cdot 10^{-7}$	1.33	0.22	0.14	0.08
Co	II 238.892	$1 \cdot 10^{-6}$	1.42	0.25	0.14	0.05
	II 230.786	$1 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.21	0.20	0.06
Cr	II 267.716	$3 \cdot 10^{-7}$	1.28	0.25	0.17	0.10

1	2	3	4	5	6	7
Cr	II 205.552	$6 \cdot 10^{-7}$	1.29	0.22	0.15	0.07
Cu	I 324.754	$1 \cdot 10^{-6}$	1.10	0.27	0.14	0.05
	I 327.396	$2 \cdot 10^{-6}$	1.10	0.31	0.11	0.10
Fe	II 259.940	$5 \cdot 10^{-7}$	1.26	0.22	0.11	0.08
	II 261.187	$2 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.29	0.17	0.06
Ga	I 417.206	$3 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.20	0.12	0.09
	I 294.364	$5 \cdot 10^{-6}$	1.28	0.27	0.16	0.09
Ge	I 265.118	$2 \cdot 10^{-6}$	1.34	0.25	0.13	0.09
Hf	II 263.871	$2 \cdot 10^{-5}$	1.28	0.29	0.12	0.08
Hg	II 194.227	$5 \cdot 10^{-6}$	1.42	0.21	0.15	0.07
In	II 230.606	$1 \cdot 10^{-5}$	1.36	0.25	0.20	0.08
K	I 766.490	$3 \cdot 10^{-6}$	1.10	0.27	0.12	0.08
	I 769.896	$4 \cdot 10^{-6}$	1.04	0.29	0.11	0.05
La	II 333.749	$3 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.25	0.18	0.05
	II 379.478	$4 \cdot 10^{-6}$	1.28	0.25	0.18	0.08
Li	I 670.776	$2 \cdot 10^{-7}$	0.93	0.22	0.15	0.09
Mg	II 279.553	$3 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.32	0.15	0.08
	II 280.270	$4 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.26	0.15	0.07
Mn	II 257.610	$3 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.26	0.17	0.09
	II 259.373	$3 \cdot 10^{-7}$	1.22	0.30	0.11	0.06
Mo	II 202.030	$1 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.29	0.12	0.10
Na	I 589.592	$1 \cdot 10^{-6}$	0.76	0.26	0.19	0.07
Nb	II 309.418	$2 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.22	0.14	0.05
Ni	II 221.647	$3 \cdot 10^{-6}$	1.40	0.32	0.20	0.09
	I 341.476	$5 \cdot 10^{-6}$	1.01	0.32	0.17	0.05
P	I 178.284	$7 \cdot 10^{-5}$	0.84	0.23	0.20	0.07
Pb	II 220.353	$4 \cdot 10^{-6}$	1.34	0.27	0.19	0.10
	I 283.306	$1 \cdot 10^{-5}$	1.24	0.25	0.19	0.09
Rb	I 780.023	$2 \cdot 10^{-5}$	1.46	0.21	0.12	0.06
Re	II 221.426	$4 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.21	0.19	0.09
	II 227.525	$3 \cdot 10^{-6}$	1.31	0.28	0.14	0.06
Sb	I 206.833	$7 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.30	0.16	0.08
	I 217.581	$1 \cdot 10^{-5}$	1.40	0.29	0.14	0.09
S	I 180.731	$2 \cdot 10^{-5}$	1.26	0.24	0.13	0.09

1	2	3	4	5	6	7
S	I 182.034	$4 \cdot 10^{-5}$	1.27	0.25	0.15	0.07
Si	I 252.411	$2 \cdot 10^{-5}$	1.17	0.29	0.12	0.05
Sn	II 189.989	$5 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.21	0.11	0.09
Sr	II 407.771	$1 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.26	0.17	0.10
	II 421.552	$2 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.27	0.13	0.05
Ta	II 263.558	$3 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.23	0.16	0.08
	II 240.063	$1 \cdot 10^{-5}$	1.25	0.28	0.10	0.09
Te	I 238.578	$4 \cdot 10^{-5}$	1.47	0.30	0.11	0.08
Ti	II 334.941	$3 \cdot 10^{-7}$	1.15	0.22	0.15	0.06
	II 336.121	$5 \cdot 10^{-7}$	1.16	0.22	0.18	0.08
Tl	II 190.856	$3 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.24	0.13	0.07
V	II 309.311	$4 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.24	0.12	0.06
	II 268.796	$3 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.31	0.19	0.10
	II 311.838	$4 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.25	0.16	0.08
W	II 239.709	$2 \cdot 10^{-6}$	1.40	0.24	0.16	0.06
	II 224.875	$2 \cdot 10^{-6}$	1.38	0.27	0.16	0.05
Y	II 371.030	$2 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.21	0.18	0.07
	II 360.073	$3 \cdot 10^{-7}$	1.32	0.27	0.10	0.06
Zn	I 213.856	$7 \cdot 10^{-7}$	1.34	0.21	0.18	0.05
	II 206.200	$6 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.30	0.14	0.07
Zr	II 327.305	$1 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.24	0.12	0.05
	II 339.198	$2 \cdot 10^{-6}$	1.36	0.27	0.13	0.09

Примечания: * – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; ** – коэффициент γ рассчитан для раствора системы As-Se ($N = 10$) с $w_{\Sigma} = 100$ мг/мл.

Таблица А 6 – Значения пределов определения примесей в стеклах системы As-S, коэффициентов матричного влияния и показателей промежуточной прецизионности

Элемент	Принадлежность * и длина волны линии, нм	X_{lim} , % мас.	Поправочный коэффициент, γ^{**}	S_r	S_r	S_r
				($3 \cdot X_{lim}$)	($10 \cdot X_{lim}$)	($100 \cdot X_{lim}$)
1	2	3	4	5	6	7
Ag	I 328.068	$6 \cdot 10^{-7}$	1.21	0.22	0.16	0.06
	I 338.289	$7 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.25	0.15	0.05

1	2	3	4	5	6	7
Al	I 396.152	$4 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.28	0.18	0.05
Al	I 394.401	$4 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.25	0.13	0.06
Au	I 242.795	$5 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.29	0.10	0.06
	II 208.209	$6 \cdot 10^{-6}$	1.54	0.23	0.18	0.08
B	I 208.893	$5 \cdot 10^{-6}$	1.34	0.30	0.19	0.08
	I 249.678	$6 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.26	0.15	0.05
Ba	II 455.403	$1 \cdot 10^{-7}$	1.15	0.29	0.16	0.09
Be	II 313.107	$2 \cdot 10^{-7}$	1.16	0.27	0.11	0.09
Bi	I 223.061	$2 \cdot 10^{-5}$	1.30	0.20	0.12	0.07
Ca	II 393.366	$2 \cdot 10^{-6}$	1.10	0.21	0.16	0.06
	II 396.847	$2 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.24	0.18	0.08
Cd	II 226.502	$1 \cdot 10^{-7}$	1.28	0.28	0.19	0.09
Co	II 238.892	$6 \cdot 10^{-7}$	1.37	0.22	0.10	0.10
	II 230.786	$7 \cdot 10^{-7}$	1.32	0.24	0.16	0.06
Cr	II 267.716	$4 \cdot 10^{-7}$	1.25	0.29	0.17	0.07
	II 205.552	$5 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.25	0.15	0.05
Cu	I 324.754	$2 \cdot 10^{-6}$	1.05	0.31	0.17	0.07
	I 327.396	$2 \cdot 10^{-6}$	1.04	0.23	0.16	0.06
Fe	II 259.940	$2 \cdot 10^{-6}$	1.13	0.29	0.14	0.07
	II 261.187	$4 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.25	0.10	0.10
Ga	I 417.206	$4 \cdot 10^{-6}$	1.23	0.28	0.18	0.08
	I 294.364	$5 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.24	0.12	0.08
Ge	I 265.118	$2 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.23	0.20	0.07
Hf	II 263.871	$2 \cdot 10^{-5}$	1.27	0.27	0.19	0.09
Hg	II 194.227	$5 \cdot 10^{-6}$	1.37	0.25	0.15	0.08
In	II 230.606	$7 \cdot 10^{-6}$	1.50	0.26	0.17	0.07
K	I 766.490	$4 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.20	0.14	0.07
	I 769.896	$6 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.24	0.13	0.07
La	II 333.749	$2 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.27	0.19	0.07
	II 379.478	$2 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.26	0.16	0.06
Li	I 670.776	$1 \cdot 10^{-7}$	0.80	0.29	0.17	0.07
Mg	II 279.553	$5 \cdot 10^{-7}$	1.12	0.22	0.15	0.05
	II 280.270	$5 \cdot 10^{-7}$	1.16	0.28	0.19	0.09
Mn	II 257.610	$4 \cdot 10^{-7}$	1.13	0.20	0.11	0.09

1	2	3	4	5	6	7
Mn	II 259.373	$4 \cdot 10^{-7}$	1.10	0.26	0.14	0.09
Mo	II 202.030	$1 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.31	0.15	0.10
Na	I 589.592	$2 \cdot 10^{-6}$	0.86	0.23	0.19	0.09
Nb	II 309.418	$2 \cdot 10^{-6}$	1.13	0.30	0.13	0.10
Ni	II 221.647	$3 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.26	0.10	0.07
	I 341.476	$5 \cdot 10^{-6}$	1.07	0.25	0.16	0.09
P	I 178.284	$7 \cdot 10^{-5}$	0.94	0.30	0.17	0.07
Pb	II 220.353	$3 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.26	0.11	0.05
	I 283.306	$2 \cdot 10^{-5}$	1.27	0.29	0.15	0.06
Rb	I 780.023	$3 \cdot 10^{-5}$	1.45	0.20	0.18	0.06
Re	II 221.426	$5 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.27	0.16	0.08
	II 227.525	$4 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.26	0.20	0.07
Sb	I 206.833	$6 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.29	0.12	0.06
	I 217.581	$6 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.22	0.19	0.09
Se	I 196.090	$6 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.21	0.14	0.09
Si	I 252.411	$6 \cdot 10^{-5}$	1.14	0.24	0.18	0.08
Sn	II 189.989	$3 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.25	0.11	0.06
	I 224.605	$1 \cdot 10^{-5}$	1.33	0.28	0.17	0.08
Sr	II 407.771	$3 \cdot 10^{-7}$	1.17	0.22	0.18	0.06
	II 421.552	$5 \cdot 10^{-7}$	1.15	0.25	0.14	0.06
Ta	II 263.558	$2 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.25	0.10	0.06
	II 240.063	$5 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.29	0.15	0.09
Te	I 238.578	$1 \cdot 10^{-5}$	1.45	0.26	0.18	0.08
Ti	II 334.941	$3 \cdot 10^{-7}$	1.07	0.29	0.11	0.07
	II 336.121	$3 \cdot 10^{-7}$	1.08	0.25	0.15	0.08
Tl	II 190.856	$4 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.30	0.14	0.05
V	II 309.311	$2 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.27	0.20	0.05
	II 268.796	$4 \cdot 10^{-6}$	1.16	0.22	0.16	0.10
	II 311.838	$4 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.24	0.17	0.07
W	II 239.709	$2 \cdot 10^{-6}$	1.30	0.25	0.16	0.06
	II 224.875	$2 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.28	0.19	0.09
Y	II 371.030	$2 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.27	0.12	0.09
	II 360.073	$3 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.29	0.17	0.07
Zn	I 213.856	$4 \cdot 10^{-7}$	1.22	0.26	0.10	0.09

1	2	3	4	5	6	7
Zn	II 206.200	$2 \cdot 10^{-6}$	1.18	0.22	0.16	0.06
Zr	II 327.305	$2 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.25	0.20	0.08
	II 339.198	$2 \cdot 10^{-6}$	1.32	0.21	0.15	0.07

Примечания: * – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; ** – коэффициент γ рассчитан для 10 %-го раствора системы As-S ($N = 10$) с $w_{\Sigma} = 100$ мг/мл.

Таблица А 7 – Значения пределов определения примесей в стеклах системы Ge-Se-Te, коэффициентов матричного влияния и показателей промежуточной прецизионности

Элемент	Принадлежность * и длина волны линии, нм	X_{lim} , % мас.	Поправочный коэффициент, γ^{**}	S_r ($3 \cdot X_{lim}$)	S_r ($10 \cdot X_{lim}$)	S_r ($100 \cdot X_{lim}$)
1	2	3	4	5	6	7
Ag	I 328.068	$4 \cdot 10^{-6}$	1.29	0.31	0.12	0.07
	I 338.289	$3 \cdot 10^{-6}$	1.51	0.30	0.17	0.10
Al	I 396.152	$4 \cdot 10^{-6}$	0.92	0.23	0.15	0.08
	I 394.401	$6 \cdot 10^{-6}$	0.91	0.24	0.20	0.06
Au	I 242.795	$3 \cdot 10^{-5}$	1.46	0.28	0.18	0.06
	I 267.595	$1 \cdot 10^{-5}$	1.37	0.30	0.16	0.06
As	I 189.042	$7 \cdot 10^{-5}$	1.30	0.30	0.12	0.10
B	I 208.893	$6 \cdot 10^{-5}$	1.31	0.21	0.15	0.05
	I 249.678	$4 \cdot 10^{-5}$	1.32	0.24	0.14	0.05
Ba	II 455.403	$1 \cdot 10^{-6}$	1.28	0.29	0.16	0.08
	II 493.409	$3 \cdot 10^{-6}$	1.21	0.27	0.13	0.08
Be	II 313.042	$6 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.25	0.13	0.09
	II 313.107	$4 \cdot 10^{-7}$	1.09	0.22	0.11	0.07
Bi	I 223.061	$8 \cdot 10^{-5}$	1.46	0.29	0.19	0.10
Ca	II 393.366	$2 \cdot 10^{-6}$	1.25	0.22	0.15	0.08
	II 396.847	$2 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.26	0.11	0.10
Cd	II 226.502	$6 \cdot 10^{-6}$	1.28	0.25	0.11	0.09
	II 214.438	$4 \cdot 10^{-6}$	1.27	0.31	0.12	0.08
Co	II 228.616	$3 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.26	0.10	0.05
	II 230.786	$5 \cdot 10^{-6}$	1.34	0.26	0.15	0.07
	II 238.892	$6 \cdot 10^{-6}$	1.44	0.24	0.15	0.08

1	2	3	4	5	6	7
Cr	II 205.552	$3 \cdot 10^{-6}$	1.33	0.24	0.11	0.07
	II 267.716	$3 \cdot 10^{-6}$	1.32	0.26	0.13	0.09
Cu	I 324.754	$7 \cdot 10^{-6}$	1.45	0.23	0.10	0.08
	I 327.396	$5 \cdot 10^{-6}$	1.15	0.21	0.11	0.07
Fe	II 259.940	$5 \cdot 10^{-6}$	1.39	0.31	0.13	0.06
	II 261.187	$6 \cdot 10^{-6}$	1.34	0.25	0.12	0.08
Ga	I 417.206	$3 \cdot 10^{-5}$	1.12	0.22	0.14	0.08
	I 294.364	$5 \cdot 10^{-5}$	1.31	0.24	0.14	0.08
Hf	II 263.871	$1 \cdot 10^{-5}$	1.15	0.30	0.17	0.06
	II 339.980	$3 \cdot 10^{-5}$	1.12	0.20	0.11	0.08
Hg	II 194.227	$3 \cdot 10^{-5}$	1.46	0.20	0.11	0.09
In	II 230.606	$5 \cdot 10^{-5}$	1.52	0.26	0.16	0.06
K	I 766.490	$5 \cdot 10^{-6}$	1.05	0.32	0.16	0.08
	I 769.896	$6 \cdot 10^{-6}$	1.05	0.28	0.10	0.07
Li	I 670.776	$5 \cdot 10^{-7}$	1.10	0.28	0.15	0.07
La	II 333.749	$6 \cdot 10^{-5}$	1.21	0.31	0.14	0.09
	II 379.478	$7 \cdot 10^{-5}$	1.23	0.30	0.18	0.05
Mg	II 279.553	$4 \cdot 10^{-7}$	1.23	0.31	0.15	0.06
	II 280.270	$4 \cdot 10^{-7}$	1.26	0.21	0.20	0.09
Mn	II 257.610	$6 \cdot 10^{-7}$	1.24	0.27	0.12	0.05
	II 259.373	$6 \cdot 10^{-7}$	1.18	0.30	0.10	0.07
Mo	II 202.030	$1 \cdot 10^{-5}$	1.30	0.24	0.10	0.07
Na	I 589.592	$4 \cdot 10^{-6}$	0.95	0.27	0.11	0.06
Nb	II 309.418	$6 \cdot 10^{-6}$	1.24	0.28	0.15	0.07
Ni	II 221.647	$6 \cdot 10^{-6}$	1.35	0.31	0.14	0.05
P	I 178.284	$7 \cdot 10^{-5}$	1.48	0.31	0.14	0.08
Pb	II 220.353	$3 \cdot 10^{-5}$	1.34	0.30	0.15	0.07
	I 283.306	$5 \cdot 10^{-5}$	1.06	0.21	0.19	0.06
Rb	I 780.023	$4 \cdot 10^{-5}$	1.18	0.28	0.18	0.07
Re	II 227.525	$1 \cdot 10^{-5}$	1.22	0.22	0.15	0.10
S	I 180.731	$6 \cdot 10^{-5}$	1.35	0.30	0.18	0.07
	I 182.034	$7 \cdot 10^{-5}$	1.43	0.28	0.20	0.08
Sb	I 217.581	$3 \cdot 10^{-5}$	1.18	0.27	0.11	0.06
	I 206.833	$5 \cdot 10^{-5}$	1.34	0.29	0.19	0.09

1	2	3	4	5	6	7
Si	I 251.611	$4 \cdot 10^{-5}$	1.26	0.32	0.14	0.07
Si	I 252.411	$4 \cdot 10^{-5}$	1.28	0.26	0.19	0.10
Sn	II 189.989	$1 \cdot 10^{-5}$	1.22	0.23	0.16	0.06
Sr	II 407.771	$4 \cdot 10^{-7}$	1.32	0.26	0.11	0.07
	II 421.552	$4 \cdot 10^{-7}$	1.27	0.30	0.19	0.07
Ta	II 263.558	$4 \cdot 10^{-5}$	1.25	0.21	0.19	0.07
	II 268.517	$5 \cdot 10^{-5}$	1.11	0.28	0.17	0.09
Ti	II 334.941	$2 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.32	0.20	0.07
	II 336.121	$3 \cdot 10^{-6}$	1.11	0.24	0.10	0.06
Tl	II 190.856	$7 \cdot 10^{-5}$	1.54	0.28	0.13	0.05
V	II 268.796	$8 \cdot 10^{-6}$	1.10	0.26	0.11	0.09
	II 309.311	$4 \cdot 10^{-6}$	1.26	0.22	0.10	0.07
W	II 239.709	$7 \cdot 10^{-5}$	1.22	0.29	0.13	0.09
	II 224.875	$7 \cdot 10^{-5}$	1.28	0.27	0.16	0.05
Y	II 371.030	$6 \cdot 10^{-6}$	1.14	0.23	0.17	0.08
	II 360.073	$7 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.30	0.11	0.10
Zn	II 202.548	$4 \cdot 10^{-6}$	1.19	0.30	0.20	0.08
	II 206.200	$8 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.21	0.18	0.09
Zr	II 339.198	$4 \cdot 10^{-6}$	1.20	0.32	0.11	0.06
	II 327.305	$5 \cdot 10^{-6}$	1.22	0.23	0.13	0.08

Примечания: * – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; ** – коэффициент γ рассчитан для 5 %-го раствора системы Ge-Se-Te ($N = 10$) с $w_{\Sigma} = 50$ мг/мл.

Приложение Б. Результаты эксперимента «введено-найдено» для разработанных методик определения примесей в стеклах систем As-S, As-Se, Ge-Se-Te и их прекурсорах (As, S, Se, Te)

Таблица Б 1 – Результаты эксперимента «введено-найдено» для методик анализа As, S, Se, Te и стекол систем As-S, As-Se и Ge-Se-Te

Эл-т	Введено, % мас.*	Найдено в As, % мас.	Найдено в Se, % мас.	Найдено в S, % мас.	Найдено в Te, % мас.	Найдено в стеклах As-Se, % мас.	Найдено в стеклах As-S, % мас.	Найдено в стеклах Ge-Se-Te, % мас.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
As	$1.0 \cdot 10^{-4}$	—	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.13)**	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.10)	$1.4 \cdot 10^{-4}$ (0.28)	—	—	$1.6 \cdot 10^{-4}$ (0.30)
Ag	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.14)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$1.3 \cdot 10^{-5}$ (0.26)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.17)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.09)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (0.29)
Al	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.8 \cdot 10^{-5}$ (0.21)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.19)	$1.4 \cdot 10^{-5}$ (0.27)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (0.28)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.20)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (0.30)	$1.4 \cdot 10^{-5}$ (0.28)
Au	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.10)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.12)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.21)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	$0.6 \cdot 10^{-4}$ (0.25)
B	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.11)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.09)	$1.6 \cdot 10^{-5}$ (0.30)
Ba	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.08)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.09)	$0.8 \cdot 10^{-5}$ (0.13)
Be	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.06)	$0.8 \cdot 10^{-5}$ (0.09)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.10)
Bi	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (0.22)	$1.4 \cdot 10^{-4}$ (0.25)	$0.8 \cdot 10^{-4}$ (0.13)	$1.5 \cdot 10^{-4}$ (0.27)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.23)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.20)	$1.7 \cdot 10^{-4}$ (0.31)
Ca	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.08)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$1.4 \cdot 10^{-5}$ (0.23)	$0.8 \cdot 10^{-5}$ (0.16)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.11)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (0.25)	$1.3 \cdot 10^{-5}$ (0.24)
Cd	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.3 \cdot 10^{-5}$ (0.19)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$0.4 \cdot 10^{-5}$ (0.32)
Co	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.09)	$1.4 \cdot 10^{-5}$ (0.16)	$0.8 \cdot 10^{-5}$ (0.08)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (0.26)	$0.7 \cdot 10^{-5}$ (0.15)	$0.8 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$1.8 \cdot 10^{-5}$ (0.31)
Cr	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.06)	$0.7 \cdot 10^{-5}$ (0.28)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.06)	$1.8 \cdot 10^{-5}$ (0.30)
Cu	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.7 \cdot 10^{-5}$ (0.16)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.13)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.19)	$1.6 \cdot 10^{-5}$ (0.31)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.14)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.21)	$1.7 \cdot 10^{-5}$ (0.33)
Fe	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (0.16)
Ga	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.27)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.07)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.25)
Ge	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.07)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.5 \cdot 10^{-4}$ (0.32)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	—
Hf	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$ (0.20)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.15)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.19)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.24)	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (0.21)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.22)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.13)
Hg	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.07)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.07)	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (0.24)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
In	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.10)	$0.8 \cdot 10^{-4}$ (0.14)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$1.4 \cdot 10^{-4}$ (0.27)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$0.6 \cdot 10^{-4}$ (0.32)
K	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.07)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$0.8 \cdot 10^{-4}$ (0.12)
La	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.10)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.7 \cdot 10^{-4}$ (0.31)
Li	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.02)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.11)
Mg	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.12)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.13)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$0.8 \cdot 10^{-5}$ (0.12)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.08)
Mn	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)
Mo	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.16)
Na	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.08)
Nb	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.11)
Ni	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.09)
P	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$ (0.12)	$1.1 \cdot 10^{-3}$ (0.10)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ (0.11)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ (0.09)	$0.9 \cdot 10^{-3}$ (0.13)	$1.2 \cdot 10^{-3}$ (0.14)	$0.8 \cdot 10^{-3}$ (0.15)
Pb	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.26)
Rb	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.24)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.21)	$1.5 \cdot 10^{-4}$ (0.30)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.23)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.22)	$0.8 \cdot 10^{-4}$ (0.26)	$1.6 \cdot 10^{-4}$ (0.31)
Re	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.12)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.07)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.18)
S	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (0.21)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.16)	—	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.32)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.20)	—	$0.6 \cdot 10^{-4}$ (0.34)
Sb	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.13)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$1.6 \cdot 10^{-4}$ (0.33)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.10)	$1.8 \cdot 10^{-4}$ (0.32)
Se	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	—	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.10)	—	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	—
Si	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.19)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.21)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.31)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.18)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.20)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.33)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.28)
Sn	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.11)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.17)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.13)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$0.8 \cdot 10^{-4}$ (0.20)
Sr	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.07)
Ta	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.19)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.30)
Te	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.18)	$1.3 \cdot 10^{-4}$ (0.29)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.15)	—	$1.5 \cdot 10^{-4}$ (0.30)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.16)	—
Ti	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.14)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.06)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.20)
Tl	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.10)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.31)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$0.9 \cdot 10^{-4}$ (0.08)	$0.6 \cdot 10^{-4}$ (0.34)
V	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.5 \cdot 10^{-4}$ (0.29)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.7 \cdot 10^{-4}$ (0.33)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
W	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.04)	$0.8 \cdot 10^{-4}$ (0.30)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.06)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.05)	$0.7 \cdot 10^{-4}$ (0.32)
Y	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.1 \cdot 10^{-4}$ (0.09)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.03)	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (0.02)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ (0.15)
Zn	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.04)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.06)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.05)	$1.2 \cdot 10^{-5}$ (0.20)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.11)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.08)	$1.5 \cdot 10^{-5}$ (0.29)
Zr	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.20)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.13)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.14)	$1.1 \cdot 10^{-5}$ (0.22)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ (0.10)	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (0.15)	$0.7 \cdot 10^{-5}$ (0.28)

Примечания: * – относительная расширенная неопределенность концентрации введенной добавки составляет 0.01 ($P=0.95$), концентрацию добавки выбирали исходя из предела определения примеси; ** – в скобках указано s_r ($N=5$).