

УДК 543.423.1

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНОГО СОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ga–Ge–Te–I МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2023 г. И. И. Евдокимов<sup>а</sup>, \*, А. Е. Курганова<sup>а</sup>, А. П. Вельмузов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук  
ул. Троицкая, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

\*e-mail: iliya@citydom.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

Разработана методика высокоточного определения матричных элементов высокочистых стекол системы Ga–Ge–Te–I, содержащих от 5 до 15 ат. % Ga, от 10 до 20 ат. % Ge, от 69 до 75 ат. % Te и от 1 до 6 ат. % I, с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Методика включает два независимых друг от друга этапа: определение отношения массовых долей Ga и Te к массовой доле Ge (этап 1) и определение массовой доли I (этап 2) в пробе стекла. На основе данных величин рассчитывают массовую и мольную доли каждого матричного элемента анализируемой пробы. Пробоподготовка включает кислотное растворение (обеспечивает количественный перевод Ga, Ge и Te в раствор) и щелочное вскрытие (обеспечивает количественный перевод I в раствор) проб. Правильность результатов анализа подтверждена сопоставлением результатов анализа модельных растворов и модельных образцов стекол с рассчитанным составом. Оцененная неопределенность результатов анализа составила 0.05–0.1 ат. % при  $P = 0.95$ .

**Ключевые слова:** стекла системы Ga–Ge–Te–I, определение матричных элементов, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450223050043, EDN: MIPKTY

Высокочистые халькогенидные стекла (ХС) системы Ga–Ge–Te–I – перспективные материалы для оптики ИК-диапазона 2–25 мкм [1]. Современные технологии изготовления высококачественных оптических изделий (окна, линзы, в том числе со специальными покрытиями; пассивные и активные оптические волокна и др.) основаны на использовании в качестве исходных веществ высокочистых ХС с допуском отклонением матричного состава от заданных значений в границах  $\pm(0.1–0.5)$  ат. %. Это связано с чувствительностью многих свойств ХС к изменению матричного состава [1–3]. Потери матричных элементов на различных стадиях синтеза высокочистых ХС, начиная от загрузки прекурсоров методом испарения, заканчивая закалкой расплава, делают химический анализ необходимым этапом технологии изготовления высокочистых ХС для оптических применений. Это особенно актуально при изготовлении стекол системы Ga–Ge–Te–I из-за летучести йода и йодидов галлия и германия.

Высокоточный элементный анализ халькогенидных стекол обычно проводят методами рент-

геновской спектроскопии (рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ). Эти методы обеспечивают неопределенность результатов анализа на уровне 0.2–1 ат. %, но требуют для этого идентичные исследуемым стеклам образцы сравнения [4–6]. Для анализа новых материалов такие образцы, как правило, недоступны, а их изготовление обычно представляет собой многоэтапную и трудоемкую задачу, которая не всегда может быть выполнена с необходимой точностью. Реже используют химические методы анализа, основные недостатки которых – длительность и трудоемкость. Конкретные методики определения матричных элементов стекол системы Ga–Ge–Te–I в литературе не описаны.

В работах [7–10] продемонстрирована перспективность применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения матричных элементов стекол двойных систем (As–S, As–Se, Ge–Se), тройной системы (Ge–Se–Te) и четырехкомпонентной системы (Ga–Ge–As–Se) с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.1 ат. %. Всесторонняя освоенность мето-

да АЭС-ИСП для анализа растворов позволила отказаться от изготовления образцов сравнения, идентичных анализируемым стеклам, и вместо этого использовать образцы сравнения в виде растворов, приготовленных из доступных чистых простых веществ (Ga, Ge, As, S, Se, Te).

Цель настоящей работы – разработка методики определения матричных элементов четырехкомпонентных стекол системы Ga–Ge–Te–I, содержащих от 5 до 15 ат. % Ga, от 10 до 20 ат. % Ge, от 69 до 75 ат. % Te и от 1 до 6 ат. % I, методом АЭС-ИСП с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.1–0.5 ат. % при  $P = 0.95$ .

В работах [7–10] использовали кислотное растворение стекол и простых веществ для приготовления первичных градуировочных растворов. При кислотном растворении стекол Ga–Ge–Te–I вероятны потери йода в виде малорастворимого и достаточно летучего  $I_2$  [11], поэтому важной частью работы являлась разработка иной методики пробоподготовки, обеспечивающей количественный перевод матричных компонентов стекол в раствор, а также соответствующих методик приготовления градуировочных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы, материалы, оборудование.** Для растворения (разложения) проб и разбавления растворов использовали дистиллированную воду, фтористоводородную и азотную кислоты, очищенные дистилляцией без кипения в аппаратах из фторопласта DST-1000-230 (Saville, США), гидроксид калия х. ч. в соответствии с ГОСТ 24363-80, водный раствор аммиака ос. ч. 23-5 в соответствии с ГОСТ 24147-80, водный раствор пероксида водорода ос. ч. 8-4 в соответствии с ТУ 2611-003-25665344-2008.

В качестве исходных веществ для приготовления первичных градуировочных растворов, модельных растворов и модельных образцов стекол использовали галлий, германий, теллур и тетраидрид германия с массовой долей основного вещества не менее 99.9999%, первичный стандартный раствор йодида калия с концентрацией последнего  $0.100 \pm 0.001$  моль/л при  $P = 0.95$ . Теллур подвергали дополнительной очистке вакуумной дистилляцией для удаления газообразующих примесей и гетерогенных примесных включений, содержание которых не регламентируется в коммерческих образцах. Гранулы германия перед использованием прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в вакууме ( $10^{-3}$  Па) для удаления примеси монооксида германия.

Для разбавления растворов применяли мерные колбы из полипропилена номинальной емкостью 50, 100 и 250 мл (2 класс точности в соответствии с ГОСТ 1770-74), градуированные про-

бирки из полипропилена емк. 50 мл, оснащенные навинчивающейся крышкой, и пипеточные дозаторы ДПОП-1-100-1000 и ДПОП-1-20-200 (Термо Фишер Сайентифик, Россия) с регулируемым объемом дозирования от 0.100 до 1.000 мл и от 0.020 до 0.200 мл соответственно. Взвешивание проводили на весах класса точности “высокий” в соответствии с ГОСТ 53228.

Спектральное окончание осуществляли на АЭС-ИСП-спектрометре iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, США), обеспечивающем забор раствора с помощью перистальтического насоса, пневматическое распыление раствора аргоном, подачу аэрозоля в ИСП, разложение излучения ИСП по длинам волн на дифракционном полихроматоре со скрещенной дисперсией, одновременное измерение интенсивности до 250 спектральных линий полупроводниковым матричным детектором, обработку информации и управление с помощью специализированной программы iTEVA.

**Ход анализа.** Анализ проводили в два этапа. На первом этапе пробу стекла растворяли в смеси азотной и фтористоводородной кислот, определяли соотношения массовых концентраций Ga, Ge и Te в полученных растворах и далее рассчитывали соотношения массовых долей Ga, Ge и Te в пробе. На втором этапе пробу стекла растворяли в щелочи, определяли массу йода в растворе пробы и далее рассчитывали массовую долю йода в пробе. Затем рассчитывали массовую долю каждого матричного компонента в анализируемом стекле. Для расчета мольной доли использовали значения атомной массы из руководства [12]. Неопределенность результатов измерений оценивали в соответствии с рекомендациями [13].

*Определение соотношения массовых долей Ga, Ge и Te в пробе стекла Ga–Ge–Te–I (первый этап анализа).* Принимая во внимание результаты работ [7–10], градуировочные функции представляли в относительных величинах (элемент сравнения – германий) в линейном виде:

$$\frac{I_{\text{Ga}}}{I_{\text{Ge}}} = a_1 \frac{c_{\text{Ga}}}{c_{\text{Ge}}} + a_0, \quad \frac{I_{\text{Te}}}{I_{\text{Ge}}} = b_1 \frac{c_{\text{Te}}}{c_{\text{Ge}}} + b_0, \quad (1)$$

где  $I$  и  $c$  – интенсивность линий эмиссии атомов и массовая концентрация Ga, Ge, и Te в распыляемых в ИСП градуировочных растворах соответственно;  $a$  и  $b$  – постоянные величины. Предполагается, что сумма массовых концентраций Ga, Ge и Te ( $c_{\text{Ga}} + c_{\text{Ge}} + c_{\text{Te}} = c_{\Sigma}$ ) в распыляемых в ИСП градуировочных растворах одинакова.

Серию из пяти первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–Te готовили последовательным медленным растворением навесок галлия, германия и теллура в смеси воды, азотной и фтористоводородной кислот, взятых в объемном соотношении 3 : 3 : 1. Растворение проводили непосредственно в мерных колбах емк. 250 мл,

средняя скорость растворения не превышала 1 г/ч без дополнительного нагрева. Для растворения  $2.50 \pm 0.01$  г галлия, германия и теллура использовали 25 мл смеси кислот. Основные метрологические характеристики первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–Te – относительные массовые концентрации ( $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$  и  $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ ). Эти характеристики каждого приготовленного градуировочного раствора не зависят ни от его исходного объема, ни от степени последующего разбавления. Аналогично готовили первичные растворы проб анализируемых стекол (на  $100 \pm 1$  мг стекла брали 1 мл смеси кислот; растворение проводили в пробирках из полипропилена емк. 50 мл).

При проведении спектральных измерений в ИСП вводили рабочие градуировочные растворы и рабочие растворы проб, приготовленные разбавлением водой соответствующих первичных растворов. С использованием градуировочных функций (1) вычисляли соотношения массовых концентраций Ga, Te и Ge ( $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$  и  $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ ) в растворах проб. При отсутствии значимых загрязнений и потерь Ga, Ge и Te при переводе навески стекла в раствор соотношения массовых концентраций Ga, Ge и Te в растворе пробы ( $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$  и  $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$ ) тождественно равны соотношениям массовых долей этих элементов в пробе ( $w_{\text{Ga}}/w_{\text{Ge}}$  и  $w_{\text{Te}}/w_{\text{Ge}}$ ) соответственно.

**Определение массовой доли I в пробе стекла Ga–Ge–Te–I (второй этап анализа).** Пробы анализируемых стекол растворяли в водном растворе КОН ( $0.30 \pm 0.05$  г/мл), в состав которого был введен аммиак ( $0.030 \pm 0.005$  г/мл) в виде водного раствора. Исходя из данных [11], образование легколетучих и труднорастворимых форм йода при данных условиях растворения маловероятно. На  $100 \pm 1$  мг стекла брали 1 мл раствора КОН. Образующийся в небольшом количестве осадок от раствора не отделяли.

Для повышения точности измерений градуировочную функцию представляли в относительных величинах (элемент сравнения – Na) в линейном виде:

$$\frac{I_1}{I_{\text{Na}}} = a_1 \frac{m_1}{V_{\text{р.КОН}}} + a_0, \quad (2)$$

где  $I_1$  и  $I_{\text{Na}}$  – интенсивности линий эмиссии атомов I и Na;  $m_1$  – масса йода в растворе;  $V_{\text{р.КОН}}$  – объем раствора КОН, введенный в градуировочный раствор;  $a_0$  и  $a_1$  – постоянные величины. Выбор натрия в качестве элемента сравнения объясняется малой вероятностью его потерь при растворении проб стекол в растворе КОН, а также его достаточно высоким содержанием в коммерчески доступных образцах КОН (предварительно установлено, что массовая доля NaOH в образцах КОН квалификации х. ч. составляет 0.1–1 мас. %). Таким образом, введение элемента сравнения (Na) в растворы

проб автоматически обеспечивается использованием КОН для растворения проб. Использование калия в качестве элемента сравнения менее предпочтительно из-за его присутствия в первичном стандартном растворе KI и слишком высокой его концентрации в растворах проб.

Серию из пяти первичных градуировочных растворов системы I–Na готовили на основе первичного стандартного раствора KI и того же раствора КОН, который использовали для приготовления растворов анализируемых проб. Основная метрологическая характеристика первичных градуировочных растворов системы I–Na – отношение массы йода ( $m_1$ ) к объему добавленного раствора КОН ( $V_{\text{р.КОН}}$ ). Эту характеристику легко рассчитать, она не зависит ни от исходного объема первичного градуировочного раствора, ни от степени его последующего разбавления. Искомое отношение  $m_1$  в растворе пробы к  $V_{\text{р.КОН}}$ , использованного для разложения пробы, также не зависит ни от исходного объема раствора пробы, ни от степени последующего разбавления (при условии, что йод количественно извлечен в раствор).

При проведении спектральных измерений на втором этапе анализа в ИСП вводили первичные градуировочные растворы и первичные растворы проб без разбавления. С использованием градуировочной функции (2) вычисляли соотношение  $m_1/V_{\text{р.КОН}}$  и далее – массу и массовую долю йода ( $w_1$ ) в анализируемой пробе стекла.

**Расчет массовой и мольной доли Ga, Ge, Te и I в пробе стекла.**  $A = c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$  и  $B = c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$  рассчитывали с использованием градуировочных функций (1) на первом этапе анализа,  $m_1$  рассчитывали с помощью выражения (2) на втором этапе анализа, а  $w_{\text{Ga}}$ ,  $w_{\text{Ge}}$ ,  $w_{\text{Te}}$  и  $w_1$  рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} w_{\text{Ga}} &= (1 - w_1) A / w_{\text{Ge}} = (1 - w_1) / D; \\ w_{\text{Te}} &= (1 - w_1) B / D; \quad w_1 = m_1 / m_{\text{H}}, \end{aligned} \quad (3)$$

в которых  $D = A + B + 1$ ,  $m_{\text{H}}$  – масса навески стекла, использованной для приготовления раствора пробы на втором этапе анализа. С учетом атомной массы элементов рассчитывали соответствующие мольные доли.

**Приготовление модельных растворов и модельных образцов стекол для проверки правильности результатов анализа.** Первую группу первичных модельных растворов готовили так же, как и первичные градуировочные растворы системы Ga–Ge–Te. Йод в данные растворы не вводили. Вторую группу первичных модельных растворов готовили так же, как и первичные градуировочные растворы системы I–Na, но в каждый первичный раствор (до разбавления) вносили навеску стекла приблизительного состава  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$  (не содержащего йод) массой  $100 \pm 1$  мг и дожидались завершения растворения. Состав первичных

**Таблица 1.** Характеристики первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–Te

ПГР системы Ga–Ge–Te	$m_{\text{Ga}}, \text{Г}$	$m_{\text{Te}}, \text{Г}$	$m_{\text{Ge}}, \text{Г}$	$c_{\Sigma}, \text{МГ/МЛ}$	$c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}} (U)^*$	$c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}} (U)^*$
№ 1	0.0779	2.108	0.3157	10.0	0.2468 (0.0016)	6.677 (0.011)
№ 2	0.1175	2.0992	0.2836	10.0	0.4143 (0.0019)	7.402 (0.013)
№ 3	0.1588	2.0863	0.2453	10.0	0.6474 (0.0024)	8.505 (0.017)
№ 4	0.2014	2.0893	0.2098	10.0	0.9597 (0.0033)	9.956 (0.024)
№ 5	0.2548	2.0692	0.1758	10.0	1.4494 (0.0050)	11.770 (0.034)

\*  $U$  – неопределенность ( $P = 0.95$ ), рассчитанная с учетом метрологических характеристик весов, чистоты исходных простых веществ и реактивов, возможных потерь Ga, Ge, Te и загрязнений при приготовлении и дальнейшем хранении в течение одного года первичных градуировочных растворов.

**Таблица 2.** Характеристики первичных градуировочных растворов системы I–Na

ПГР системы I–Na	$V_{\text{р. КИ}}, \text{МЛ}^*$	$V_{\text{р. КОН}}, \text{МЛ}^{**}$	$m_1/V_{\text{р. КОН}}, \text{МГ/МЛ} (U)^{***}$
№ 1	$1 \times 0.100$	$5 \times 0.200$	1.269 (0.030)
№ 2	$2 \times 0.100$	$5 \times 0.200$	2.538 (0.049)
№ 3	$3 \times 0.100$	$5 \times 0.200$	3.807 (0.067)
№ 4	$4 \times 0.100$	$5 \times 0.200$	5.076 (0.085)
№ 5	$5 \times 0.100$	$5 \times 0.200$	6.35 (0.10)
№ 6	$6 \times 0.100$	$5 \times 0.200$	7.61 (0.12)

\*  $V_{\text{р. КИ}}$  – объем аликвоты первичного стандартного раствора КИ, состоит из  $n$  частей ( $n = 1, 2, \dots, 6$ ) по 0.100 мл, отбираемых одним и тем же дозатором ДПОП-1-20-200; \*\*  $V_{\text{р. КОН}}$  – объем аликвоты раствора КОН, состоит из пяти частей по 0.200 мл, дозатор тот же; \*\*\*  $U$  – неопределенность ( $P = 0.95$ ), рассчитанная с учетом метрологических характеристик первичного стандартного раствора КИ и дозатора растворов, чистоты реактивов, возможных потерь и загрязнений при приготовлении и дальнейшем хранении в течение 30 дней первичных градуировочных растворов; значение  $U$  приведено в скобках.

модельных растворов не повторял состав первичных градуировочных растворов.

Из первичных модельных растворов готовили рабочие растворы, в которых методом АЭС-ИСП измеряли соотношения  $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ ,  $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$  (в первой группе) и  $m_1$  (во второй группе). Измеренные значения сравнивали с рассчитанными.

Правильность определения йода в стеклах также проверяли путем реализации второго этапа анализа с полным количественным растворением проб стекол в растворе, содержащем КОН  $0.30 \pm 0.05$  г/мл,  $\text{NH}_3$   $0.030 \pm 0.005$  г/мл и  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0.10 \pm 0.02$  г/мл. На  $100 \pm 1$  мг стекла брали 1 мл данного раствора. Следует отметить, что такой способ растворения занимает продолжительное время (несколько дней) даже при сильном измельчении пробы стекла и поэтому применялся только для проверки правильности определения йода в стеклах по предлагаемой основной методике, включающей щелочное разложение без применения  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Модельные образцы стекол получали взаимодействием Ga, Ge, Te и  $\text{GeI}_4$  в вакуумированных кварцевых ампулах при  $800^\circ\text{C}$  с последующей заливкой расплава в воду [1]. Данные образцы анализировали по предложенной методике и сравнивали результаты определений с расчетным составом. При расчете состава формально считали, что на всех стадиях синтеза модельных образцов от-

сутствуют потери вещества, которые могут привести к изменению соотношения количеств Ga, Ge, Te и I.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены характеристики приготовленных первичных градуировочных растворов (ПГР) системы Ga–Ge–Te, а в табл. 2 – системы I–Na. Состав градуировочных растворов соответствует стеклам с содержанием 5–15 ат. % Ga, 10–20 ат. % Ge, 69–75 ат. % Te, 1–6 ат. % I.

Из базы данных программного обеспечения спектрометра (iTEVA) выбрали аналитические линии (табл. 3), с одной стороны, свободные от статистически значимых спектральных наложений, а с другой, – обеспечивающие самое высокое отношение сигнал/шум. Такие линии позволяют достигать высокую прецизионность измерений в широкой области линейного динамического диапазона зависимости аналитического сигнала от концентрации при вводе в ИСП сильно разбавленных растворов. При этом сводятся до минимума эффект памяти системы ввода растворов в ИСП и влияние матричных элементов стекол и реактивов на параметры ИСП, что особенно актуально при высокоточных измерениях. Остальные условия спектральных измерений (табл. 4) выбирали с учетом результатов исследования градуировоч-

**Таблица 3.** Характеристики выбранных аналитических линий [14]

Элемент	$E_{и}, \text{эВ}^*$	Аналитическая линия	
		$\lambda, \text{нм}^{**}$	$E_{в}, \text{эВ}^{***}$
Ga	6.00	294.364 нм	4.31
Ge	7.88	265.118 нм	4.85
Te	9.01	214.281 нм	5.78
I	10.454	183.038 нм	6.77
Na	5.138	589.592 нм	2.1

\* Энергия ионизации нейтрального атома; \*\* длина волны; \*\*\* энергия возбуждения.

ных функций, полученных в работах [7–10] для схожих объектов анализа.

Выбранные аналитические линии и условия спектральных измерений позволили достичь значений  $s_r$  результатов единичных измерений величин  $I_{Ga}/I_{Ge}$ ,  $I_{Te}/I_{Ge}$  на уровне 0.002–0.003, а величины  $I_I/I_{Na}$  – на уровне 0.004–0.005. Более низкая прецизионность измерения  $I_I/I_{Na}$  объясняется, по-видимому, существенным различием  $E_{и}$  атомов I и Na, а также  $E_{в}$  их аналитических линий. На рис. 1 приведены примеры построенных градуировочных графиков. Коэффициент корреляции линейной регрессии во всех случаях превышает 0.9999.

Следует отметить, что на обоих этапах анализа суммарную массовую концентрацию матричных элементов в рабочих растворах анализируемых проб ( $c_{\Sigma}$ ) рассчитывали как отношение массы навески пробы к произведению объема первичного раствора пробы и коэффициента разбавления. Возможными частичными потерями I (при кислотном растворении проб) и Ga, Ge и Te (при щелочном растворении проб) при расчете  $c_{\Sigma}$  пренебрегали. Таким образом, в данной работе  $c_{\Sigma}$  – формально рассчитываемая величина, необходимая для однозначной характеристики состава растворов анализируемых проб и градуировочных растворов.

**Таблица 4.** Условия анализа

Параметр	Значение
Мощность плазмы	1.35 кВт
Длительность стабилизации спектрометра	30 мин
Обзор ИСП	Аксиальный
Время интегрирования сигнала	2-я щель – 10 с
Количество параллельных измерений	5
Время промывки	40 с
Плазмообразующий поток аргона	12 л/мин
Вспомогательный поток аргона	0.5 л/мин
Давление аргона на входе в распылитель	0.2 psi
Скорость подачи раствора в пневматический распылитель	2 мл/мин
$c_{\Sigma}$ на первом этапе анализа	80 мкг/мл
$c_{\Sigma}$ на втором этапе анализа	2000 мкг/мл

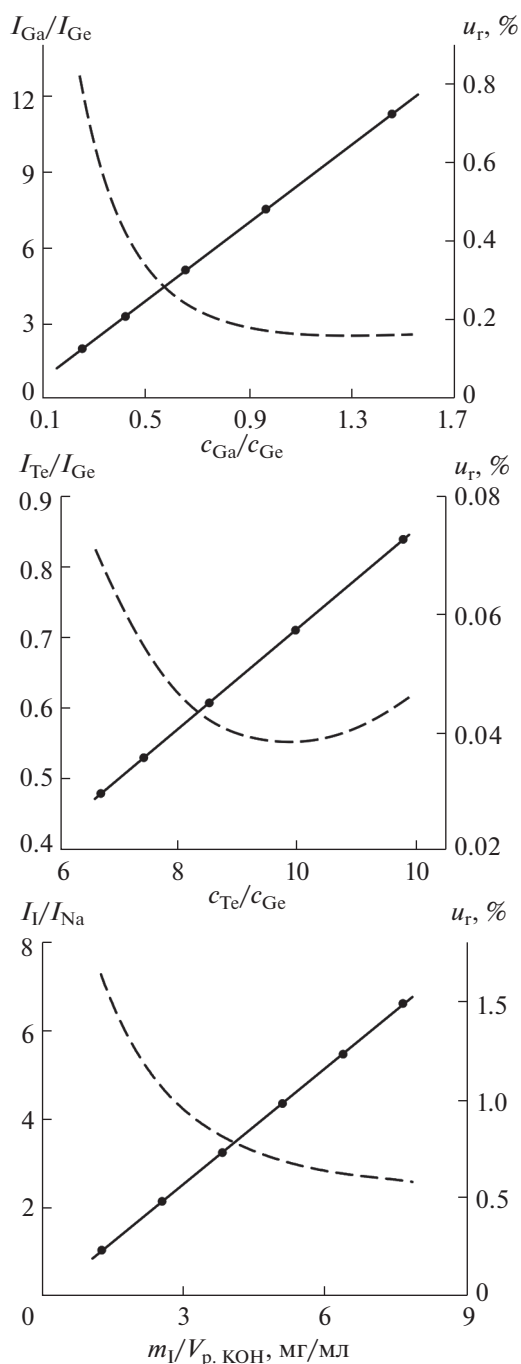
Стандартную неопределенность прогноза  $c_{Te}/c_{Ge}$ ,  $c_{Ga}/c_{Ge}$  и  $m_I/V_{кон}$  (пунктирные линии на графиках на рис. 1) оценивали в соответствии с рекомендациями [13, 15]: учитывали данные регрессионного анализа, кратковременную и долговременную стабильность аналитического сигнала, неопределенность основных метрологических характеристик градуировочных растворов, эффект памяти системы ввода растворов в ИСП, возможное загрязнение растворов примесями определяемых элементов, возможные потери определяемых элементов при приготовлении растворов проб и градуировочных растворов, возможные вариации суммарной концентрации матричных элементов в распыляемых в ИСП растворах от  $0.5c_{\Sigma}$  до  $1.5c_{\Sigma}$  ( $c_{\Sigma}$  – значение из табл. 4). Установили, что неопределенность прогноза  $c_{Te}/c_{Ge}$ ,  $c_{Ga}/c_{Ge}$  и  $m_I/V_{р. кон}$  обусловлена в основном случайными изменениями измеряемых интенсивностей линий определяемых элементов, что согласуется с данными работ [7–10].

В табл. 5 сопоставлены результаты определения  $c_{Ga}/c_{Ge}$ ,  $c_{Te}/c_{Ge}$  и  $m_I$  в модельных растворах с рассчитанными значениями. За основу сопоставления взяли рекомендации [16]. Результат сопоставления считали удовлетворительным, если выполнялось неравенство:

$$|X - x| < (U^2(X) + U^2(x))^{0.5}, \quad (4)$$

где  $X$  и  $x$  – рассчитанное и найденное значения сопоставляемой характеристики,  $U(X)$  и  $U(x)$  – их неопределенности ( $P = 0.95$ ) соответственно. Результат сопоставления оказался удовлетворительным во всех случаях, что подтверждает правильность измерения  $c_{Ga}/c_{Ge}$ ,  $c_{Te}/c_{Ge}$  и  $m_I$  в растворах проб.

В табл. 6 сопоставлены результаты определения массы йода в пробах пяти модельных образцов стекол с применением щелочного разложения по предложенной методике (Определено\*) и с применением полного щелочного растворения в присутствии  $H_2O_2$  (Определено\*\*). Масса пробы



**Рис. 1.** Примеры градуировочных графиков (сплошные линии) и зависимость относительной стандартной неопределенности прогноза  $c_{Ga}/c_{Ge}$ ,  $c_{Te}/c_{Ge}$  и  $m_I/V_{p, \text{кон}}$  от результата прогноза (пунктирные линии).

каждого стекла составила  $100 \pm 1$  мг. Как видно, эмпирические значения  $t$ -критерия Стьюдента не превышают табличное значение  $t(df = 8, \alpha = 0.05) = 2.36$ , поэтому можно считать, что количество йода в осадке, образующемся при щелочном разложении проб, статистически незначимо на фоне случайных вариаций результатов его определения в

растворе над осадком. С учетом этого результаты определения йода в стеклах по предложенной методике анализа, предусматривающей щелочное разложение проб, можно считать правильными.

Принимая во внимание результаты проведенных экспериментов по оценке правильности определения  $c_{Ga}/c_{Ge}$ ,  $c_{Te}/c_{Ge}$  и  $m_I$  в растворах проб стекол, результаты расчета по формулам (3) массовой доли Ga, Ge, Te и I ( $w_{Ga}$ ,  $w_{Ge}$ ,  $w_{Te}$  и  $w_I$ ) в самих стеклах, по нашему мнению, также можно считать правильными.

С учетом атомной массы Ga, Ge, Te и I, неопределенности прогноза  $c_{Ga}/c_{Ge}$ ,  $c_{Te}/c_{Ge}$ ,  $m_I/V_{p, \text{кон}}$ , выражений (3), а также закона трансформации неопределенности оцененная неопределенность рассчитанной мольной доли компонентов анализируемого стекла составила от 0.05 до 0.10 ат. %.

В табл. 7 сопоставлены результаты анализа пяти модельных образцов стекол с рассчитанным составом, исходя из массы исходных компонентов. Неравенство (4) не выполняется практически для всех пар сопоставляемых величин. Отличия результатов анализа от расчетных значений объясняются частичной потерей компонентов стекол на стадиях: 1) вакуумирования ампул с прогреванием шихты для удаления адсорбированных примесей; 2) закалки расплава в воду, сопровождающейся конденсацией йодида галлия(III) в свободном объеме ампулы (фазовый состав конденсата установлен методом рентгенофазового анализа). Учитывая данные факты, описанный эксперимент с модельными образцами стекол не позволил ни подтвердить, ни опровергнуть правильность результатов анализа. Результаты анализа модельных образцов стекол системы Ga–Ge–Te–I подтверждают сложность синтеза стекол данной системы с допуском отклонением матричного состава от заданных значений в границах  $\pm(0.1-0.5)$  ат. % и демонстрируют необходимость контроля их матричного состава.

Следует отметить, что в данной работе не ставилась задача изучения однородности химического состава образцов стекол. Так как методом АЭС-ИСП фактически определяли состав раствора пробы, результатом анализа являлось среднее содержание матричных элементов в данной пробе. С учетом удобства использования химической посуды со стандартной емкостью 50–100 мл для приготовления первичных растворов проб на обоих этапах анализа от образцов стекол отбирали пробы массой  $100 \pm 1$  мг, которые целиком переводили в раствор. При необходимости масса отбираемых проб может быть увеличена.

\*\*\*

Разработана методика высокоточного определения матричных элементов стекол системы Ga–

**Таблица 5.** Сопоставление результатов анализа модельных растворов с рассчитанным составом

Название модельной системы	$c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$		$c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}}$		$m_{\text{I}}$	
	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено
Раствор № 1	0.4123 (0.0018)	0.4132 (0.0017)	6.809 (0.011)	6.8128 (0.0088)	—	—
Раствор № 2	0.7370 (0.0027)	0.7356 (0.0034)	8.737 (0.019)	8.7485 (0.0074)	—	—
Раствор № 3	1.0505 (0.0040)	1.0477 (0.0036)	10.702 (0.029)	10.6843 (0.0086)	—	—
Раствор № 4	—	—	—	—	1.500 (0.013)	1.530 (0.048)
Раствор № 5	—	—	—	—	4.500 (0.022)	4.460 (0.072)
Раствор № 6	—	—	—	—	7.500 (0.030)	7.520 (0.090)

*Примечание:* прочерк означает, что данную величину не рассчитывали и не измеряли; в скобках указана расширенная неопределенность ( $P = 0.95$ ) рассчитанных и измеренных значений; число параллельных определений – 5.

**Таблица 6.** Сопоставление результатов определения иода в образцах высокочистых стекол

№ образца	Определено*, мг		Определено**, мг		$t_{\text{ЭМП}}$
	среднее значение ( $n = 5$ )	$s$	среднее значение ( $n = 5$ )	$s$	
1	0.920	0.0022	0.926	0.0020	2.02
2	1.721	0.0060	1.710	0.0056	1.34
3	4.326	0.0068	4.322	0.0077	0.39
4	5.240	0.0090	5.215	0.0089	1.98
5	5.762	0.0085	5.772	0.0090	0.81

Ge–Te–I, содержащих 5–15 ат. % Ga, 10–20 ат. % Ge, 69–75 ат. % Te и 1–6 ат. % I, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.05–0.1 ат. % при  $P = 0.95$ . Методика включает два независимых этапа: определение отношения массовых долей Ga и Te к массовой доле Ge (этап 1) и определение массовой доли I (этап 2). На основе полученных вели-

чин рассчитывают массовую и мольную доли каждого матричного элемента пробы. Пробоподготовка включает кислотное растворение (обеспечивает количественный перевод Ga, Ge и Te в раствор) и щелочное разложение (обеспечивает количественный перевод I в раствор) проб и в целом длится не более 1 ч.

Для достижения высокой точности результатов определения матричных элементов на основе

**Таблица 7.** Сопоставление результатов анализа модельных образцов стекол с рассчитанным составом

№ образца	$x_{\text{Ga}}$ , ат. %		$x_{\text{Ge}}$ , ат. %		$x_{\text{Te}}$ , ат. %		$x_{\text{I}}$ , ат. %	
	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено
1	10.00	9.76	14.99	15.08	74.01	74.34	1.00	0.82
2	То же	9.97	То же	15.00	73.01	73.49	2.00	1.54
3	»	9.61	»	15.46	71.01	71.06	4.00	3.87
4	»	9.27	»	15.23	70.01	70.80	5.00	4.70
5	»	9.13	»	15.32	69.01	70.38	6.00	5.17

*Примечание:* неопределенность рассчитанных и найденных значений не превышает 0.10 ат. % ( $P = 0.95$ ).

галлия, германия и теллура в виде простых веществ и первичного стандартного раствора йодида калия создан набор первичных градуировочных растворов с необходимыми метрологическими характеристиками и подобраны условия спектральных измерений.

Правильность результатов анализа подтверждена сопоставлением результатов анализа модельных растворов и модельных образцов стекол с рассчитанным составом. Достигнутый уровень точности результатов анализа достаточен для контроля химического состава стекол системы Ga–Ge–Te–I, используемых для изготовления современных высококачественных оптических изделий, в том числе оптических волокон.

Предлагаемая методика дополняет известный комплекс методик высокоточного определения матричных элементов халькогенидных стекол и демонстрирует универсальность метода АЭС-ИСП при исследовании химического состава халькогенидных стекол.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10104).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D., Zernova N.S., Churbanov M.F.* Preparation and investigation of the properties of  $\text{Ge}_{25-x}\text{Ga}_x\text{Te}_{75-y}\text{I}_y$  glass system ( $x = 5, 10, 15, y = 0-6$ ) // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 503–504. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.10.008>
2. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plekhovich A.D., Shiryayev V.S., Churbanov M.F.* Effect of iodine on the properties of  $[\text{GeS}_{1.5}]_{100-x}\text{I}_x$  ( $x = 0-10$ ) glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.06.030>
3. *Seddon A.B., Hemingway M.A.* Thermal properties of chalcogenide-halide glasses in the system: Ge–S–I // *J. Thermal Anal.* 1991. V. 37. P. 2189. <https://doi.org/10.1007/BF01905586>
4. *Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И.* Определение макросостава стекол систем As–S, As–Se, As–S–Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Неорг. материалы*. 2009. Т. 45. № 12. С. 1506. (*Kurganova A.E., Snopatin G.E., Suchkov A.I.* X-ray fluorescence determination of the macroscopic composition of As–S, As–Se, and As–S–Se glasses // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 12. P. 1408.) <https://doi.org/10.1134/S002016850912019X>
5. *Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Бобокхужаев К.У.* Рентгенофлуоресцентный анализ стекол системы Ge–As–Se с возбуждением флуоресценции рентгеновским излучением и электронным пучком // *Неорг. материалы*. 2015. Т. 51. № 9. С. 1019. (*Bordovsky G.A., Marchenko A.V., Seregin P.P., Bobokhuzhaev K.U.* X-ray fluorescence analysis of Ge–As–Se glasses using X-ray and electron-beam excitation // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 9. P. 939. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080063>) <https://doi.org/10.7868/S0002337X15080060>
6. *Skripachev I.V., El-Amraoui M., Messaddeq Y.* Study of the glass transition temperature of As–S glasses for the fabrication of chalcogenide optical fibers // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2013. V. 4 № 3. P. 256. <https://doi.org/10.7868/S004445021804002310.1111/ijag.12020>
7. *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 // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 4. С. 253. (*Evdokimov I.I., Pimenov V.G., Fadeeva D.A.* Possibilities of the determination of matrix elements of high-purity glasses of As–Se and As–S systems by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. P. 334. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020041>) <https://doi.org/10.7868/S0044450218040023>
8. *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 // *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. V. 142. P. 109461. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109461>
9. *Фадеева Д.А., Евдокимов И.И., Пименов В.Г.* Определение матричного состава халькогенидных стекол системы Ge–Se–Te методом АЭС-ИСП // *Аналитика и контроль*. 2020. Т. 24. № 4. С. 277. <https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.4.002>
10. *Евдокимов И.И., Фадеева Д.А., Курганова А.Е., Ширяев В.С., Пименов В.Г., Караксина Э.В.* Определение матричных элементов и празеодима в стеклах системы Ga–Ge–As–Se методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 7. С. 606. (*Evdokimov I.I., Fadeeva D.A., Kurganova A.E., Shiryayev V.S., Pimenov V.G., Karaksina E.V.* Determination of matrix elements and praseodymium in Ga–Ge–As–Se glasses by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 7. P. 869. <https://doi.org/10.1134/S1061934820070060>) <https://doi.org/10.31857/S0044450220070063>
11. *Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С.* Химия и технология брома, йода и их соединений: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1995. 432 с.
12. *Coplen T., Meyers F., Holden N.* Clarifying atomic weights: A 2016 four-figure table of standard and conventional atomic weights // *J. Chem. Educ.* 2017. V. 94. № 3. P. 311. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00510>
13. ГОСТ 34100.3-2017 /ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2017. 112 с.
14. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 788 с.
15. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: Изд-во МИТХТ, 1994. 268 с.
16. ГОСТ Р 50.4.006-2002. Межлабораторные сравнительные испытания при аккредитации и инспекционном контроле испытательных лабораторий. Методика и порядок проведения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 19 с.