

Определение матричного состава халькогенидных стекол системы Ge-Se-Te методом АЭС-ИСП

***Д.А. Фадеева, И.И. Евдокимов, В.Г. Пименов**

Институт химии высокочистых веществ им Г.Г. Десятых Российской академии наук, 603951, Российская Федерация, Нижний Новгород, БОКС-75, ул. Тропинина, 49

**Адрес для переписки: Фадеева Дарья Анатольевна, E-mail: daryafadeeva91@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26 августа 2020 г., после доработки – 1 октября 2020 г.

Одним из важнейших этапов аналитического контроля высокочистых халькогенидных стекол, используемых для изготовления оптоволоконных устройств, является установление содержания матричных элементов с неопределенностью на уровне 0.1–0.2 % мол. Необходимость данного этапа аналитического контроля возникает из-за сложности получения высокочистых халькогенидных стекол с необходимой точностью задания матричного состава, что связано, отчасти, с возможными потерями матричных элементов на многочисленных стадиях синтеза и очистки. Методик определения матричных элементов стекол системы Ge-Se-Te с необходимыми метрологическими характеристиками найти не удалось. В статье описана разработка методики определения матричных элементов высокочистых стекол вышеуказанной системы в диапазоне содержания германия от 10 до 35 % мол., селена и теллура – от 20 до 50 % мол. с расширенной неопределенностью результатов анализа на уровне 0.01–0.2 % мол. ($P = 0.95$) с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Предложен способ приготовления первичных градуировочных растворов, необходимых для достижения заявленного уровня неопределенности, с использованием германия, селена и теллура в форме чистых простых веществ. Корректность оценки точности результатов анализа подтверждена сопоставлением расчетного матричного состава модельных образцов стекол, изготовленных прямым синтезом из высокочистых простых веществ в запаянной ампуле из кварцевого стекла, с результатами анализа. Главное достоинство предложенной методики анализа – отсутствие потребности в образцах сравнения, идентичных анализируемому материалу, что особенно важно при установлении матричного состава новых материалов (т.е. когда образцы сравнения, и даже способы их изготовления отсутствуют в принципе). Минимальная для определения матричных элементов масса пробы составляет около 1 мг, что позволяет проводить анализ не только массивных образцов стекол, но и изготавливаемых из них волокон, а также дорогостоящих материалов.

Ключевые слова: халькогенидные стекла Ge-Se-Te, определение матричных элементов, высокая точность, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 4, pp. 277-286

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.002

Determination of matrix composition of Ge-Se-Te chalcogenide glasses using the ICP-AES method

***D.A. Fadeeva, I.I. Evdokimov, V.G. Pimenov**

G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, Box-75, 49 Tropinin Str., Nizhny Novgorod, 603951, Russian Federation

**Corresponding author: Darya A. Fadeeva, E-mail: daryafadeeva91@yandex.ru*

Submitted 26 August 2020, received in revised form 01 October 2020

One of the most important stages of the high-purity chalcogenide glasses' analytical control is the determination of matrix elements' content with the uncertainty at the levels of 0.1–0.2 mol.%. The content of the macro-components may differ from the composition of the initial charge; therefore, an important task is the macro-composition determination of the final materials. This article describes the development of the technique for determining the matrix elements of high-purity Ge-Se-Te glasses in the range of germanium content from

10 to 35 mol. %, selenium and tellurium content from 20 to 50 mol. % with the expanded uncertainty within 0.01–0.2 mol. % ($P = 0.95$) using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). A simple technique for the preparation of primary calibration solutions from pure elementary Ge, Se and Te is proposed. The correctness of the analysis results is confirmed by comparing the calculated matrix composition of model glass samples, prepared by direct synthesis from high-purity simple substances in the sealed quartz glass ampoule, with the analysis results. The main advantage of the proposed analysis technique is the absence of the need for the reference samples identical to the analyzed material, which is especially important for determination of new materials' matrix composition. The minimum sample mass for the determination of matrix elements is about 1 mg, which makes it possible to analyze not only bulk glass samples, but also fibers and expensive materials.

Key words: Ge-Se-Te chalcogenide glasses, determination of matrix elements, high accuracy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла системы Ge-Se-Te являются перспективными материалами для создания оптоволоконных устройств, работающих в инфракрасном диапазоне [1-4]. Спектральный диапазон прозрачности, показатель преломления, коэффициент теплового расширения, температура стеклования и другие функциональные свойства чувствительны к изменениям матричного состава стекол [5-10]. При изготовлении сердцевин и оболочек оптических волокон высокие требования предъявляются к заданной разнице показателей преломления, для чего необходимо синтезировать стекла с точностью задания содержания матричных элементов на уровне 0.1–0.5 % мол. в зависимости от требуемого режима распространения излучения [11-15]. Процесс синтеза стекол заданного состава осложняется тем, что их конечный состав часто отличается от рассчитанного исходя из массы исходных компонентов, что связано с особенностями процессов получения и очистки стеклообразующих расплавов [16-18].

Высокоточный элементный анализ халькогенидных стекол обычно проводят методами рентгеновской спектроскопии (электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ). Эти методы обеспечивают неопределенность результатов анализа на уровне 0.2–1 % мол., но требуют для этого идентичные исследуемым пробам образцы сравнения, изготовление которых представляет собой отдельную трудоемкую задачу [19-21]. Для анализа новых материалов такие образцы приходится изготавливать в лаборатории самостоятельно, что представляет собой многоступенчатую и трудоемкую задачу, которая не всегда может быть выполнена с необходимой точностью. Реже используют химические методы анализа, основные недостатки которых – длительность, трудоемкость и высокие требования к квалификации исполнителя. Конкретных методик определения матричных элементов стекол рассматриваемой системы в литературе не найдено.

Перспективным методом определения матричного состава стекол системы Ge-Se-Te является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). В работе [23]

оценены возможности данного метода для определения матричных элементов двухкомпонентных стекол систем As-S и As-Se с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.1 % мол. Основное преимущество этой методики – использование образцов сравнения в виде растворов, приготовление которых не вызывает трудности, экспрессность и малая масса пробы (несколько миллиграммов), необходимая для анализа. Для достижения высокой точности результатов анализа в расчетах использовали относительные концентрации элементов и относительные интенсивности аналитических линий, измеряемые при оптимизированных условиях анализа.

В настоящей работе описаны исследования по определению матричных элементов трехкомпонентных стекол Ge-Se-Te методом АЭС-ИСП с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.01–0.2 % мол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили с использованием АЭС-ИСП спектрометра iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, США), обеспечивающего одновременное измерение интенсивности до 250 спектральных линий на CID-детекторе. Кислотное растворение проб стекол, германия, селена и теллура проводили в посуде из фторопласта (Savillex, США). Для разбавления растворов до необходимой величины применяли мерные колбы из полиэтилена вместимостью 50 мл (Savillex, США), пробирки из полипропилена вместимостью 50 мл (Savillex, США) и пипетки с регулируемым объемом дозирования (Thermo Scientific, США). Взвешивание проводили на весах Vibra HT 224RCE balances (Shinko Densi Co., Ltd., Япония) с неопределенностью 0.5 мг ($P = 0.95$). В работе использовали очищенные дистилляцией без кипения воду, фтористоводородную кислоту (массовая доля HF 40 %) и азотную кислоту (массовая доля HNO₃ 68 %). Растворы нагревали в лабораторном нагревателе ED36 (LabTech, Италия) с возможностью поддержания заданной температуры.

В качестве исходных веществ для приготовления первичных градуировочных растворов и модельных образцов стекол использовали германий марки 6N (АО Германий, Россия), селен «ос.ч.» 22-4

(ООО Интерхим, Россия) и теллур 5N (Optoelectronic Materials Co., Ltd., Китай). Халькогены подвергали дополнительной очистке вакуумной дистилляцией для удаления газообразующих примесей и гетерогенных примесных включений, содержание которых не контролируется в коммерческих образцах. Гранулы германия перед загрузкой в реактор прокачивали при температуре 700 °С в вакууме (10^{-3} Па) для удаления примеси монооксида германия. 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 [24]. Массы навесок перечисленных простых веществ рассчитывали так, чтобы мольная доля германия находилась в интервале 10–35 %, а мольная доля селена и теллура – в интервале 20–50 % от суммарного количества германия, селена и теллура. 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 методом АЭС-ИСП, в ИСП вводили рабочие градуировочные растворы и растворы проб, приготовленные разбавлением водой соответствующих первичных растворов.

Учитывая данные работы [23], в качестве аналитических линий германия, селена и теллура выбрали наиболее чувствительные: Ge I 265.118 нм, Se I 196.090 нм, Te I 214.281 нм.

Экспериментально подбирали границы интервала суммарной массовой концентрации германия, селена и теллура (w_{Σ}) в рабочих растворах так, чтобы достигалось минимальное значение s_r соотношения измеряемых интенсивностей выбранных аналитических линий, и отсутствовала значимая зависимость соотношения измеряемых интенсивностей аналитических линий от w_{Σ} .

Исследовали возможные потери матричных элементов в результате вероятного брызгоуноса при переводе анализируемых проб стекол в раствор, а также при растворении навесок Ge, Se и Te в смеси фтористоводородной и азотной кислот при приготовлении первичных градуировочных растворов. При экспериментальной проверке данной гипотезы полагали, что на результаты анализа

будут влиять (приводить к возникновению значимой систематической погрешности) только такие потери элементов, при которых возможно значимое (при данном методе измерений) изменение соотношения их концентраций. Поэтому для проверки гипотезы о возможных потерях готовили серию растворов проб одного и того же гомогенизированного образца стекла, и серию растворов максимально идентичных химическому составу модельных смесей германия, селена и теллура. При этом среднюю скорость растворения варьировали от 0.5 г/час до 3 г/час. Изменение соотношения молярных концентраций германия, селена и теллура устанавливали по изменению соотношения интенсивностей их эмиссионных спектральных линий.

Градуировочные функции представляли в виде:

$$\frac{I_{\text{Se}}}{I_{\text{Ge}}} = f_1\left(\frac{c_{\text{Se}}}{c_{\text{Ge}}}\right) \text{ и } \frac{I_{\text{Te}}}{I_{\text{Ge}}} = f_2\left(\frac{c_{\text{Te}}}{c_{\text{Ge}}}\right), \quad (1)$$

где I и c – интенсивность аналитических линий и молярная концентрация Ge, Se и Te в распыляемых в индуктивно связанную плазму рабочих градуировочных растворах соответственно. Предполагается, что сумма массовых концентраций Ge, Se и Te ($w_{\text{Ge}} + w_{\text{Se}} + w_{\text{Te}} = w_{\Sigma}$) в рабочих градуировочных растворах одинакова. Использование относительных концентраций и относительных интенсивностей в расчетах позволяет снизить зависимость неопределенности результатов анализа от точности разбавления используемых растворов, а так же позволяет эффективно релятивизировать изменения аналитического сигнала, вызванные нестабильностью ИСП и нестабильностью работы системы ввода растворов в ИСП [25].

При проведении анализа стекол рабочие градуировочные растворы и растворы проб последовательно вводили в ИСП и измеряли относительные интенсивности выбранных аналитических линий ($I_{\text{Se}}/I_{\text{Ge}}$ и $I_{\text{Te}}/I_{\text{Ge}}$). С использованием найденных градуировочных функций вычисляли относительные концентрации селена и теллура ($c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}} = A$ и $c_{\text{Te}}/c_{\text{Ge}} = B$) в рабочих растворах проб. Мольные доли (x) германия, селена и теллура в анализируемых стеклах рассчитывали по формулам:

$$x_{\text{Se}} = \frac{A}{A+B+1}, \quad x_{\text{Te}} = \frac{B}{A+B+1}, \quad x_{\text{Ge}} = 1 - x_{\text{Se}} - x_{\text{Te}}. \quad (2)$$

Суммарную стандартную неопределенность мольных долей матричных элементов стекол вычисляли с использованием рекомендаций [26] исходя из закона трансформирования неопределенностей. Расширенную неопределенность результатов анализа рассчитывали умножением суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата $k = 2$.

Точность результатов анализа проверяли сопоставлением рассчитанного состава и результатов анализа модельных образцов стекол, изготовленных на основе Ge, Se и Te в форме простых веществ

прямым синтезом в запаянной ампуле. 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 двукратной вакуумной дистилляционной очистке для дополнительного удаления примесей. Состав модельных образцов GST-1–GST-4 рассчитывали с учетом рекомендаций [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены характеристики приготовленных первичных градуировочных растворов. Стандартная неопределенность относительной молярной концентрации селена и теллура находится в интервале 0.00023–0.005.

Следуя методологии, описанной в [23], установлено, что: а) при выборе наиболее чувствительных спектральных линий (Ge I 265.118 нм, Se I 196.090 нм,

Te I 214.281 нм) и максимальной для используемого спектрометра мощности ИСП (1350 Вт) достигается максимальная прецизионность измерений; б) оптимальная длительность экспозиции составляет около 10 с, ее дальнейшее увеличение приводит, с одной стороны, лишь к несущественному повышению прецизионности, а с другой, – к возрастанию вклада дрейфа в нестабильность измеряемого аналитического сигнала (например, из-за изменений температуры спектрометра, кристалла CID-детектора) [23]. Выбор вышеуказанных аналитических линий и мощности ИСП 1350 Вт позволил достичь значения s_r относительной интенсивности линий на уровне 0.002–0.003 при суммарной концентрации матричных элементов в распыляемых в ИСП растворах всего около 10 мкг/мл.

В табл. 2 приведен пример сравнения значений относительных интенсивностей линий Se и Te, измеренных при распылении в ИСП рабочих градуировочных растворов с различной w_{Σ} , приготовленных разбавлением первичного градуировочного раствора №10. Видно, что при $10 \text{ мкг/мл} < w_{\Sigma} < 150 \text{ мкг/мл}$ не наблюдается статистически значимой зависимости $I_{\text{Se}}/I_{\text{Ge}}$ и $I_{\text{Te}}/I_{\text{Ge}}$ от w_{Σ} . Это означает, что для приготовления градуировочных растворов и растворов проб в качестве мерной посуды достаточно использовать

Таблица 1

Характеристики первичных градуировочных растворов системы Ge-Se-Te

Table 1

Characteristics of the primary calibration solutions of the Ge-Se-Te system

Химический состав $\text{Ge}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$	$m_{\text{Ge}}, \text{г}^*$	$m_{\text{Se}}, \text{г}^*$	$m_{\text{Te}}, \text{г}^*$	$\frac{c_{\text{Se}}^{**}}{c_{\text{Ge}}}$	$\frac{c_{\text{Te}}^{**}}{c_{\text{Ge}}}$	$u\left(\frac{c_{\text{Se}}}{c_{\text{Ge}}}\right)^{***}$	$u\left(\frac{c_{\text{Te}}}{c_{\text{Ge}}}\right)^{***}$
$\text{Ge}_{10.0}\text{Se}_{45.0}\text{Te}_{45.0}$	0.2169	1.0612	1.7150	4.5000	4.5000	0.00529	0.00523
$\text{Ge}_{11.0}\text{Se}_{42.0}\text{Te}_{47.0}$	0.2370	0.9839	1.7793	3.8182	4.2727	0.00414	0.00455
$\text{Ge}_{13.1}\text{Se}_{41.0}\text{Te}_{45.9}$	0.2847	0.9686	1.7523	3.1298	3.5038	0.00286	0.00312
$\text{Ge}_{15.0}\text{Se}_{43.0}\text{Te}_{42.0}$	0.3275	1.0205	1.6109	2.8667	2.8000	0.00230	0.00218
$\text{Ge}_{17.0}\text{Se}_{38.0}\text{Te}_{45.0}$	0.4429	1.0762	2.0596	2.2353	2.6471	0.00136	0.00153
$\text{Ge}_{20.0}\text{Se}_{30.5}\text{Te}_{49.5}$	0.5269	0.8735	2.2909	1.5250	2.4750	0.00085	0.00121
$\text{Ge}_{21.0}\text{Se}_{50.0}\text{Te}_{29.0}$	0.5012	1.2974	1.2161	2.3810	1.3810	0.00127	0.00074
$\text{Ge}_{22.0}\text{Se}_{43.0}\text{Te}_{35.0}$	0.5072	1.0777	1.4176	1.9545	1.5909	0.00106	0.00083
$\text{Ge}_{25.0}\text{Se}_{37.0}\text{Te}_{38.0}$	0.5676	0.9132	1.5156	1.4800	1.5200	0.00077	0.00071
$\text{Ge}_{25.7}\text{Se}_{45.6}\text{Te}_{28.7}$	0.6136	1.1814	1.2042	1.7709	1.1170	0.00081	0.00051
$\text{Ge}_{30.0}\text{Se}_{31.0}\text{Te}_{39.0}$	0.6804	0.7644	1.5541	1.0333	1.3000	0.00051	0.00052
$\text{Ge}_{31.0}\text{Se}_{19.0}\text{Te}_{50.0}$	0.6649	0.4430	1.8841	0.6129	1.6129	0.00042	0.00064
$\text{Ge}_{32.2}\text{Se}_{20.3}\text{Te}_{47.5}$	0.7014	0.4807	1.8177	0.6304	1.4752	0.00040	0.00056
$\text{Ge}_{33.0}\text{Se}_{42.0}\text{Te}_{25.0}$	0.8079	1.1178	1.0752	1.2727	0.7576	0.00049	0.00029
$\text{Ge}_{35.0}\text{Se}_{45.0}\text{Te}_{20.0}$	0.8874	1.2403	0.8909	1.2857	0.5714	0.00045	0.00023

Примечания: * – массы навесок Ge, Se и Te для приготовления градуировочных растворов; ** – отношение молярных концентраций Ge, Se и Te; *** – стандартную неопределенность оценивали с использованием паспортных данных весов с учетом силы Архимеда.

Таблица 2

Пример сравнения значений относительных интенсивностей линий Se и Te, измеренных при распылении в ИСП модельных растворов с различной суммарной концентрацией Ge, Se и Te (w_{Σ}), но одинаковой относительной концентрацией этих элементов

Table 2

An example of comparing the values of the relative Se and Te line intensities with the different total concentrations of Ge, Se and Te (w_{Σ}), but with the same relative concentration of these elements, measured by spraying in ICP model solutions

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 мг/мл	100 мг/мл	150 мг/мл	200 мг/мл	$t_{10,100}$	$t_{10,150}$	$t_{10,200}$	
Ge-Se-Te (25.7 : 45.6 : 28.7)*	I_1/I_2	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_3/I_2	0.7465 (0.0007)	0.7452 (0.0007)	0.7459 (0.0008)	0.7424 (0.0008)	1.3	0.5	3.8	

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 – Ge I 265.118 нм; I_3 – Te I 214.281 нм.

мерные цилиндры или схожую по метрологическим характеристикам мерную посуду (например, широко распространенные и относительно недорогие пробирки из полипропилена с нанесенной на внешнюю поверхность шкалой объема).

Таким образом, оптимальные значения w_{Σ} составляют интервал 10–150 мг/мл, при которых достигается высокая прецизионность измерений и

практически исключается влияние точности разбавления растворов на точность результатов анализа.

В табл. 3 и 4 приведены результаты эксперимента по проверке гипотезы о возможных потерях матричных элементов при приготовлении первичных растворов проб и первичных градуировочных растворов. Видно, что относительные интенсивности линий Se и Te значимо не зависят от средней скорости растворения вплоть до скорости 3 г/час.

Таблица 3

Сравнение значений относительной интенсивности линий Se (196.090 нм) / Ge (265.118 нм) при варьировании скорости растворения стекол и смесей индивидуальных компонентов при максимальной температуре

Table 3

Comparison of the relative intensities of Se (196.090 nm) / Ge (265.118 nm) analytical lines when varying the speed of dissolution of glasses and individual components mixtures at maximum temperature

Растворяемый объект	№ опыта	Относительная интенсивность линии Se***			Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{\text{крит.}}$ при $P = 0.95$ и $df = 18$
		0.5 г/час	2 г/час	3 г/час	$t_{0.5г/ч,2г/ч}$	$t_{0.5г/ч,3г/ч}$	
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 мольное соотношение макрокомпонентов; ** – указано среднее арифметическое значение ($n = 10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего; *** – сравнение значений относительной интенсивности линии Se (196.281 нм) / Ge (265.118 нм), измеренных после растворения со скоростью 0.5, 2 и 3 г/час при максимальной температуре.

Таблица 4

Сравнение значений относительной интенсивности линий Te (214.281 нм) / Ge (265.118 нм) при варьировании скорости растворения стекол и смесей индивидуальных компонентов при максимальной температуре

Table 4

Comparison of the relative intensities of Te (214.281 nm) / Ge (265.118 nm) analytical lines when varying the speed of dissolution of glasses and individual components mixtures at maximum temperature

Растворяемый объект	№ опыта	Относительная интенсивность линии Te***			Эмпирические значения критерия Стьюдента		$t_{крит}$ при $P = 0.95$ и $df = 18$
		0.5 г/час	2 г/час	3 г/час	$t_{0.5г/ч, 2г/ч}$	$t_{0.5г/ч, 3г/ч}$	
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)	1.2075 (0.001)	1.2058 (0.0009)	0.2	0.9	

Примечания: * – указано мольное соотношение макрокомпонентов; ** – указано среднее арифметическое значение ($n = 10$); в скобках приведено стандартное отклонение среднего; *** – сравнение значений относительной интенсивности линии Te (214.281 нм) / Ge (265.118 нм), измеренных после растворения со скоростью 0.5, 2 и 3 г/час при максимальной температуре.

Это указывает на то, что потери определяемых элементов, при которых возможно статистически значимое изменение соотношения их концентраций, не происходят при любой средней скорости растворения из указанного диапазона. Для проведения анализа стекол первичные растворы готовили при средней скорости растворения 0.5–3 г/час.

В табл. 5 сведены выбранные условия анализа, а на рис. 1 изображены градуировочные графики,

построенные с использованием приготовленных первичных градуировочных растворов. Регрессионный анализ показал, что градуировочные функции имеют вид:

$$\frac{I_{Se}}{I_{Ge}} = \text{const} \cdot \frac{c_{Se}}{c_{Ge}}, \quad \frac{I_{Te}}{I_{Ge}} = \text{const} \cdot \frac{c_{Te}}{c_{Ge}},$$

и являются линейными (коэффициент корреляции $R = 0.9999$). При этом const также не зависит

Таблица 5

Выбранные условия анализа

Table 5

Selected analysis conditions

Время интегрирования сигнала	2-я щель – 10 с
Количество параллельных измерений	5
Время промывки	40 с
Время стабилизации спектрометра (с момента поджига плазмы до начала анализа)	30 минут
Вспомогательный поток аргона	0.5 л/мин
Давление аргона на входе в распылитель	0.2 psi
Плазмообразующий поток аргона	12 л/мин
Мощность плазмы	1.35 кВт
Скорость подачи раствора в пневматический распылитель	2 мл/мин
Обзор ИСП	Радиальный
Аналитическая линия Ge	l 265.118 нм
Аналитическая линия Se	l 196.090 нм
Аналитическая линия Te	l 214.281 нм

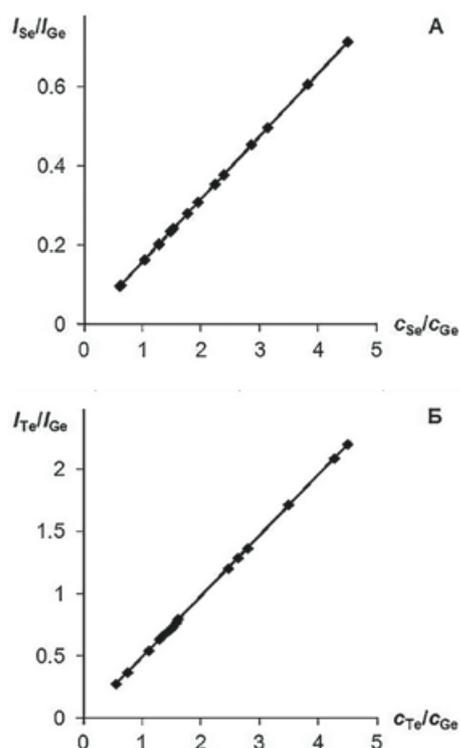


Рис. 1. Примеры градуировочных графиков ($w_{\Sigma}=150$ мкг/мл): А – зависимость I_{Se}/I_{Ge} от c_{Se}/c_{Ge} ; Б – зависимость I_{Te}/I_{Ge} от c_{Te}/c_{Ge} .

Fig. 1. Calibration plots' samples ($w_{\Sigma}=150$ μ g/ml): А – dependence I_{Se}/I_{Ge} on c_{Se}/c_{Ge} ; Б – dependence I_{Te}/I_{Ge} on c_{Te}/c_{Ge} .

от w_{Σ} , а значит и I_{Se}/I_{Ge} , I_{Te}/I_{Ge} не зависят от w_{Σ} при 10 мкг/мл $< w_{\Sigma} < 150$ мкг/мл.

Анализ бюджета неопределенности показал, что основной вклад в суммарную неопределенность результатов анализа вносят случайные изменения измеряемых интенсивностей спектральных линий. Это позволило стандартную неопределенность прогноза относительных концентраций оценить исходя из данных регрессионного анализа (результаты расчета приведены на рис. 2).

Значения суммарной расширенной неопределенности результатов определения Ge, Se и Te, рассчитанные по формуле (3), находятся в интервале

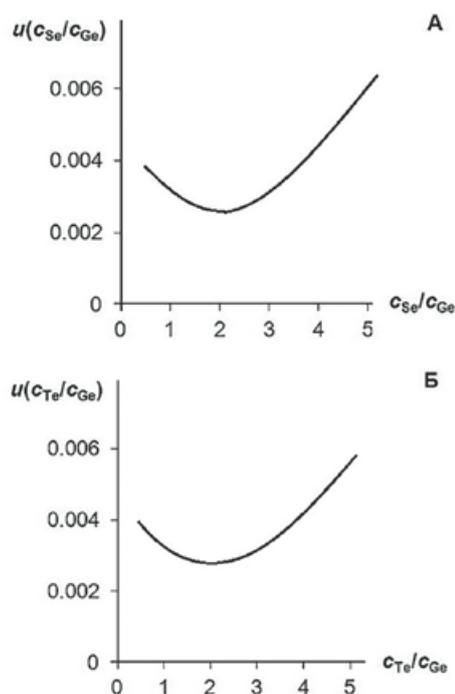


Рис. 2. Графики зависимости стандартной неопределенности прогноза относительной концентрации Se и Te ($u(c_{Se}/c_{Ge}$ -прогноз) и $u(c_{Te}/c_{Ge}$ -прогноз)) от соответствующих относительных концентраций матричных элементов ($w_{\Sigma} = 150$ мкг/мл): А – зависимость $u(c_{Se}/c_{Ge}$ -прогноз) от c_{Se}/c_{Ge} ; Б – зависимость $u(c_{Te}/c_{Ge}$ -прогноз) от c_{Te}/c_{Ge} .

Fig. 2. Plots of standard uncertainty of the relative Se and Te concentrations prediction ($u(c_{Se}/c_{Ge}$ -prediction) and $u(c_{Te}/c_{Ge}$ -prediction)) on the corresponding relative concentrations of matrix elements ($w_{\Sigma} = 150$ μ g/ml): А – dependence $u(c_{Se}/c_{Ge}$ -prediction) on c_{Se}/c_{Ge} ; Б – dependence $u(c_{Te}/c_{Ge}$ -prediction) on c_{Te}/c_{Ge} .

0.01–0.2 % мол. в зависимости от состава анализируемой пробы, что удовлетворяет требованиям к точности определения макрокомпонентов данных стекол, используемых в технологии изготовления оптических волокон.

В табл. 6 сопоставлены результаты определения матричных элементов стекол методом АЭС-ИСП со значениями, рассчитанными по процедуре при-

Таблица 6

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

Table 6

Calculated content of the macro-components of the Ge-Se-Te glass system and the results of ICP-AES analysis ($m = 0.5$ г, $n = 5$, $P = 0.95$)

	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

готовления. Видно, что состав стекол GST-1, 2 и 3 соответствует составу исходной шихты, статистически значимой разницы не выявлено (*t*-тест Стьюдента). Состав образца GST-4 существенно отличается от состава исходной шихты ввиду фракционирования компонентов стеклообразующего расплава в процессе дистилляционной очистки.

С учетом того, что для регистрации аналитического сигнала (5 измерений при распылении в ИСП каждого рабочего раствора) необходимо приблизительно 10 мл раствора с суммарной массовой концентрацией матричных элементов от 10 мкг/мл до 150 мкг/мл, минимально необходимая для АЭС-ИСП анализа масса пробы составляет 100–1500 мкг. Это дает возможность анализировать дорогостоящие материалы (например, изотопно-обогащенные образцы), а также пробы, масса навесок которых ограничена (например, короткие отрезки неструктурированных волокон).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод АЭС-ИСП может применяться для высокоточного определения матричного состава трехкомпонентных халькогенидных стекол в широком диапазоне составов: содержание германия от 10 до 35 % мол., селена – от 20 до 50 % мол. и теллура – от 20 до 50 % мол. с расширенной неопределенностью результатов 0.01–0.2 % мол. ($P = 0.95$) в зависимости от конкретного состава стекол. Градуировочные растворы возможно приготовить на основе германия, селена и теллура в виде доступных предварительно доочищенных простых веществ для достижения требуемой точности результатов.

Основной вклад в суммарную неопределенность результатов анализа вносят случайные изменения измеряемых интенсивностей спектральных линий. Правильность результатов АЭС-ИСП-анализа подтверждена с использованием модельных образцов стекол, изготовленных прямым синтезом из доочищенных простых веществ в запаянной ампуле.

Минимально необходимая для АЭС-ИСП анализа масса пробы составляет всего 100–1500 мкг, что дает возможность проводить высокоточное определение матричных элементов в случаях, когда масса пробы сильно ограничена (дорогостоящие материалы, короткие отрезки волокон).

На основе проведенных исследований могут быть разработаны методики определения матричных элементов стекол системы Ge-Se-Te в диапазоне содержания германия – от 10 до 35 мол. %, селена и теллура – от 20 до 50 % мол., а так же в более узких интервалах составов. В последнем случае возможно уменьшение числа используемых градуировочных растворов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХВВ РАН (тема 0095-2020-0001).

Образцы особо чистых стекол системы Ge-Se-Te получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10083).

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was performed in accordance with the state assignment of the IChPS RAS (topic 0095-2020-0001).

Samples of high-purity glasses of the Ge-Se-Te system were obtained with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 18-73-10083).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K. Studies on some Ge–Te–Se glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. V. 103. P. 179-194.
2. Ge–Te–Se- и Ge–Te–Se–S-сплавы – новые материалы для акустооптических устройств ближнего, среднего и дальнего инфракрасных диапазонов / Кулакова Л.А. [и др.] // *ФТП*. 2013. Т. 47, № 10. С. 1435-1439.
3. Jiang X., Jha A. Engineering of a Ge–Te–Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. V. 206. P. 159-169.
4. Spectroscopy analysis of mixed organic liquid detection with Ge₂₀Se₆₀Te₂₀ glass-tapered fiber / Yang Ch. [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 500. P. 377-381.
5. Synthesis and physical properties of Si(Ge)–Se–Te glasses / Kulakova L.A. [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. V. 352. P. 1555-1559.
6. Aly K.A. Optical properties of Ge–Se–Te wedge-shaped films by using only transmission spectra // *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. V. 355. P. 1489-1495.
7. Composition dependence of optical band gap of the Se–Ge–Te far infrared transmitting glasses / Wang G. [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. 2010. V. 405. P. 4424-4428.
8. Fabrication and characterization of multimaterial Ge₂₅Se₁₀Te₆₅/As₂S₃ chalcogenide fiber with a high value of the numerical aperture / Peng X. [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 525. P. 1-7.
9. Se-doped GeTe₄ glasses for far-infrared optical fibers / Svoboda R. [et al.] // *J. Alloys Compd*. 2017. V. 695. P. 2434-2443.
10. The properties and structure of Ge–Se–Te glasses and thin films / Cernosek Z. [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. 2017. V. 460. P. 169-177.
11. Изготовление двухслойных световодов на основе высокочистых стекол систем As-S, As-Se, Ge-As-Se / Скрипачев И.В. [и др.] // *Высокочистые вещества*. 1994. № 4. С. 34-41.
12. Single-mode fibre waveguide made of As–S chalcogenide glasses / Devyatykh G.G. [et al.] // *Quantum Electronics*. 1995. V. 25, № 3. P. 270-271.
13. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics / Snopatin G.E. [et al.] // *Inorg. Mater*. 2009. V. 45, № 13. P. 1439-1460.
14. Single-mode infrared fibers based on Te–As–Se glass system / Shiryaev V.S. [et al.] // *Mater. Sci. Eng., B*. 2006. V. 127. P. 138-143.
15. Ultra-high germanium-contained Se-chalcogenide glass fiber for mid-infrared / Liang X. [et al.] // *Infrared Phys. Technol*. 2020. V. 104. P. 1-4.
16. Compositional changes in As-S glass-forming melts during vacuum distillation / Snopatin G.E. [et al.] // *Inorg. Mater*. 2005. V. 41, № 2. P. 196-198.

17. Kurganova A.E., Snopatin G.E., Churbanov M.F. Purification of glass melts in the As–Se system with vacuum distillation // *Glass Phys. Chem.* 2012. V. 38, № 3. P. 300-306.

18. Bhosle S., Gunasekera K., Boolchand P. Melt homogenization and self-organization in chalcogenides-part I // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2012. V. 3, № 3. P. 189-204.

19. 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. 1408-1412.

20. 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. 939-943.

21. 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. 256-265.

22. Курганова А.Е. Методика определения содержания макрокомпонентов в стеклах системы As–Se // *Перспективные материалы.* 2010. С. 137-141.

23. 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 // *Ж. аналит. химии.* 2018. Т. 73, № 2. С. 26-36.

24. 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.

25. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1990. С. 38-42.

26. ГОСТ 34100.3-2017 / ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2017. 112 с.

REFERENCES

1. Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K. Studies on some Ge–Te–Se glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, vol. 103, pp. 179-194. doi: 10.1016/0022-3093(88)90197-4.
2. Kulakova L.A., Melekh B.T., Grudinkin S.A., Danilov A.P. Ge–Te–Se- and Ge–Te–Se–S alloys as new materials for acousto-optic devices of the near-, mid-, and far-infrared spectral regions. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no 10, pp. 1426-1431. doi: 10.1134/S1063782613100199.
3. Jiang X., Jha A. Engineering of a Ge–Te–Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 206, pp. 159-169. doi: 10.1016/j.snb.2014.09.022.
4. Yang Ch., Wang X., Su J., Dai Sh. Spectroscopy analysis of mixed organic liquid detection with Ge₂₀Se₆₀Te₂₀ glass-tapered fiber. *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, vol. 500, pp. 377-381. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.025.
5. Kulakova L.A., Kudoyarova V.Kh., Melekh B.T., Bakharev V.I. Synthesis and physical properties of Si(Ge)–Se–Te glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, pp. 1555-1559. doi:10.1134/1.1592852.
6. Aly K.A. Optical properties of Ge–Se–Te wedge-shaped films by using only transmission spectra. *J. Non-Cryst. Solids*, 2009, vol. 355, pp. 1489-1495. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.042.
7. Wang G., Nie Q., Wang X., Dai Sh., Xu T., Shen X., Zhang X. Composition dependence of optical band gap of the Se–Ge–Te far infrared transmitting glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, pp. 4424-4428. doi: 10.1016/j.physb.2010.08.007.
8. Peng X., Jiang L., Li G., Yuan Y., Wang Y., Dai Sh., Zhang N., Su J., Yang P., Zhang P. Fabrication and characterization of multimaterial Ge₂₅Se₁₀Te₆₅/As₂S₃ chalcogenide fiber with a high value of the numerical aperture. *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, vol. 525, pp. 1-7. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119690.
9. Svoboda R., Brandova D., Chromcikova M., Setnicka M., Chovanec J., Cerna A., Liska M., Malek J. Se-doped GeTe₄ glasses for far-infrared optical fibers. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 695, pp. 2434-2443. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.139.
10. Cernosek Z., Cernoskova E., Hejdova M., Holubova J., Todorov R. The properties and structure of Ge–Se–Te glasses and thin films. *J. Non-Cryst. Solids*, 2017, vol. 460, pp. 169-177. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.032.
11. Skripachev I.V., Plotnichenko V.G., Snopatin G.E., Pushkin A.A., Churbanov M.F. [Preparation of double-layer optical fibers based on high-purity glasses of the As–S, As–Se, Ge–As–Se systems]. *Vysokochistye veshchestva [High-Purity Substances]*, 1994, no 4, pp. 34-41 (in Russian).
12. Devyatikh G.G., Dianov E.M., Plotnichenko V.G., Skripachev I.V., Snopatin G.E., Churbanov M.F. Single-mode fibre waveguide made of As–S chalcogenide glasses. *Quantum Electronics*, 1995, vol. 25, № 3, pp. 270-271. doi: 10.1070/QE1995v025n03ABEH000342.
13. Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., and Churbanov M.F. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics. *Inorg. Mater.*, 2009, vol. 45, no 13, pp. 1439-1460. doi: 10.1134/S0020168509130019.
14. Shiryayev V.S., Boussard-Pledel C., Houizot P., Jouan T., Adam J.-L., Lucas J. Single-mode infrared fibers based on Te–As–Se glass system. *Mater. Sci. Eng., B*, 2006, vol. 127, pp. 138-143. doi: 10.1016/j.mseb.2005.10.017.
15. Liang X., Jiao K., Wang X., Si N., Xu T., Zhong M., Zhao Zh., Wang X., Liu J., Zhang P., Liu Y., Nie Q., Wang R. Ultra-high germanium-contained Se-chalcogenide glass fiber for mid-infrared. *Infrared Phys. Technol.*, 2020, vol. 104, pp. 1-4. doi: 10.1016/j.infrared.2019.103112.
16. Snopatin G.E., Matveeva M. Yu., Churbanov M.F., Kryukova E.B., Plotnichenko V.G. Compositional changes in As–S glass-forming melts during vacuum distillation. *Inorg. Mater.*, 2005, vol. 41, no 2, pp. 196-198. doi: 10.1007/s10789-005-0043-y.
17. Kurganova A.E., Snopatin G.E., Churbanov M.F. Purification of glass melts in the As–Se system with vacuum distillation. *Glass Phys. Chem.*, 2012, vol. 38, no. 3, pp. 300-306. doi: 10.1134/S1087659612030078.
18. Bhosle S., Gunasekera K., Boolchand P. Melt Homogenization and self-organization in chalcogenides-part I. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2012, vol. 3, no 3, pp. 189-204. doi: 10.1111/j.2041-1294.2012.00093.x.
19. 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, vol. 45, no. 12, pp. 1408-1412. doi: 10.1134/S002016850912019X.
20. 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, vol. 51, no. 9, pp. 939-943. doi: 10.7868/s0002337x15080060.
21. 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, vol. 4, no. 3, pp. 256-265. doi: 10.1111/ijag.12020.
22. Kurganova A.E. [Technique of determination of the macrocomponents content in the As–Se glass system]. *Perspektivnye materialy [Promising materials]*, 2010, pp. 137-141. (in Russian).

23. 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, vol. 73, pp. 334–343. doi: 10.1134/S1061934818020041.
24. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Khimicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv* [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow, Khimiia, 1996, 480 p. (in Russian).
25. Chudinov E.G. *Atomno-emissionnyi analiz s induktsionnoi plazmoi. Itogi nauki i tekhniki. Tom 2: Seriya Analiticheskai*

khimiia [Inductively coupled plasma atomic emission analysis. *Results of Science and Technology. Vol. 2: Series Analytical chemistry*]. Moscow: Vinity, 1990, pp. 38–42 (in Russian).

26. GOST 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. *Neopredelennost' izmereniia. Chast' 3. Rukovodstvo po vyrazheniiu neopredelennosti izmereniia* [State Standard 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008. *Uncertainty of measurement. Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement*]. Moscow, Standartinform Publ., 2017, 112 p. (in Russian).