

УДК 543.423.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРАЗЕОДИМА В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Ga–Ge–As–Se МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2020 г. И. И. Евдокимов^а, Д. А. Фадеева^а, А. Е. Курганова^{а, *}, В. С. Ширяев^а, В. Г. Пименов^а, Э. В. Караксина^а

^аИнститут химии высокочистых веществ им Г.Г. Десятых Российской академии наук
ул. Тropicина, 49, БОКС-7, Нижний Новгород 5, 603951 Россия

*e-mail: kursa85@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 28.08.2019 г.

Принята к публикации 23.01.2020 г.

Разработана методика высокоточного определения матричных элементов стекол системы Ga–Ge–As–Se, в том числе легированных празеодимом, в диапазоне содержаний галлия от 1 до 5 ат. %, германия – от 16 до 24 ат. %, мышьяка – от 14 до 18 ат. % и селена – от 57 до 65 ат. %. Предложена также методика определения от 0.05 до 0.5 мас. % празеодима в указанных стеклах с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Расширенная неопределенность ($P = 0.95$) результатов определения матричных элементов составила от 0.05 до 0.1 ат. %, празеодима – от 0.002 до 0.02 мас. %. Описан способ приготовления стандартных растворов, необходимых для достижения заявленного уровня неопределенности результатов анализа. Минимальная для определения матричных элементов масса пробы составляет около 1 мг, а для определения празеодима – около 10 мг, что позволяет проводить анализ не только массивных образцов стекол, но и изготавливаемых из них волокон.

Ключевые слова: стекла системы Ga–Ge–As–Se, определение матричных элементов, определение празеодима, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450220070063

Стекла системы Ga–Ge–As–Se, легированные атомами редкоземельных элементов, перспективны для создания различных фотонных устройств среднего инфракрасного диапазона, включая волоконные источники излучения и сенсорные системы [1–5]. Такие важные характеристики стекол, как устойчивость к кристаллизации, температура стеклования, показатель преломления, коэффициент термического расширения, диапазон прозрачности и другие спектральные характеристики сильно зависят от химического состава стекол [6–8]. При изготовлении оптических волокон высокие требования предъявляют к стеклам с заданной разницей показателей преломления (стекло сердцевины и стекло оболочки волокна), для чего необходимо синтезировать стекло с точностью реализации заданного значения содержания матричных элементов на уровне 0.1–0.5 ат. % в зависимости от требуемого режима распространения излучения.

Процесс синтеза стекол заданного состава осложняется тем, что их конечный состав часто

отличается от рассчитанного, исходя из массы исходных компонентов. Наиболее вероятные причины этого связаны с многостадийностью процессов получения высокочистых многокомпонентных стекол [9, 10] и возможными потерями компонентов стекла на различных стадиях синтеза в результате фракционирования в процессе дистилляционной очистки, связывания отдельных компонентов геттерами, а также возможного загрязнения стекла и исходных веществ примесями [11–14]. Возможно неоднородное распределение матричных элементов по длине массивного образца, например, из-за разделения компонентов стекла с разной плотностью в поле силы тяжести, или из-за различной скорости формирования химических соединений в областях массивного образца с различной температурой.

Методики определения матричных элементов стекол рассматриваемой системы в литературе отсутствуют. Высокоточный элементный анализ стекол обычно проводят методами рентгеновской спектроскопии (рентгеноспектральный микро-

анализ, рентгенофлуоресцентный анализ). Эти методы обеспечивают неопределенность результатов анализа на уровне 0.2–1 ат. % [14, 15], но требуют для этого идентичные исследуемым пробам образцы сравнения, изготовление которых представляет собой отдельную трудоемкую задачу [16]. Реже используют химические методы анализа, основные недостатки которых — длительность, трудоемкость и высокие требования к квалификации исполнителя.

В работе [17] описан подход к определению матричных элементов двухкомпонентных стекол систем As–S и As–Se методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с неопределенностью результатов анализа на уровне 0.1 ат. %. Основные достоинства описанного подхода — использование образцов сравнения в виде растворов, приготовление которых не вызывает трудности, экспрессность и малая масса пробы, необходимая для анализа (несколько миллиграммов). Для достижения высокой точности результатов анализа в расчетах использовали относительные концентрации элементов и относительные интенсивности аналитических линий, измеряемые одновременно на СИД-детекторе при оптимизированных условиях анализа.

Настоящее исследование посвящено разработке АЭС-ИСП-методики определения матричных элементов высокочистых четырехкомпонентных стекол системы Ga–Ge–As–Se с неопределенностью результатов анализа не выше 0.1 ат. %, а также легирующей добавки — празеодима — при его содержании на уровне 0.05–0.5 мас. %. Основное отличие выбранного объекта анализа от рассмотренных в работе [17] — большой круг матричных элементов, а также наличие легирующего элемента празеодима. Основная задача состояла в выборе условий анализа, позволяющих достичь требуемой точности результатов, используя при этом минимальное количество образцов сравнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При разработке методик анализа использовали АЭС-ИСП-спектрометр-полихроматор iCAP 6300Duo (Thermo Scientific, США), обеспечивающий одновременное измерение интенсивности до 250 спектральных линий с помощью СИД-детектора. Для приготовления растворов применяли посуду (виалы, пробирки, колбы) из фторопласта (Saville, США) и полипропилена (Corning, США). Аликвоты растворов отмеряли пипеточными дозаторами с объемом дозирования от 20 до 1000 мкл (Thermo Scientific, Россия). Взвешивание проводили на весах Vibra HT 224RCE balances (Shinko Densi Co., Ltd., Япония) с неопределенностью 0.5 мг ($P = 0.95$). Для растворения проб и

приготовления градуировочных растворов использовали доочищенные дистилляцией без кипения реагенты: воду, хлористоводородную, фтористоводородную и азотную кислоты (дистиллятор DST-1000 производства “Saville”, США). Растворы нагревали в лабораторном нагревателе ED36 (LabTech, Италия) с возможностью поддержания заданной температуры. Для расчета количества вещества использовали значения атомной массы из руководства [18]. Неопределенность результатов анализа, характеристик стандартных растворов и модельных образцов оценивали в соответствии с рекомендациями [19].

Определение матричных элементов. Набор градуировочных функций представляли в виде (элемент сравнения — германий):

$$\begin{aligned} \frac{I_{As}}{I_{Ge}} &= f_1 \left(\frac{c_{As}}{c_{Ge}}, \frac{c_{Se}}{c_{Ge}}, \frac{c_{Ga}}{c_{Ge}} \right), \\ \frac{I_{Se}}{I_{Ge}} &= f_2 \left(\frac{c_{As}}{c_{Ge}}, \frac{c_{Se}}{c_{Ge}}, \frac{c_{Ga}}{c_{Ge}} \right), \\ \frac{I_{Ga}}{I_{Ge}} &= f_3 \left(\frac{c_{As}}{c_{Ge}}, \frac{c_{Se}}{c_{Ge}}, \frac{c_{Ga}}{c_{Ge}} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где I и c — интенсивность аналитических линий и молярная концентрация As, Se, Ga и Ge в распыляемых в индуктивно связанную плазму рабочих градуировочных растворах соответственно. Предполагается, что сумма массовых концентраций As, Se, Ga и Ge ($w_{As} + w_{Se} + w_{Ga} + w_{Ge} = w_{\Sigma}$) в рабочих градуировочных растворах одинакова.

Для выбора условий анализа готовили 9 групп модельных растворов растворением навесок As, Se, Ga и Ge чистотой не ниже 4N в смеси хлористоводородной, азотной и фтористоводородной кислот (6 : 2 : 1, по объему). Для полного растворения 1 г смеси As, Se, Ga и Ge (независимо от соотношения их количеств) использовали 8 мл смеси кислот. В отмеренную смесь кислот вначале вносили навески мышьяка, селена и галлия, а затем, после полного растворения и двукратного разбавления водой — навеску германия. Объем модельных растворов доводили водой до 100 мл.

Характеристики модельных растворов приведены в табл. 1. Приблизительное содержание мышьяка в них составляет от 14.4 до 17.7 ат. %, селена — от 56.8 до 64.6 ат. %, галлия — от 1.1 до 4.8 ат. %, германия — от 16.6 до 24.0 ат. % (указаны доли от суммарного количества перечисленных элементов). Указанные интервалы соответствуют составам стекол, наиболее пригодных для создания на их основе волоконно-оптических устройств [1–10]. Внутри каждой группы модельных растворов (группы обозначали арабской цифрой от 1 до 9) относительная концентрация одного матричного элемента оставалась постоянной, а относительные концентрации остальных матричных элементов варьировались (подгруппы a, b, c и d).

Перед распылением в ИСП модельные растворы разбавляли 1%-ной водной HNO_3 . Разбавление и настройки спектрометра подбирали таким образом, чтобы выполнялись следующие условия: 1) значения s_r относительных интенсивностей были не выше 0.005 (обычно, чем выше концентрация определяемых элементов, тем ниже s_r интенсивности спектральных линий); 2) не наблюдалось значимой зависимости $I_{\text{As}}/I_{\text{Ge}}$ от $c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}}$ и $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$, $I_{\text{Se}}/I_{\text{Ge}}$ от $c_{\text{As}}/c_{\text{Ge}}$ и $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$, $I_{\text{Ga}}/I_{\text{Ge}}$ от $c_{\text{As}}/c_{\text{Ge}}$ и $c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}}$; 3) градуировочные функции (1) были линейными относительно $c_{\text{As}}/c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}}$, $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ соответственно (при высоких значениях w_Σ линейность, как правило, нарушается); 4) варьирование w_Σ в диапазоне $\pm 0.05 \times$ (заданное значение) значимо не влияло на измеряемые значения относительных интенсивностей. Перечисленные условия далее будем называть условиями оптимизации градуировки.

После выбора условий анализа готовили первичные градуировочные растворы по методике, аналогичной приготовлению модельных растворов. Растворением проб стекол в смеси фтористоводородной и азотной кислот (1 : 3, по объему) готовили первичные растворы проб.

Непосредственно перед анализом готовили рабочие градуировочные растворы и рабочие растворы проб разбавлением соответствующих первичных растворов 1%-ной HNO_3 . При приготовлении рабочих растворов относительное отклонение суммы массовых концентраций матричных элементов (w_Σ) в каждом рабочем растворе не выходило за границы ± 0.05 (такой уровень точности разбавления соответствует обычно применяемым лабораторной мерной посуде, средствам дозирования и взвешивания).

При выполнении анализа рабочие градуировочные растворы и растворы проб последовательно вводили в ИСП и измеряли относительные интенсивности $I_{\text{As}}/I_{\text{Ge}}$, $I_{\text{Se}}/I_{\text{Ge}}$ и $I_{\text{Ga}}/I_{\text{Ge}}$. Находили градуировочные функции (линейная регрессия). С использованием обратных градуировочных функций вычисляли относительную концентрацию As, Se, Ga в рабочих растворах проб: $c_{\text{As}}/c_{\text{Ge}}$ ($=a_1$), $c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}}$ ($=a_2$) и $c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$ ($=a_3$). Атомную долю (x) матричных элементов в анализируемых образцах рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} x_{\text{As}} &= a_1/(a_1 + a_2 + a_3 + 1), \quad x_{\text{Se}} = a_2/(a_1 + a_2 + a_3 + 1), \\ x_{\text{Ga}} &= a_3/(a_1 + a_2 + a_3 + 1), \quad x_{\text{Ge}} = 1 - x_{\text{As}} - x_{\text{Se}} - x_{\text{Ga}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Суммарную стандартную неопределенность (u_c) мольной доли матричных элементов стекол оценивали по закону трансформирования неопределенностей с членами до первого порядка. Расширенную неопределенность (U) результатов анализа рассчитывали умножением суммарной стандартной неопределенности на коэффициент

Таблица 1. Характеристики модельных растворов ($w_\Sigma = 40.0 \pm 0.4$ мкг/мл)

№ раствора	$c_{\text{As}}/c_{\text{Ge}}$	$c_{\text{Se}}/c_{\text{Ge}}$	$c_{\text{Ga}}/c_{\text{Ge}}$
1a	1.065*	3.887	0.0686
1b		3.887	0.1992
1c		2.359	0.0686
1d		2.359	0.1992
2a	0.7584*	3.887	0.0686
2b		3.887	0.1992
2c		2.359	0.0686
2d		2.359	0.1992
3a	0.5973*	3.887	0.0686
3b		3.887	0.1992
3c		2.359	0.0686
3d		2.359	0.1992
4a	1.065	3.887*	0.0686
4b	1.065		0.1992
4c	0.5973		0.0686
4d	0.5973		0.1992
5a	1.065	2.919*	0.0686
5b	1.065		0.1992
5c	0.5973		0.0686
5d	0.5973		0.1992
6a	1.065	2.359*	0.0686
6b	1.065		0.1992
6c	0.5973		0.0686
6d	0.5973		0.1992
7a	3.887	1.065	0.0686*
7b	3.887	0.5973	
7c	2.359	1.065	
7d	2.359	0.5973	
8a	3.887	1.065	0.1524*
8b	3.887	0.5973	
8c	2.359	1.065	
8d	2.359	0.5973	
9a	3.887	1.065	0.1992*
9b	3.887	0.5973	
9c	2.359	1.065	
9d	2.359	0.5973	

* Относительная расширенная неопределенность значений, отмеченных звездочкой, не превышает 0.001 ($P = 0.95$), остальных значений – 0.01 ($P = 0.95$).

охвата, рассчитанный для вероятности охвата 0.95.

В случае анализа легированных празеодимом стекол атомную долю As, Se, Ga и Ge вычисляли

от суммарного количества этих элементов в пробе (т.е. без учета количества легирующей добавки).

Определение легирующей добавки празеодима. Ориентировочное содержание празеодима в анализируемых стеклах существенно ниже, чем матричных элементов и составляет 0.05–0.5 мас. % [10]. Конкретных требований к точности определения празеодима не найдено. При определении празеодима использовали градуировочные растворы на основе стандартного раствора празеодима (без добавления матричных элементов стекол) с дополнительно введенным элементом сравнения – кадмием. В качестве элемента сравнения выбрали кадмий, поскольку он не присутствует в анализируемых стеклах в заметном количестве, а его атомы и однократные ионы при возбуждении в ИСП излучают высокоинтенсивные линии. Элемент сравнения также вводили в растворы стекол. Градуировочную функцию представляли в виде:

$$\frac{I_{Pr}}{I_{Cd}} = f_4 \left(\frac{c_{Pr}}{c_{Cd}} \right).$$

Максимальное разбавление анализируемых растворов, спектральные линии празеодима и кадмия подбирали с целью достижения значения s_r относительной интенсивности линии празеодима не более 0.005.

Для приготовления градуировочных растворов использовали стандартный раствор CGPR1 (Inorganic Ventures, США) с концентрацией празеодима 1000 мкг/мл. Элемент сравнения вводили в виде аликвот разбавленного в 100 раз стандартного раствора CGCD (Inorganic Ventures, США) с концентрацией кадмия 1000 мкг/мл.

Проверка точности результатов анализа. Точность результатов анализа проверяли сопоставлением результатов анализа модельных образцов стекол, изготовленных на основе As, Se, Ga и Ge в форме простых веществ чистотой не ниже 4N прямым синтезом (в замкнутой ампуле). Празеодим вводили в виде селенида празеодима. Расчет состава выполняли с учетом рекомендаций [19]. Соотношение количеств матричных элементов в модельных образцах не совпадало с соотношением количеств матричных элементов в градуировочных растворах. При анализе модельные образцы стекол переводили в раствор целиком, чтобы полностью исключить влияние возможной неоднородности химического состава образцов на результаты анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение матричных элементов. Следуя методологии, описанной в работе [17], установлено, что: а) максимальная прецизионность результатов измерений достигается при выборе наиболее чувстви-

тельных спектральных линий (As I 189.042 нм, Se I 196.090 нм, Ga I 294.364 нм и Ge I 265.118 нм) и максимальной для используемого спектрометра мощности ИСП (1350 Вт); б) оптимальная длительность экспозиции составляет около 10 с, ее дальнейшее увеличение приводит, с одной стороны, к незначительному повышению прецизионности, а с другой, – к возрастанию вклада дрейфа в нестабильность измеряемого аналитического сигнала (возможные причины обсуждены в работе [17]). Данные факты позволили достичь значения s_r относительной интенсивности аналитических линий на уровне 0.002–0.003 при низкой суммарной концентрации матричных элементов в распыляемых в ИСП растворах (всего 60 мкг/мл) и низком расходе распыляемого в ИСП раствора (около 2 мл на единичное измерение с учетом мертвого объема системы ввода).

Как видно из рис. 1, при вводе в ИСП разбавленных модельных растворов с $w_{\Sigma} = 60$ и 80 мкг/мл относительная интенсивность аналитической линии какого-либо одного из матричных элементов статистически значимо не зависит как от относительной концентрации остальных матричных элементов, так и от w_{Σ} . При $w_{\Sigma} = 100$ мкг/мл относительная интенсивность аналитической линии селена (Se I 196.090 нм) статистически значимо отличается от зарегистрированных значений при $w_{\Sigma} = 60$ и 80 мкг/мл, возможно, из-за изменения физических характеристик ИСП под влиянием относительно высокой концентрации атомов матричных элементов, а также из-за высокой концентрации атомов селена, способствующей заметному самопоглощению. На основании полученных данных градуировочные функции (1) в диапазоне $60 \text{ мкг/мл} < w_{\Sigma} < 80 \text{ мкг/мл}$ возможно представить в упрощенном виде:

$$\frac{I_{As}}{I_{Ge}} = f_1 \left(\frac{c_{As}}{c_{Ge}} \right), \quad \frac{I_{Se}}{I_{Ge}} = f_2 \left(\frac{c_{Se}}{c_{Ge}} \right), \quad \frac{I_{Ga}}{I_{Ge}} = f_3 \left(\frac{c_{Ga}}{c_{Ge}} \right),$$

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

В табл. 2 приведены характеристики приготовленных первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–As–Se (разброс относительных концентраций As, Se, Ga и Ge соответствуют модельным растворам), а на рис. 2 – примеры градуировочных графиков. Как видно, градуировочные функции линейны при $w_{\Sigma} 60$ и 80 мкг/мл. Выбранные условия анализа приведены в табл. 3.

Анализ бюджета неопределенности показал, что при выбранных условиях анализа определяющий вклад в суммарную неопределенность результатов анализа вносят случайные изменения измеряемых интенсивностей спектральных линий. Неопределенность соотношений концен-

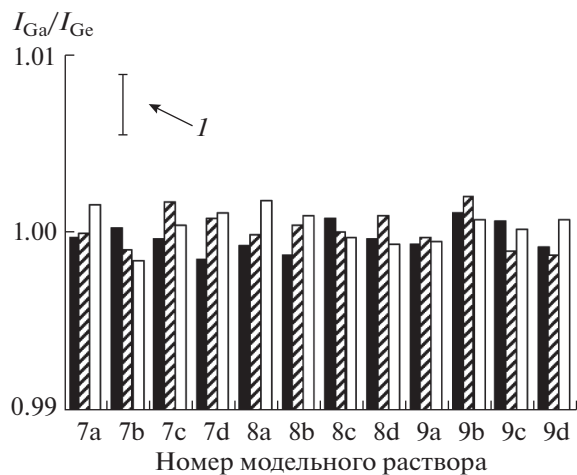
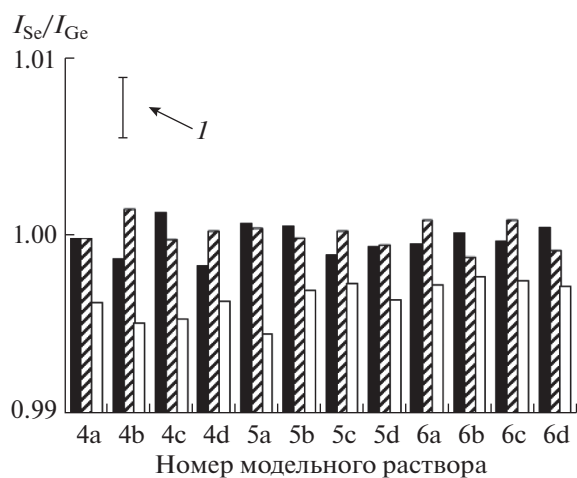
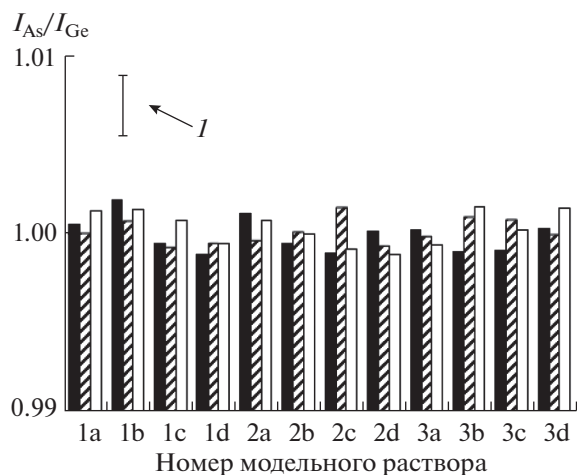


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности аналитических линий матричных элементов при распылении в индуктивно связанной плазме модельных растворов с $w_{\Sigma} = 60$ мкг/мл (черные столбцы), 80 мкг/мл (заштрихованные столбцы) и 100 мкг/мл (белые столбцы). Значения интенсивности линий в каждой группе нормированы к среднему значению. Длина вертикального отрезка (I) соответствует максимальному значению статистически незначимой разницы между зарегистрированными значениями относительной интенсивности при $P = 0.95$ и $df = 8$ (число повторных измерений 5).

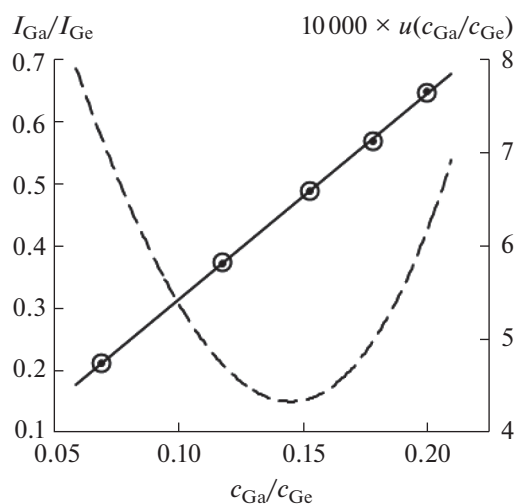
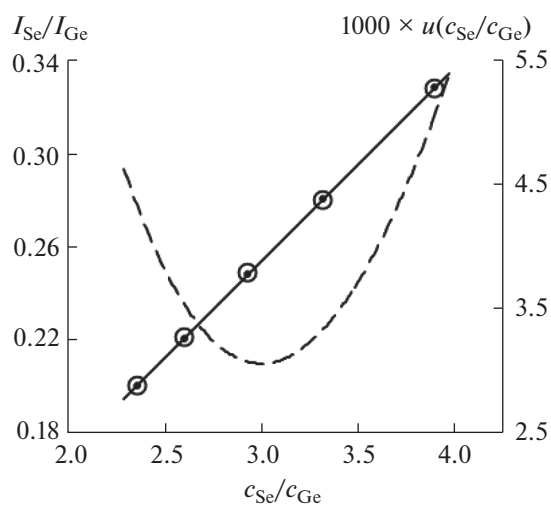
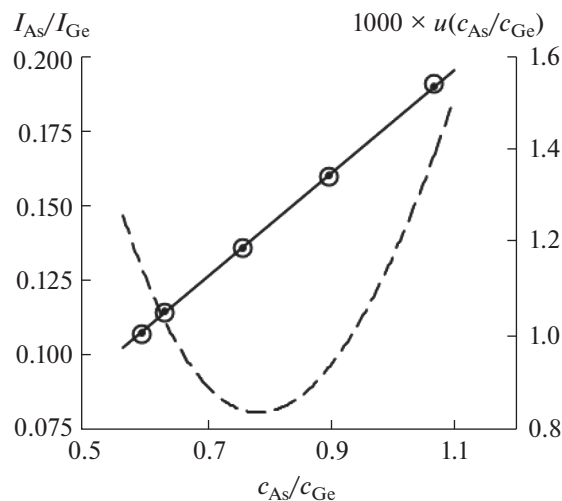


Рис. 2. Градуировочные графики (сплошные линии) и зависимость стандартной неопределенности прогноза относительных концентраций матричных элементов от результата прогноза (пунктирные линии). Точки, помеченные маркером (\circ), соответствуют $w_{\Sigma} = 60$ мкг/мл; маркером (\bullet) – 80 мкг/мл.

Таблица 2. Характеристики первичных градуировочных растворов системы Ga–Ge–As–Se

№ раствора	Масса навески исходного компонента*, г				w_{Σ} , мкг/мл	c_{As}/c_{Ge}	c_{Se}/c_{Ge}	c_{Ga}/c_{Ge}
	As	Se	Ga	Ge				
1	0.6889	2.6502	0.0413	0.6273	40.0	1.065 (0.001)**	3.887 (0.003)	0.0686 (0.0008)
2	0.6553	2.5606	0.0799	0.7095	39.9	0.8955 (0.0009)	3.320 (0.003)	0.1173 (0.0007)
3	0.6127	2.4853	0.1146	0.7833	39.7	0.7584 (0.0008)	2.919 (0.002)	0.1524 (0.0007)
4	0.5606	2.4100	0.1462	0.8569	40.0	0.6343 (0.0007)	2.587 (0.002)	0.1777 (0.0006)
5	0.5639	2.3471	0.1750	0.9153	40.1	0.5973 (0.0006)	2.359 (0.002)	0.1992 (0.0006)

* Неопределенность массы 0.0005 г ($P = 0.95$). Указанные значения массы скорректированы с учетом Архимедовой силы.

** В скобках указана расширенная неопределенность ($P = 0.95$) относительной концентрации; доминирующая составляющая – неопределенность массы навесок.

траций As, Se, Ga и Ge в первичных градуировочных растворах пренебрежимо мала на фоне случайных изменений измеряемой интенсивности спектральных линий. Это позволило стандартную неопределенность прогноза относительных концентраций (c_{As}/c_{Ge} , c_{Se}/c_{Ge} , c_{Ga}/c_{Ge}) оценить, исходя из данных регрессионного анализа (пунктирные линии на рис. 2). С учетом этих данных суммарная стандартная неопределенность результатов определения As, Ga, Se и Ge, рассчитанная с учетом выражений (2) по закону трансформирования неопределенностей, находится в интервале 0.02–0.05 ат. % в зависимости от конкретного состава анализируемой пробы.

Таблица 3. Условия анализа при определении матричных элементов

Параметр	Значение
Мощность ИСП	1350 Вт
Обзор ИСП	Радиальный
Вспомогательный поток аргона, л/мин	0.5
Давление на входе пневматического распылителя, psi	0.2
Расход распыляемого раствора, мл/мин	2
Длительность экспозиции, с	10
Число повторных измерений	5
Длительность стабилизации после включения, мин	30
Аналитические линии, нм	As I 189.042, Se I 196.090, Ga I 294.364, Ge I 265.118
w_{Σ} , мкг/мл	60–80

Так как измеряемые значения относительной интенсивности матричных элементов статистически значимо не зависят от w_{Σ} при $60 \text{ мкг} < w_{\Sigma} < 80 \text{ мкг/мл}$, то при приготовлении градуировочных растворов и растворов проб не следует принимать специальных мер для повышения точности разбавления.

Сопоставлены (табл. 4) результаты АЭС-ИСП-определения макрокомпонентов в модельных образцах стекол с результатами расчета по процедуре приготовления. Статистически значимой разницы не выявлено (t -тест Стьюдента), что указывает на корректность результатов анализа и оценки их неопределенности. В данном случае, как и следовало ожидать, состав стекол полностью повторяет состав исходной шихты, так как синтез был проведен в герметично запаиваемой ампуле.

Сопоставлены также (табл. 5) результаты АЭС-ИСП-определения макрокомпонентов в образцах стекол, полученных по многостадийной методике [7, 9], с результатами расчета, исходя из массы отдельных компонентов шихты (в предположении, что состав шихты должен полностью передаваться стеклу). Как и следовало ожидать, состав синтезированных стекол существенно отличается от состава исходной шихты ввиду причин, перечисленных в работах [11–14]. Важно отметить, что характеристики предложенной методики АЭС-ИСП-анализа позволяют регистрировать это отличие, а следовательно, изучать состав стекол и оптимизировать процессы их синтеза и очистки.

С учетом того, что для регистрации аналитического сигнала (5 повторных измерений) необходимо приблизительно 10 мл раствора с $w_{\Sigma} \sim 70 \text{ мкг/мл}$, минимальная необходимая для анализа масса пробы составляет $\sim 1 \text{ мг}$.

Таблица 4. Расчетное содержание (мольная доля, ат. %) матричных элементов в модельных образцах стекол и результаты АЭС-ИСП-анализа ($n = 5$, $P = 0.95$)

Определяемый компонент	Способ оценки содержания	Смесь № 1	Смесь № 2	Смесь № 3
As	Расчет	17.00 ± 0.03	14.00 ± 0.03	18.00 ± 0.04
	АЭС-ИСП-анализ	16.98 ± 0.05	14.07 ± 0.05	17.99 ± 0.04
Se	Расчет	57.00 ± 0.04	58.00 ± 0.04	62.00 ± 0.05
	АЭС-ИСП-анализ	56.95 ± 0.08	57.9 ± 0.1	62.04 ± 0.06
Ga	Расчет	3.00 ± 0.03	3.00 ± 0.03	3.00 ± 0.03
	АЭС-ИСП-анализ	3.03 ± 0.03	2.98 ± 0.02	3.02 ± 0.02
Ge	Расчет	23.00 ± 0.02	25.00 ± 0.02	17.00 ± 0.02
	АЭС-ИСП-анализ	23.04 ± 0.04	25.03 ± 0.06	16.95 ± 0.03

Таблица 5. Расчетное содержание (мольная доля, ат. %) макрокомпонентов в стеклах и результаты анализа ($n = 5$, $P = 0.95$)

Определяемый компонент	Способ оценки содержания	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
As	Расчет	15.00 ± 0.03	17.00 ± 0.04	15.00 ± 0.03
	АЭС-ИСП-анализ	16.82 ± 0.04	16.94 ± 0.05	17.6 ± 0.2
Se	Расчет	58.00 ± 0.04	64.00 ± 0.05	57.00 ± 0.05
	АЭС-ИСП-анализ	58.58 ± 0.07	64.80 ± 0.08	47.8 ± 0.3
Ga	Расчет	2.00 ± 0.03	3.00 ± 0.03	3.00 ± 0.03
	АЭС-ИСП-анализ	1.11 ± 0.02	2.61 ± 0.02	3.7 ± 0.1
Ge	Расчет	25.00 ± 0.02	16.00 ± 0.02	25.00 ± 0.02
	АЭС-ИСП-анализ	23.50 ± 0.04	15.65 ± 0.04	30.9 ± 0.3

Определение легирующей добавки празеодима. Установлено, что при определении празеодима при его содержании в стеклах на уровне 0.05–0.5 мас. % достаточно вводить в ИСП растворы проб с w_{Σ} около 1 мг/мл и концентрацией кадмия (элемент сравнения) около 0.1 мг/мл. При этом значение s_r отношения интенсивностей наиболее чувствительных линий Pr и Cd не превышает 0.005 и присутствие в распыляемых в ИСП растворах матричных элементов стекол вплоть до $w_{\Sigma} = 2$ мг/мл не приводит к значимому изменению соотношения интенсивностей линий Pr II 422.535 нм и Cd II 214.438 нм (табл. 6). Это позволило использовать для градуировки спектрометра растворы на основе чистой воды с известными концентрациями празеодима и кадмия. Выбранные условия анализа приведены в табл. 7, характеристики первичных градуировочных растворов – в табл. 8, пример градуировочного графика – на рис. 3. Ис-

Таблица 6. Результаты изучения влияния матрицы на соотношение интенсивностей линий Pr и Cd ($w_{Pr} = 2.5$ мкг/л, $w_{Pr}/w_{Cd} = 25^*$, $t_{0.95; 4} = 2.8$)

№ модельного раствора	w_{Σ} , мг/мл	I_{Pr}/I_{Cd}^{**} ($n = 3$)	$t_{эмп.}^{***}$
10	(р-р без матрицы)	38.83 (0.07)	–
11	0.5	39.06 (0.10)	1.6
12	1	38.91 (0.08)	0.7
13	2	38.88 (0.08)	0.4

* Соотношения массовых концентраций Pr и Cd в модельных растворах совпадают точно; ** в скобках указано значение s_r ; *** значения I_{Pr}/I_{Cd} сравниваются со значениями, измеренными при распылении в ИСП раствора без матрицы.

Таблица 7. Условия анализа при определении празеодима

Параметр	Значение
Обзор плазмы	Аксиальный
Число повторных измерений	3
Аналитические линии, нм	Pr II 422.535, Cd II 214.438
w_{Σ} , мг/мл	1–2
Остальные параметры	Как в табл. 3.

Таблица 8. Характеристики градуировочных растворов (Pr–Cd)

№ раствора	Аликвота (v) стандартного раствора*, мл		w_{Pr}/w_{Cd} ($P = 0.95$)
	CGPr	CGCd**	
6	0.050	1.000	5.0 ± 0.2
7	0.125		12.5 ± 0.4
8	0.250		25.0 ± 0.5
9	0.375		37.5 ± 0.8
10	0.500		50 ± 1

* На основании паспортных данных пипеточных дозаторов $\Delta_r v \leq 0.03$ ($P = 0.95$).

** Стандартный раствор CGCd был предварительно разбавлен в 100 раз.

Таблица 9. Расчетное содержание празеодима (мас. %) в модельных растворах и результаты анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ($n = 3$, $P = 0.95$)

Объект анализа	Расчет	АЭС-ИСП-анализ
Образец стекла № 1 $Ga_{2.5}Ge_{15.5}As_{15}Se_{65}:Pr$	0.100 ± 0.002	0.102 ± 0.005
Образец стекла № 2 $Ga_3Ge_{23}As_{17}Se_{57}:Pr$	0.250 ± 0.005	0.25 ± 0.02
Образец стекла № 3 $Ga_3Ge_{17}As_{18}Se_{62}:Pr$	0.50 ± 0.01	0.49 ± 0.03
Образец стекла № 4 $Ga_3Ge_{25}As_{15}Se_{57}:Pr$	0.130 ± 0.003	0.129 ± 0.007
Образец стекла № 5 $Ga_3Ge_{17}As_{18}Se_{62}:Pr$	0.060 ± 0.003	0.061 ± 0.003

пользовать для анализа растворы проб с большей концентрацией матрицы целесообразно только в случае расширения диапазона определяемых концентраций празеодима в сторону меньших значений.

Доминирующая составляющая суммарной стандартной неопределенности результатов определения празеодима в стеклах – стандартная неопределенность соотношения массовых концентраций Pr и Cd в первичных градуировочных растворах (относительная величина около 0.015).

Сопоставлены (табл. 9) результаты АЭС-ИСП-определения празеодима в образцах стекол, полученных прямым синтезом, с результатами расчета, исходя из массы отдельных компонентов шихты (в предположении, что состав шихты должен полностью передаваться стеклу). Статистически значимой разницы не выявлено (t -тест Стьюдента), что указывает на корректность результатов анализа и оценки их неопределенности. В данном случае состав стекол полностью повторяет состав исходной шихты, так как стекла были получены прямым синтезом в герметично запаянной ампуле.

С учетом того, что для регистрации аналитического сигнала (3 повторных измерения) необходимо приблизительно 6 мл раствора с w_{Σ} около 1 мг/мл, минимально необходимая для АЭС-ИСП-анализа масса пробы составляет порядка 6 мг.

* * *

Таким образом, для достижения высокой точности результатов определения матричных элементов создан набор первичных градуировочных растворов с необходимыми метрологическими характеристиками и подобраны условия измерений. Важно отметить, что выбранные условия измерений позволяют использовать для градуировки всего 5 градуировочных растворов с неповторяющимися относительными концентрациями As, Ga, Se и Ge. При определении празеодима использовали элемент сравнения – кадмий, позволивший снизить до незначимости матричные помехи и использовать для определения празеодима градуировочные растворы без матрицы. Точность результатов и корректность выбранных условий анализа стекол подтверждены путем анализа модельных образцов стекол, синтезированных из простых веществ в герметично запаянных ампулах из кварцевого стекла. Достигнутый уровень точности результатов анализа достаточен для аналитического контроля стекол системы Ga–Ge–As–Se (в части определения матричных элементов и празеодима), используемых в качестве прекурсоров оптических волокон.

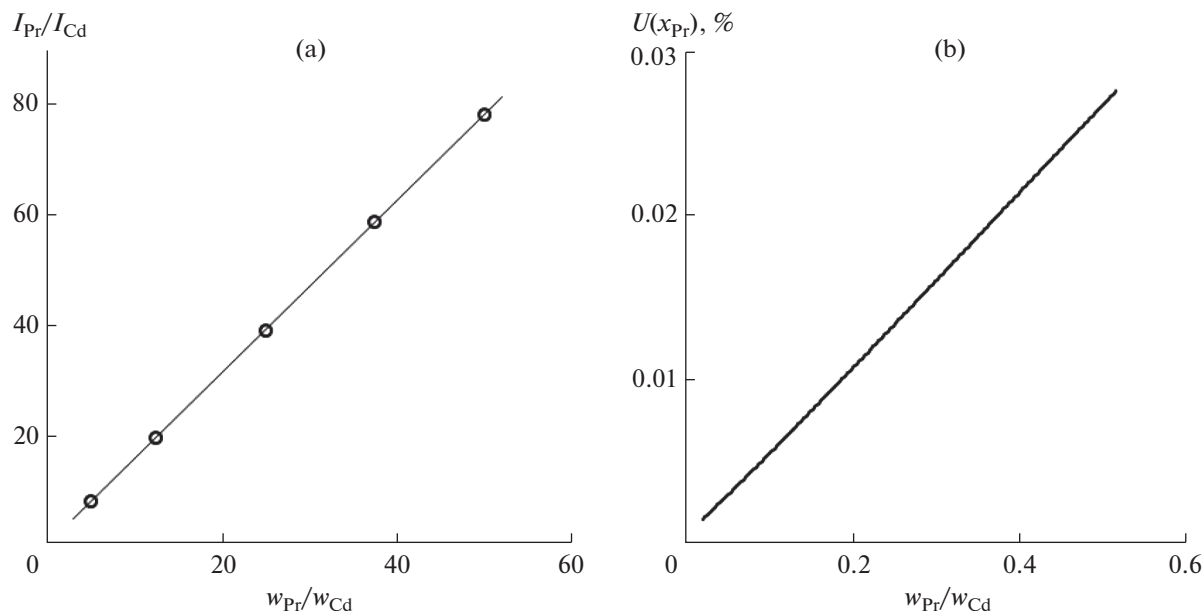


Рис. 3. Зависимость I_{Pr}/I_{Cd} от w_{Pr}/w_{Cd} (а) и зависимость расширенной неопределенности (U) прогноза массовой доли празеодима (x_{Pr}) в стекле от массовой доли празеодима в стекле при $P = 0.95$ (б); w_{Cd} в градуировочных растворах 0.1 мкг/мл.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХВВ РАН (темы 0095-2019-0007 и 0095-2019-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cole B., Shaw L.B., Pureza P.C., Miklos R., Sanghera J.S., Aggarwal I.D. Core/clad selenide glass fiber doped with Pr^{3+} for active mid-IR applications // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. № 5. P. 465.
2. Sakr H., Furniss D., Tang Z., Sojka L., Moneim N.A., Barney E., Sujecki S., Benson T.M., Seddon A.B. Superior photoluminescence (PL) of Pr–In, compared to Pr–Ga, selenide-chalcogenide bulk glasses and PL of optically-clad fiber // *Opt. Express*. 2014. V. 22. № 18. P. 21236.
3. Sanghera J.S., Aggarwal I.D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review // *J. Non-Crystal. Solids*. 1999. V. 256, 257. P. 6.
4. Shiryayev V.S., Churbanov M.F. Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics // *J. Non-Crystal. Solids*. 2017. V. 475. P. 1.
5. Chahal R., Starecki F., Boussard-Plédel C., Doualan J.-L., Michel K., Brilland L., Braud A., Camy P., Bureau B., Nazabal V. Fiber evanescent wave spectroscopy based on IR fluorescent chalcogenide fibers // *Sens. Actuators B: Chem.* 2016. V. 229. P. 209.
6. Shiryayev V.S., Churbanov M.F. Preparation of high-purity chalcogenide glasses / *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications* / Eds. Adam J.L., Zhang X. UK.: Woodhead Publishing Limited, 2014. P. 3.
7. Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Churbanov M.F., Kotereva T.V., Stepanov B.S., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G., Filatov A.I., Antonov I.N. Special pure germanium-rich Ga–Ge–As–Se glasses for active mid-IR fiber optics // *Mat. Res. Bull.* 2018. V. 107. P. 430.
8. 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 / *Photonic Glasses and Glass-Ceramics* / Ed. Murugan G.S. Research Signpost, 2010. P. 29.
9. Shiryayev V.S., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Tang Z.Q., Seddon A.B. Preparation of high purity glasses in the Ga–Ge–As–Se system // *Opt. Mater.* 2014. V. 37. P. 18.
10. Karaksina E.V., Shiryayev V.S., Kotereva T.V., Churbanov M.F. Preparation of high-purity Pr(3+) doped Ge–Ga–Sb–Se glasses with intensive middle infrared luminescence // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 37.
11. 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.
12. Shiryayev V.S., Velmuzhov A.P., Churbanov M.F., Plekhovich A.D., Boussard-Plédel C., Troles J., Conseil C., Plotnichenko V.G. Preparation and investigation of high purity Ge–Te–AgI glasses for optical application // *J. Non-Crystal. Solids*. 2013. V. 377. P. 1.
13. Churbanov M.F., Scripachev I.V., Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Plotnichenko V.G. High-purity glasses based on arsenic chalcogenides // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2001. V. 3. P. 341.
14. Shiryayev V.S., Ketkova L.A., Churbanov M.F., Troles J., Houzot P., Adam J.-L., Sibirkin A.A. Preparation of optical fibers based on Ge–Sb–S glass system // *Opt. Mater.* 2009. V. 32. P. 362.
15. Danto S., Thompson D., Wachtel P., Musgraves J.D., Richardson K. A Comparative study of purification

- routes for As_2Se_3 chalcogenide glass // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2013. V. 4. № 1. P. 31.
16. Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И. Определение макросостава халькогенидных стекол систем As–S, As–Se, As–S–Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Неорганические 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.)
17. 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. 252. (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. Analyt. Chem.* 2018. V. 73. № 4. P. 253.)
18. Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., Böhlke J.K., Berglund M., Brand W.A., De Bièvre P., Gröning M., Loss R.D., Meija J., Hirata T., Prohaska T., Schoenberg R., O'Connor G., Walczyk T., Yoneda S., Zhu X.-K. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 5. P. 1047.
19. ГОСТ 34100.3-2017 / ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2017. 112 с.
20. РМГ 60-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке. М.: Стандартинформ, 2007. 12 с.