

На правах рукописи



Короткова Наталья Александровна

**МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЙ И АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С
ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.2 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Барановская Василиса Борисовна**
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), главный научный сотрудник, заведующая центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов

Официальные оппоненты: **Сапрыкин Анатолий Ильич**
доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), главный научный сотрудник аналитической лаборатории, руководитель центром коллективного пользования

Дубенский Александр Сергеевич
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Российской академии наук (ГИН РАН), старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химико-аналитических исследований

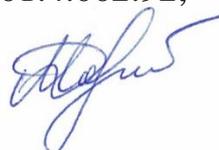
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)

Защита диссертации состоится «18» июня 2024 г. в «11» часов на заседании диссертационного совета 01.4.002.92 при ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ФГБУН ИОНХ РАН:
http://www.igic.ras.ru/union/diss/01_4_002_92_ads.php

Автореферат разослан «17» мая 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 01.4.002.92,
кандидат технических наук

 М.С. Доронина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Редкоземельные металлы (РЗМ), сплавы и соединения на их основе являются одними из важнейших материалов современной науки и различных сфер производства. Функциональные материалы на основе редкоземельных металлов (ФМ-РЗМ) (магнитных, керамических, люминофорных и т.д.) востребованы, но эффективность их применения во многом зависит от качества и, в первую очередь, от элементного состава исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов. Рост интереса к ФМ-РЗМ стал предпосылкой к совершенствованию их химического состава и разработке новых материалов, что привело к расширению номенклатуры объектов, для которых необходим аналитический контроль.

Анализ материалов на основе РЗМ является сложной задачей, так как может включать в себя как определение суммы редкоземельных элементов (РЗЭ), так и селективное определение отдельных целевых редкоземельных (РЗП) и нередкоземельных примесей (НРЗП) в редкоземельной основе с высокой точностью и чувствительностью. Наиболее перспективными для решения указанных задач являются методы атомно-эмиссионного (АЭС-ИСП) и масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) анализа. Их характерные особенности – чувствительность, широкий диапазон определяемых содержаний, многоэлементность, универсальность, особенно в части подходов к градуировке, точность и селективность. Но применение этих методов для РЗМ, соединений и материалов на их основе осложнено матричным эффектом, спектральными помехами и необходимостью изучения влияния условий анализа на интенсивность сигнала и пределы определения (ПО) искомых элементов для достижения требуемых точности и чувствительности.

Целью работы является исследование методов масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ФМ-РЗМ и разработка подхода к их рациональному взаимодополняющему комбинированному применению для определения целевых элементов в керамических, магнитных, люминофорных материалах.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Выбрать актуальные ФМ-РЗМ, обосновать целевые аналиты и требования к их содержанию.
2. Разработать способы автоклавного с микроволновым нагревом разложения выбранных ФМ-РЗМ, а именно магнитов на основе сплава SmCo , содержащих в составе труднорастворимые компоненты; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната состава $\text{Gd}_{2,73}\text{Ce}_{0,02}\text{Sc}_{1,0}\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$ и феррограната иттрия состава $\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$; люминофоров на основе $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$.
3. Исследовать и выбрать условия масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа ФМ-РЗМ, в том числе:

- изучить матричное влияние основных элементов;
- оценить влияние полиатомных ионов, образованных от матричных элементов, аргона, и элементов растворителя (^1H , $^{12/13}\text{C}$, $^{14/15}\text{N}$, ^{16}O и др.), а также двухзарядных ионов, образованных от основных элементов, на ПО целевых аналитов;
- оценить влияние параметров системы ввода образца и ионной оптики, на ПО целевых аналитов;
- исследовать и выбрать параметры столкновительной ячейки для снижения ПО целевых аналитов, подверженных влиянию полиатомных ионов, образованных от матричных элементов.

4. Исследовать и выбрать условия атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ФМ-РЗМ:

- изучить влияние спектральных помех различного типа на ПО целевых аналитов;
- исследовать матричное влияние основных элементов;
- оценить влияние параметров плазмы и системы ввода образца на ПО целевых аналитов.

5. Оценить метрологические характеристики разработанных МС-ИСП и АЭС-ИСП методик и предложить способ их рационального взаимодополняющего комбинированного применения для анализа ФМ-РЗМ.

Научная новизна

1. Исследованы и обоснованы соотношения и концентрации кислот для разложения ФМ-РЗМ, включая кислотную смесь, состоящую из азотной, соляной, серной и плавиковой кислот, позволяющую полностью перевести исследуемый материал в раствор и сохранить его стабильность в процессе анализа.

2. Изучены и установлены условия МС-ИСП анализа выбранных керамических, магнитных и люминофорных материалов на основании исследования влияния параметров системы ввода и ионной оптики на ПО целевых аналитов.

3. Изучены и установлены условия АЭС-ИСП анализа выбранных керамических, магнитных и люминофорных материалов на основании исследования особенностей атомизации, возбуждения и ионизации целевых аналитов в аргоновой плазме.

4. Выявлены и исследованы основные спектральные и неспектральные помехи при определении целевых аналитов в ФМ-РЗМ, разработаны подходы к их уменьшению и устранению в исследуемых методах.

Практическая значимость

1. Разработаны методики:

- масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов с целью определения примесных элементов на уровне $n \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$ масс. %;
- атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов с целью определения примесных

элементов и легирующих добавок на уровне $n \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$ масс. % и $n \cdot 10^{-5} - 15$ масс. %, а также основных элементов на уровне 15 – 95 масс. %.

2. Предложен подход к совместному взаимодополняющему комбинированному применению методов МС-ИСП и АЭС-ИСП в анализе ФМ-РЗМ.

Методики апробированы с использованием образцов ФМ-РЗМ и внедрены в практику работы Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии Российской академии наук (ИОНХ РАН), а также Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (АО "Гиредмет").

Положения, выносимые на защиту

1. Способы автоклавного с микроволновым нагревом разложения магнитных материалов на основе сплава SmCo; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната, легированного скандием и церием, и феррограната иттрия, легированного церием; люминофоров на основе оксида иттрия, легированного европием, оксисульфида иттрия, легированного иттербием и эрбием, и оксисульфида гадолиния, легированного тербием.

2. Результаты исследования влияния матричного состава, условий МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа ФМ-РЗМ на ПО целевых аналитов.

3. Результаты исследования спектральных помех в МС-ИСП и АЭС-ИСП анализе ФМ-РЗМ и подходы к их уменьшению и устранению.

4. Подход к рациональному взаимодополняющему применению методов МС-ИСП и АЭС-ИСП в анализе ФМ-РЗМ с целью расширения номенклатуры определяемых аналитов и границ определяемых содержаний, а также контроля правильности.

Степень достоверности

Правильность результатов исследования подтверждена с помощью анализа образцов функциональных материалов на основе РЗМ с известным химическим составом, анализом модельных растворов, методом «введено – найдено» и сравнением полученных результатов с результатами анализа другими методами. Исследование выполнено на поверенном оборудовании. Используемые стандартные растворы обладают соответствующей подтвержденной метрологической прослеживаемостью.

Апробация работы

Результаты работы доложены на XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 6 – 9 апреля 2021 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (г. Москва, 12 – 23 апреля 2021 г.); VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 26 сентября – 02 октября 2021 г.); Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии,

свойства и применение» («РедМет-2021») (г. Москва, 9 – 10 декабря 2021 г.); XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 5 – 8 апреля 2022 г.); XVII Всероссийской конференции «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 7 – 9 июня 2022 г.); IV Съезде аналитиков России (г. Москва, 26 – 30 сентября 2022 г.); II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2022») (г. Москва, 23 – 25 ноября 2022 г.); XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 3 – 7 апреля 2023 г.); IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 24 – 30 сентября 2023 г.).

Работа выполнена при поддержке РНФ № 20-13-00180 «Исследование и разработка комплекса аналитических методов определения целевой химической чистоты редкоземельных металлов и материалов на их основе» в 2020 – 2022 г. и НИР № 3ЗЕП/2020 от 23.10.2020 г. «Фундаментальные подходы к решению проблем селективности для создания функциональных материалов и технологий их переработки», выполняемой в рамках Соглашения на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития по проекту «Физико-химические основы решения проблем селективности для создания инновационных технологий» № 075-15-2020-782 от 28.09.2020 г.

Публикации по теме исследования

По материалам работы опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, входящих в Scopus, Web of Science, РИНЦ, ВАК и перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН. А также опубликованы 10 тезисов докладов в трудах отечественных и международных конференций.

Личный вклад автора

Автором проведен обзор литературных источников по теме диссертационной работы, выполнена экспериментальная часть работы, обработка и интерпретация полученных результатов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 190 страницах, состоит из списка сокращений, введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Содержит 25 рисунков и 57 таблиц. Список литературы включает 216 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Современные области применения РЗМ и методы контроля их качества

РЗМ и соединения на их основе нашли широкое применение в исследованиях и разработке новых ФМ-РЗМ, которые активно внедряются практически во все сферы производства и потребления. Помимо новых решений, активно ведется доработка уже известных материалов посредством

легирования дополнительными компонентами или изменения технологии производства. В связи с этим, актуальны исследования по изучению свойств, структурных характеристик и контроля элементного состава новых ФМ-РЗМ.

Требования к элементному составу различаются в зависимости от ФМ-РЗМ. В магнитах на основе сплава SmCo контролируют содержание основных элементов (20 – 70 масс. %), РЗП ($n \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ масс. %) и НРЗП: Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo (от $n \cdot 10^{-4}$ до 15 масс. %); в магнитах на основе сплава NdFeB – основных элементов (0,5 – 95 масс. %), РЗП (от $n \cdot 10^{-4}$ до 10 масс. %) и НРЗП: Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo (от $n \cdot 10^{-4}$ до 10 масс. %); в керамике на основе $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ – основных элементов (8 – 30 масс. %), РЗП и НРЗП: Mg, Al, Si, P, Ca, Cr, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Se, Sn, Cd, Te, РЗЭ, Pb ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %); в керамике на основе $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ – основных элементов ($2 \cdot 10^{-1}$ – 56 масс. %), РЗП и НРЗП: Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, РЗЭ ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %); в люминофорах на основе оксидов и оксисульфидов РЗМ – основных элементов (15 – 85 масс. %), легирующих добавок (0,5 – 15 масс. %), РЗП и НРЗП: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, РЗЭ ($n \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %).

Для анализа сложных композиционных материалов, в том числе на основе РЗМ, востребованы методы МС-ИСП и АЭС-ИСП. Однако большинство опубликованных работ связано с исследованиями МС-ИСП и АЭС-ИСП методов применительно к чистым веществам и исходным материалам, и относятся к периоду 1990 – 2010 г.г.

Лейтмотивом публикаций по вопросам МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа РЗМ и материалов на их основе, являются исследования способов преодоления ограничений спектрального (влияние полиатомных ионов, образованных от матричных элементов, аргона и элементов растворителя, а также двухзарядных ионов, образованных от основных элементов, на ПО целевых элементов в МС-ИСП; влияние спектра основных элементов на аналитические линии определяемых элементов в АЭС-ИСП) и несектрального характера (матричный эффект, физические эффекты) для данных методов. Снижение матричного эффекта реализуется посредством разбавления проб, в т.ч. аргоном, добавкой растворителя в систему ввода образца, введения внутреннего стандарта, выбора условий анализа, отделения матричных или определяемых элементов, построения градуировочной зависимости с использованием модельных растворов, имитирующих состав анализируемых материалов. Для устранения или учета спектральных помех различного типа практикуют выбор изотопов/аналитических линий определяемых элементов, предварительное отделение аналитов, хемометрическую коррекцию, определение концентрации элемента по уровню сигнала его двухзарядного иона (МС-ИСП), применение реакционно-столкновительной ячейки и интерфейса (МС-ИСП), увеличение разрешающей способности спектрометра, улучшение системы ввода образца, применение холодной плазмы и др. Эти приемы продемонстрировали свою эффективность для чистых РЗМ и соединений на основе РЗЭ. Их реализация для нестереотипных, многокомпонентных композиционных ФМ-РЗМ для

точного и чувствительного определения целевых компонентов методами МС-ИСП и АЭС-ИСП является актуальной задачей.

2. Общие методические сведения

Методический подход данной работы включает в себя два направления исследований аналитических возможностей применительно к ФМ-РЗМ – на основе МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа. Выбор методов обоснован сложным составом ФМ-РЗМ: матрицей образцов, состоящей из редкоземельных и нередкоземельных элементов, что приводит к возникновению спектральных помех различного типа, а также широким диапазоном содержаний целевых аналитов – от $1 \cdot 10^{-5}$ до целых процентов в исследуемых образцах.

В качестве объектов для исследований выбраны: магнитные материалы на основе сплавов самарий-кобальт и неодим-железо-бор (условное обозначение далее: SmCo и NdFeB); керамические материалы состава $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ и $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$; люминофорные материалы на основе оксидов и окисульфидов РЗМ (условное обозначение далее: $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Yb,Er$ и $Gd_2O_2S:Tb$). Выбранные материалы не только вызывают повышенный интерес в связи с их промышленной и научной востребованностью, но и представляют собой яркие примеры наиболее сложных аналитических задач как по составу, так и по отсутствию опубликованного научного задела по их точному, чувствительному и многоэлементному анализу.

Разработка способа автоклавного с микроволновым нагревом разложения позволит не только добиться полного переведения проб в раствор, но и проводить растворение ФМ-РЗМ в режиме "зеленой химии" с применением меньших объемов концентрированных кислот, что способствует уменьшению фонового сигнала и снижению нижних границ определяемых содержаний целевых аналитов.

Исследование аналитических возможностей методов МС-ИСП и АЭС-ИСП, выбранных ФМ-РЗМ, направлено на изучение влияния несектральных и сектральных помех на нижние границы определяемых содержаний (далее – ПО) целевых аналитов, выбор и обоснование условий анализа, изотопов (МС-ИСП) и аналитических линий (АЭС-ИСП) определяемых элементов, изучение влияния скорости расхода He в столкновительной ячейке на ПО определяемых аналитов (МС-ИСП).

Завершающий этап исследований включает в себя проверку правильности полученных результатов, оценку пределов определения целевых аналитов и метрологических характеристик, а также комбинирование методов МС-ИСП и АЭС-ИСП с целью расширения границ определяемых содержаний, перечня целевых элементов и контроля правильности в пределах концентрационных пересечений.

3. Экспериментальная часть

Исследования условий анализа ФМ-РЗМ на определение целевых аналитов методом МС-ИСП выполнены на масс-спектрометрах NexION[®] 1000 (PerkinElmer, США) и XSeries II (Thermo Scientific, США). Условное

обозначение масс-спектрометров при демонстрации результатов: NexION, XSeries II. Исследование спектральных помех при анализе ФМ-РЗМ и условий столкновительной ячейки для снижения влияния сигнала полиатомных ионов, образованных от матричных элементов и кислорода, на интенсивность сигнала целевых аналитов методом МС-ИСП проведено на квадрупольном масс-спектрометре NexION, используемый подход может быть реализован на других спектрометрах с двумя квадрупольями и разрешением 0,60 – 0,90 а.е.м. Исследование влияния условий анализа ФМ-РЗМ на определение целевых аналитов методом АЭС-ИСП выполнено на спектрометре Thermo Scientific iCAP PRO XP (Thermo Scientific, США). Исследования по выбору условий автоклавного с микроволновым нагревом разложения ФМ-РЗМ (SmCo , $\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_{2,73}\text{Ce}_{0,02}\text{Sc}_{1,0}\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$) проведены с использованием микроволновой системы MARS6 (CEM Corporation, США). Растворение магнитных материалов на основе сплава NdFeB проведено с использованием системы разложения проб HotBlock 200 (Environmental Express, США), в качестве условий растворения выступили: кислотная смесь на основе HNO_3 и HCl (1:4), время разложения – 15 минут, температура разложения – 110 °С.

В процессе МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа и пробоподготовки образцов использовали следующие материалы и реактивы: воду дистиллированную (ГОСТ Р 58144-2018); воду деионизированную с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см.; азотную кислоту марки «ос. ч.» (ГОСТ 11125-84); хлористоводородную кислоту марки «ос. ч.» (ГОСТ 14261-77); серную кислоту марки «ос. ч.» (ГОСТ 14262-78); фтористоводородную кислоту марки «ос. ч.» “27-5” (ТУ 2612-007-56853252-2010); фосфорную кислоту марки “ос. ч. 12-3” (ТУ 2612-014-00203677-97); многоэлементные и одноэлементные стандартные растворы производства High-Purity Standards (США), Inorganic Ventures (США) и Скат (РФ); пробирки из полипропилена объемом 15 и 50 мл производства Corning (США); аргон газообразный (ГОСТ 10157-2016); образцы ФМ-РЗМ с известным химическим составом, полученные в ФГБУН ИОНХ РАН и АО "Гиредмет".

4. Разработка способов микроволнового разложения ФМ-РЗМ

При МС-ИСП и АЭС-ИСП определении примесных элементов важное значение имеет отношение полезного сигнала к уровню фона, возникающего под влиянием внешних факторов. Вклад в фоновый сигнал, помимо матрицы анализируемого соединения и рабочих параметров спектрометра, вносят используемые при пробоподготовке реактивы. Исходя из этого, минимизация количества используемых кислот – один из способов борьбы с несектральными помехами и, как следствие, снижения границ определяемых содержаний, повышения селективности и точности определения целевых аналитов. Использование закрытой системы с микроволновым нагревом за счет более агрессивного термического воздействия и более высокого давления, чем в открытой системе,

обеспечивает высокую степень перехода элементов в раствор с использованием меньшего количества концентрированных кислот.

Исходя из этого, в первую очередь изучено влияние соотношения и концентрации кислот на степень растворения выбранных ФМ-РЗМ, температура выдержки составила 200 °С, а время выдержки – 60 минут. В качестве критериев выбора системы кислот для разложения ФМ-РЗМ выступали: минимальное влияние используемой кислоты на уровень спектральных (образование полиатомных ионов в методе МС-ИСП) и неспектральных помех и, соответственно, на ПО целевых аналитов в методах МС-ИСП и АЭС-ИСП; элементный состав выбранных для исследования материалов; масса навески – 0,1 г.

Для решения задачи растворения сплава на основе SmCo (Sm – 33,85 масс. %; Co – 58,05 масс. %), содержащего труднорастворимые компоненты (Mo – 4,60 масс. %; Nb – 1,95 масс. %; Si – 1,45 масс. %), изучено влияние неорганических кислот на степень перехода основных и легирующих элементов в раствор. Наличие в растворе HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ или их смеси в различных концентрационных диапазонах не способствовало растворению Mo, Nb и Si. Исходя из этого, проведено исследование по выбору оптимальной концентрации HF. Полное растворение Mo, Nb и Si произошло в системе – 0,25 мл HF и 2 мл HNO₃, однако при этом степень перехода Sm в раствор не превышала 0,5 %, а Co – 75 %. В связи с этим, изучено влияние объема HNO₃, HCl и H₂SO₄ на полноту перехода основных элементов в раствор. В результате установлен состав кислотной смеси, обеспечивающий стабильность раствора в процессе анализа – 5 мл H₂O, 0,25 мл HF, 2 мл HNO₃, 10 мл HCl и 1 мл H₂SO₄.

Помимо магнитных материалов на основе SmCo, изучены и выбраны кислотные системы для растворения керамики состава Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O₁₂ и Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O₁₂; люминофоров на основе Y₂O₃:Eu, Y₂O₂S:Yb,Er и Gd₂O₂S:Tb H₂SO₄ (Таблица 1).

На следующем этапе исследовано влияние температуры и времени выдержки на степень растворения исследуемых материалов (Рис. 1-2).

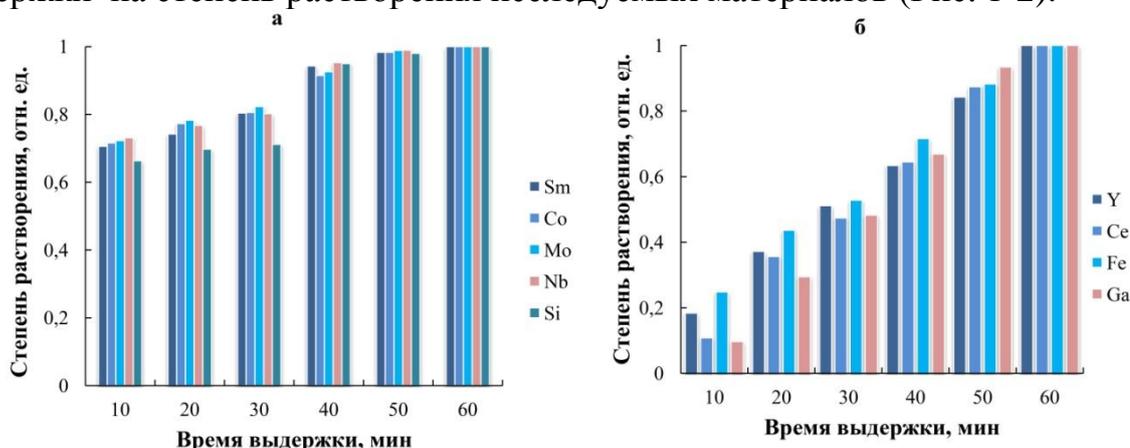


Рисунок 1 – Зависимость степени перехода в раствор основных элементов при изменении времени выдержки:

а – сплав SmCo, б – керамика на основе Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O₁₂

Время выдержки варьировали в пределах от 10 до 60 мин, шаг интервала составил 10 мин; температура выдержки – 200 °С. Полученные результаты показали, что при снижении времени выдержки ниже 60 мин степень растворения основных элементов в исследуемых ФМ-РЗМ уменьшается (Рис. 1).

Для сокращения времени растворения образцов исследовано влияние температуры выдержки, диапазон температур варьировали в пределах от 200 °С до 270 °С с шагом 10 °С; время выдержки составило 30 мин (Рис. 2).

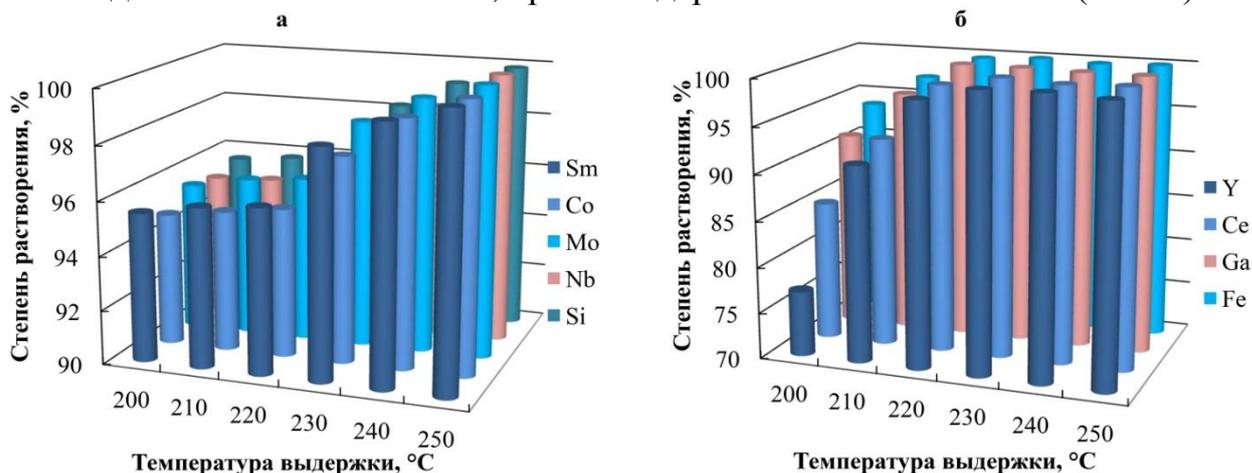


Рисунок 2 – Зависимость степени перехода в раствор основных элементов при изменении температуры выдержки:

а – сплав SmCo, б – керамика на основе Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O₁₂

Найденные оптимальные значения температуры для растворения исследуемых ФМ-РЗМ находятся в диапазоне от 220 до 250 °С (Таблица 1).

Таблица 1 – Выбранные условия микроволнового разложения ФМ-РЗМ

Материал	Соотношение кислот	Время выдержки	Температура выдержки
Магнитные материалы на основе сплава SmCo	5 мл H ₂ O, 0,25 мл HF, 2 мл HNO ₃ , 10 мл HCl, 1 мл H ₂ SO ₄	30 мин	250 °С
Y _{2,5} Ce _{0,5} Fe _{2,5} Ga _{2,5} O ₁₂	5 мл H ₂ O, 2 мл HNO ₃ , 5 мл HCl	30 мин	230 °С
Gd _{2,73} Ce _{0,02} Sc _{1,0} Al _{4,25} O ₁₂	5 мл H ₂ O, 4 мл HNO ₃ , 0,025 мл HF	30 мин	250 °С
Y ₂ O ₃ :Eu	5 мл H ₂ O, 3 мл HNO ₃	30 мин	220 °С
Y ₂ O ₂ S:Yb,Er	5 мл H ₂ O, 5 мл HNO ₃	30 мин	220 °С
Gd ₂ O ₂ S:Tb	5 мл H ₂ O, 5 мл HNO ₃	30 мин	230 °С

5. Исследование аналитических возможностей МС-ИСП применительно к анализу ФМ-РЗМ

5.1 Исследование влияния матричного эффекта на пределы определения целевых аналитов

Исследование влияния матричных элементов на аналитические сигналы целевых примесей выполнено с использованием модельных

растворов, содержащих 10 мкг/л Be, Mg, Cu, Ba, Tl, Pb, Th (выбранные аналиты позволяют охарактеризовать всю шкалу масс) и от 0 до 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ: магнитов на основе сплава SmCo (Sm – 33,85 %, Co – 58,05 %, Si – 1,45 %, Nb – 1,95 %, Mo – 4,60 %) и NdFeB (B – 0,95 %, Fe – 66,10 %, Nd – 31,45 %, Co – 1,50 %); керамических материалов – $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ (Y – 27,8 %, Ce – 8,8 %, Fe – 17,5 %, Ga – 21,9 %) и $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ (Al – 14,63 %, Ce – 0,36 %, Sc – 5,75 %, Gd – 54,72 %); люминофоров на основе $Y_2O_3:Eu$ (Y – 74,15 %, Eu – 6,9 %), $Y_2O_2S:Yb,Er$ (Y – 61,5 %, S – 11,4 %, Yb – 12,25 %, Er – 2,70 %) и $Gd_2O_2S:Tb$ (Gd – 84,06 %, S – 7,05 %, Tb – 0,05 %) (Рис. 3).

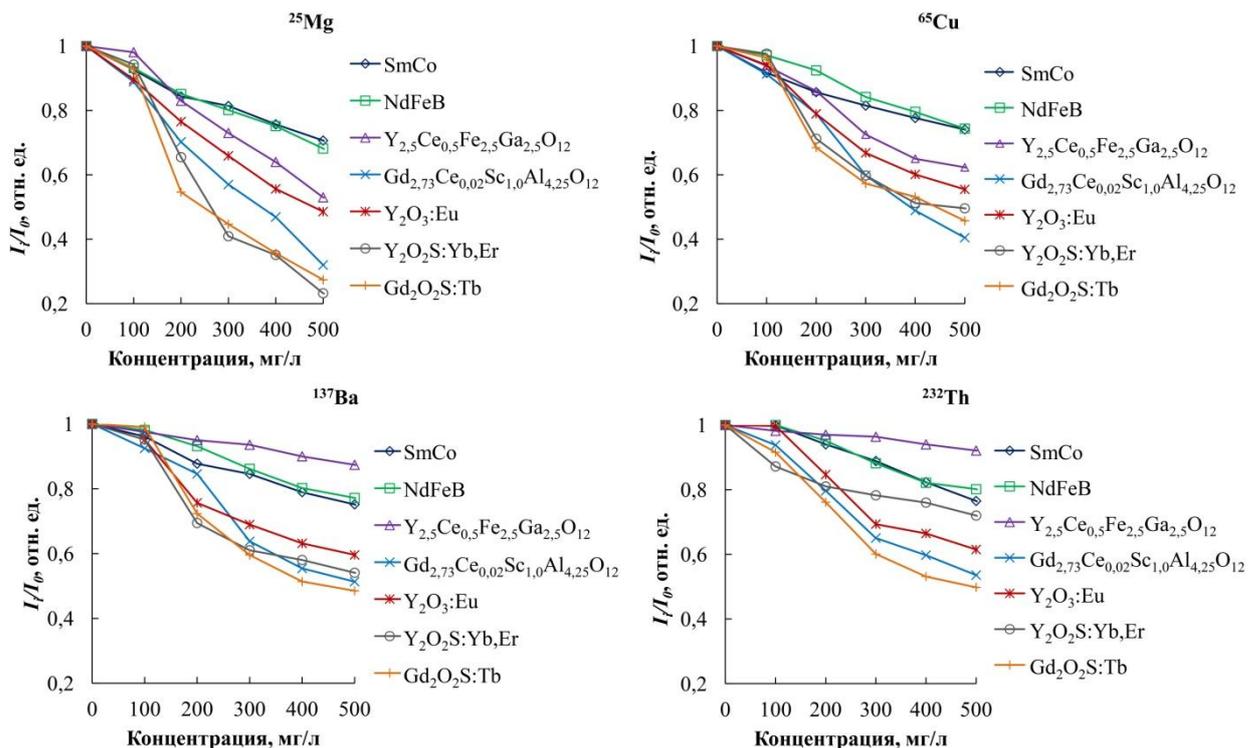


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности сигнала определяемых элементов от концентрации матричных элементов в растворах, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ (XSeries II)

Увеличение концентрации основных элементов в растворах ФМ-РЗМ подавляет интенсивность сигналов аналитов, степень снижения интенсивности сигнала определяемых элементов зависит от состава исследуемых материалов. Более выраженный матричный эффект связан с присутствием в растворе большего количества тяжелых РЗЭ (Eu, Gd, Tb, Er, Yb), а менее выраженный – с присутствием легких РЗЭ (Y, Ce) или других металлов с более низкими, по сравнению с лантаноидами, а.е.м. (B, Fe, Co, Ga) (Рис. 3). Данный эффект связан с рядом процессов, происходящих в плазме, такими как столкновение ионов аналитов с матричными ионами в области сверхзвукового разлета, а также эффектом объемного заряда, который увеличивается с повышением концентрации матричных элементов в растворе и с увеличением отношения атомной массы матричного элемента к

массе определяемого аналита, что приводит к расфокусировке ионного потока и, как следствие, к общему снижению чувствительности [1].

В качестве внутреннего стандарта для анализа ФМ-РЗМ выбраны: ^{103}Rh и ^{115}In . Выбор обоснован отсутствием данных элементов в исследуемых ФМ-РЗМ, спектральных помех от матричных элементов на интенсивность сигнала ^{103}Rh и ^{115}In , а также самих внутренних стандартов на определяемые аналиты. Для выбора концентрации матричных элементов в растворе, проведена серия экспериментов по исследованию матричного эффекта для ФМ-РЗМ с введенными в растворы ^{103}Rh и ^{115}In с концентрацией 10 мкг/л (Рис. 4).

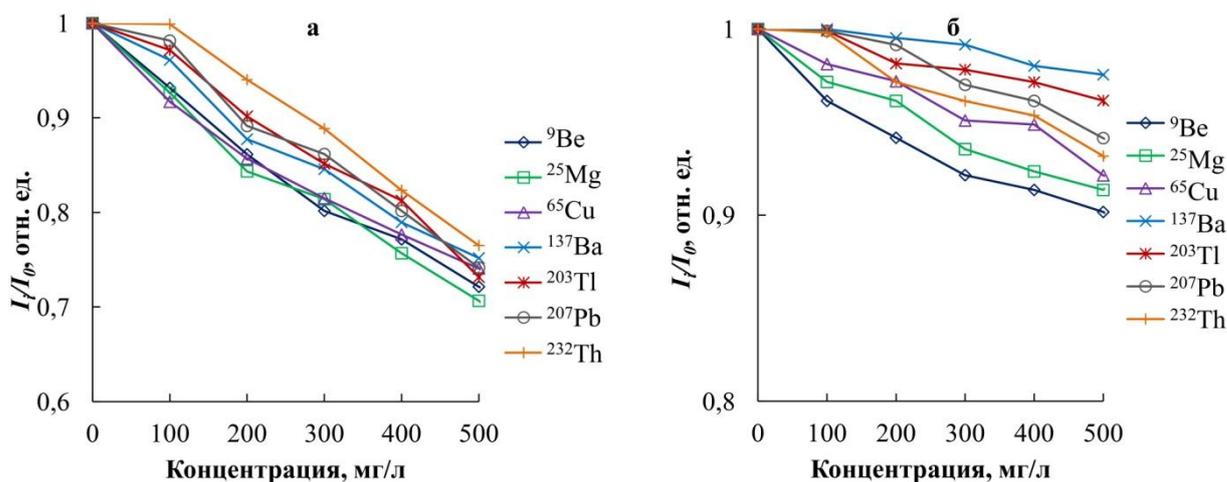


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности сигнала определяемых элементов от концентрации матричных элементов в растворе (NexION): а – SmCo; б – SmCo с внутренним стандартом – 10 мкг/л ^{103}Rh и ^{115}In

Заметное снижение интенсивности сигнала (выше 5 отн. %) проявляется для растворов, содержащих матричные элементы с концентрацией 300 мг/л и выше (Рис. 4), что позволяет проводить анализ более концентрированных растворов (до 500 мг/л).

5.2 Исследование влияния условий МС-ИСП анализа на пределы определения целевых элементов

Снижение матричного эффекта и повышение толерантности масс-спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно достичь, варьируя параметры системы ввода образца и источника ионизации [2-4]. В связи с этим были изучены и выбраны условия анализа применительно к материалам на основе РЗМ – устойчивые рабочие параметры спектрометра.

Исследования по выбору условий проводили с использованием растворов, содержащих 10 мкг/л Be, Mg, Cu, Ba, Tl, Pb, Th и 500 мг/л матричных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ. Интенсивность сигнала аналитов в модельных растворах сравнивали с интенсивностью сигнала аналитов в чистом растворе (1 % HNO_3). Величину матричного эффекта рассчитывали, как I/I_0 , где I_i – интенсивность сигнала изотопа аналита в растворе с основными элементами (500 мг/л матрицы), I_0 – интенсивность сигнала изотопа в чистом азотнокислом растворе.

Выбранные условия МС-ИСП анализа исследуемых ФМ-РЗМ представлены в Таблице 2.

Минимальный матричный эффект и максимальное отношение интенсивности сигнала определяемых элементов к уровню фона были получены при скорости распылительного потока 0,90 – 0,95 л/мин (NexION) и 0,80 – 0,85 л/мин (XSeries II), потенциале на линзе-экстракторе – от –300 до –350 В (XSeries II) (Таблица 2). Установлено, что изменение скорости пробоотбора в диапазоне 20 – 100 об/мин (NexION, XSeries II) не приводит к значительным изменениям отношения I/I_0 , а увеличение глубины плазмоотбора способствует резкому снижению интенсивности сигнала аналитов, в связи с чем принято решение использовать стандартные значения данных параметров (30 (NexION) и 50 об/мин (XSeries II); 0 (NexION) и 100 усл. ед. (XSeries II)). Значение мощности высокочастотного генератора (ВЧ) в исследованиях составило 1300 Вт (NexION, XSeries II). Выбор мощности ВЧ генератора обоснован оптимальной чувствительностью спектрометра для большинства целевых аналитов в присутствии матричных элементов.

Таблица 2 – Условия масс-спектрального анализа исследуемых ФМ-РЗМ

Материал	Скорость распылительного потока, л/мин		Потенциал на линзе-экстракторе (XSeries II)*, В
	NexION	XSeries II	
SmCo	0,95	0,85	–350
NdFeB	0,90	0,80	–300
$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	0,95	0,85	–300
$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	0,90	0,80	–350
$Y_2O_3:Eu$	0,95	0,85	–300
$Y_2O_2S:Yb,Er$	0,95	0,85	–300
$Gd_2O_2S:Tb$	0,90	0,80	–350

* – В масс-спектрометре NexION линза-экстрактор отсутствует

5.3 Исследование влияния полиатомных ионов на пределы определения целевых аналитов

Наиболее выраженными помехами при анализе ФМ-РЗМ методом МС-ИСП являются полиатомные ионы, образованные от матрицы, аргона и элементов растворителя, а также двухзарядные ионы, образованные от основных элементов, сигнал которых может влиять на интенсивность сигнала определяемых аналитов (${}^n\text{Э}^{++}$, ${}^n\text{Э}^1\text{H}^+$, ${}^n\text{Э}^{12/13}\text{C}^+$, ${}^n\text{Э}^{14/15}\text{N}^+$, ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$, ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$), что приводит к повышению их предела определения за счет роста кажущейся концентрации.

Для исследования влияния спектральных помех на интенсивность сигнала определяемых аналитов проведена серия экспериментов, в которых анализировали модельные растворы, имитирующие состав выбранных ФМ-РЗМ, с концентрацией основных элементов – 500 мг/л.

Исходя из полученных результатов, выявлены изотопы определяемых аналитов без влияния на их ПО полиатомных ионов, образованных от матричных элементов, либо с незначительным влиянием данных ионов, позволяющим определять элемент в границах требований к содержанию целевых аналитов (Таблица 3).

Таблица 3 – Изотопы определяемых аналитов без влияния / с незначительным влиянием полиатомных ионов, образованных от матричных элементов ФМ-РЗМ

ФМ-РЗМ	Изотопы определяемых элементов
$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	$^{24-25}Mg, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{31}P, ^{42}Ca, ^{45}Sc, ^{52/53}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{62}Ni, ^{63}Cu, ^{68}Zn, ^{82}Se, ^{111-112}Cd, ^{117}Sn, ^{125}Te, ^{139}La, ^{141}Pr, ^{145-146}Nd, ^{147/149}Sm, ^{151}Eu, ^{160}Gd, ^{161-162}Dy, ^{165}Ho, ^{167-168}Er, ^{169}Tm, ^{172-174}Yb, ^{175}Lu, ^{207-208}Pb$
NdFeB	$^{24-25}Mg, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{45}Sc, ^{46-47}Ti, ^{51}V, ^{52-53}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{61-62}Ni, ^{63/65}Cu, ^{68}Zn, ^{89}Y, ^{93}Nb, ^{95/97}Mo, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{152}Sm, ^{153}Eu, ^{155}Gd, ^{168}Er, ^{169}Tm, ^{171-174}Y, ^{175}Lu$
SmCo	$^{24-25}Mg, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{45}Sc, ^{46-47}Ti, ^{52-53}Cr, ^{55}Mn, ^{61-62}Ni, ^{63/65}Cu, ^{89}Y, ^{90/91}Zr, ^{93/95}Mo, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{143/145/146}Nd, ^{151}Eu, ^{156-157}Gd, ^{159}Tb, ^{172-174}Yb, ^{175}Lu, ^{177-179}Hf$
$Y_2O_3:Eu$	$^{45}Sc, ^{51}V, ^{52-53}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60-61}Ni, ^{63/65}Cu, ^{139}La, ^{141}Pr, ^{143/145}Nd, ^{147/149}Sm, ^{157-158}Gd, ^{159}Tb, ^{161-162}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{172-174}Yb, ^{175}Lu$
$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	$^{24-25}Mg, ^{29}Si, ^{47}Ti, ^{51}V, ^{52-53}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{58/60}Ni, ^{63/65}Cu, ^{89}Y, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{143/145}Nd, ^{147/149}Sm, ^{151}Eu, ^{159}Tb, ^{162-163}Dy, ^{166-167}Er$
$Gd_2O_2S:Tb$	$^{45}Sc, ^{51}V, ^{52-53}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60-61}Ni, ^{63/65}Cu, ^{89}Y, ^{139}La, ^{141}Pr, ^{143/145}Nd, ^{147/149}Sm, ^{151}Eu, ^{159}Tb, ^{162-163}Dy, ^{166-167}Er$
$Y_2O_2S:Yb,Er$	$^{45}Sc, ^{51}V, ^{52/53}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60-61}Ni, ^{63/65}Cu, ^{139}La, ^{141}Pr, ^{143/145}Nd, ^{147/149}Sm, ^{151/153}Eu, ^{155-157}Gd, ^{159}Tb, ^{161}Dy, ^{165}Ho, ^{169}Tm, ^{175}Lu$

Двухзарядные ионы, образованные от матричных элементов, не мешают определению целевых аналитов. Наиболее сильное повышение кажущейся концентрации определяемых элементов вызывают полиатомные ионы, образованные от редкоземельного элемента или Ar и кислорода (${}^nAr^{16}O^+$, ${}^nPZЭ^{16}O^+$, ${}^nAr^{16}O^1H^+$, ${}^nPZЭ^{16}O^1H^+$). Высокая эффективность образования ионов ${}^nPZЭ^{16}O^+$ связана с присутствием большого количества кислорода в плазме, высокими значениями энергии диссоциации связи "PZЭ–O" (350 – 790 кДж/моль) и низкими значениями первого потенциала ионизации нейтральной молекулы "PZЭ–O" ("Ce–O" – 5,2 кДж/моль) [3]. Ионы ${}^nPZЭ^{16}O^1H^+$ образуются в меньшем количестве, по сравнению с ионами ${}^nPZЭ^{16}O^+$. Их образование в плазме объясняется наличием паров воды, а также физико-химическими параметрами связи "PZЭ–O–H" [3]. В случае

анализа материалов, содержащих в качестве основного элемента Се, полиатомные ионы указанных типов повышают пределы определения для Gd и Tb; для материалов на основе Nd – для Tb, Dy, Ho; на основе Sm – для Dy, Ho, Er, Tm; на основе Eu – для Tm, на основе Gd – для Tm, Yb, Lu; на основе Tb – для Lu. Ионы типа $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{+}$ и $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ мешают определению Fe для всех анализируемых методом МС-ИСП материалов, в том числе на основе ФМ-РЗМ.

Для уменьшения и устранения спектральных помех от ионов $^{n}\text{Э}^{16}\text{O}^{+}$ и $^{n}\text{Э}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ в работе использовали столкновительную ячейку.

5.4 Исследование влияния условий в столкновительной ячейки на пределы определения целевых аналитов, подверженных влиянию ионов $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{+}$, $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{+}$, $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ и $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$

Одним из распространенных приемов для снижения влияния полиатомных ионов на ПО аналитов является применение столкновительной ячейки с инертным газом (He) [5-7]. Однако для исследуемых ФМ-РЗМ данный подход ранее не применялся.

Для оценки влияния скорости расхода He на ПО аналитов, подверженных влиянию ионов $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{+}$, $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{+}$, $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ и $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$, а также на интенсивность сигнала определяемых элементов, оценены значения кажущейся концентрации для Tb и Dy при анализе $\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$; для Tb, Dy, Ho при анализе NdFeB; для Dy, Ho, Er, Tm при анализе SmCo; для Tm при анализе $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$; для Tm, Yb, Lu при анализе $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ и $\text{Gd}_{2,73}\text{Ce}_{0,02}\text{Sc}_{1,0}\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$. Исследуемые растворы содержали 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ.

Предсказуемо, с увеличением скорости расхода He кажущаяся концентрация от ионов $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{+}$ и $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ снижается. Это связано со столкновением полиатомных ионов в ячейке с He, их фрагментацией (диссоциацией) и частичной потерей кинетической энергии, что приводит к отсеву ионов потенциальным барьером на выходе ионного пучка из ячейки по принципу дискриминации по кинетической энергии [5-6]. Однако параллельно с этим уменьшается интенсивность сигнала определяемых элементов: при скорости расхода He – 5 мл/мин – в 7 – 8 раз, при 6,5 мл/мин – в 30 – 35 раз, при 7,25 мл/мин – в 75 – 80 раз в зависимости от исследуемой матрицы. Данный эффект связан с тем, что с увеличением количества He, концентрация определяемых ионов в пучке, поступающем на квадруполь, снижается. В результате исследований, выбран поток He с расходом – 6,5 мл/мин. Выбор обоснован тем, что с дальнейшим повышением скорости расхода He, интенсивность сигнала определяемых элементов падает соразмерно уменьшению кажущейся концентрации от ионов $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{+}$ и $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ (в 2 – 5 раз).

Полученные в ходе исследования результаты подтверждают информацию [7] о том, что использование столкновительной ячейки с He не приводит к полному подавлению полиатомных ионов, образованных от РЗЭ и кислорода. В результате работы показано что снижение кажущейся концентрации от ионов $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{+}$ и $^{n}\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ при анализе ФМ-РЗМ происходит на порядок (Таблица 4). Полученные результаты можно

объяснить высокой энергией диссоциации связи "РЗЭ–О", а также концентрацией исследуемых растворов. Так, например, энергия диссоциации связи "Eu–О" составляет 553 ± 13 кДж/моль, подавление ионов $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$ происходит в 29,5 раза (концентрация Eu в растворе $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ – 42,5 мг/л), в то же время, энергия диссоциации связи "Gd–О" – 712 ± 17 кДж/моль, снижение интенсивности ионов $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ происходит в 9 раз (концентрация Gd в растворе $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ – 460 мг/л) (Таблица 4).

Таблица 4 – Значения кажущейся концентрации аналитов, подверженных влиянию ионов $^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^n\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^+$, $^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ и $^n\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$

№	Матрица	Полиатомный ион	Изотоп определяемого элемента	Кажущаяся концентрация без применения столкновительной ячейки, мкг/л	Кажущаяся концентрация с применением столкновительной ячейки, мкг/л
1	$\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}$ $\text{Fe}_{2,5}$ $\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$	$^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{155}Gd	$0,60 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,002$
		$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{159}Tb	$44,0 \pm 0,7$	$1,20 \pm 0,06$
2	NdFeB	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{159}Tb	$93,0 \pm 1,6$	$8,45 \pm 0,40$
		$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{163}Dy	$37,0 \pm 0,6$	$3,05 \pm 0,15$
		$^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{165}Ho	$3,5 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,02$
3	SmCo	$^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{161}Dy	$2,05 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,01$
		$^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$	^{165}Ho	$5,04 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,03$
		$^{50}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{167}Er	$4,02 \pm 0,07$	$0,45 \pm 0,02$
		$^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{169}Tm	$2,03 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,01$
4	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$	^{169}Tm	$11,2 \pm 0,20$	$0,38 \pm 0,02$
5	$\text{Gd}_{2,73}$ $\text{Ce}_{0,02}$ $\text{Sc}_{1,0}$ $\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$	$^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{169}Tm	$2,75 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,015$
		$^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$	^{171}Yb	$178,0 \pm 3,4$	$20,0 \pm 0,95$
		$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{175}Lu	$15,1 \pm 0,3$	$1,60 \pm 0,08$
6	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:$ Tb	$^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{169}Tm	$3,46 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,02$
		$^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$	^{171}Yb	$268,0 \pm 5,2$	$32,3 \pm 1,6$
		$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$	^{175}Lu	$18,3 \pm 0,2$	$2,20 \pm 0,10$
7	3 – 6	$^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	^{54}Fe	$8,6 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,008$
		$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	^{57}Fe	$7,8 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,015$

6. Исследование аналитических возможностей АЭС-ИСП применительно к анализу ФМ-РЗМ

6.1 Выбор аналитических линий целевых элементов

Сложный состав исследуемых ФМ-РЗМ привел к наличию большого числа спектральных помех от матрицы. В связи с этим, проведена серия

экспериментов по выбору аналитических линий определяемых элементов. Исследование проводили с использованием модельных растворов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ. Критерием выбора аналитических линий было отсутствие наложений от линий основных элементов и возможность учета фона в окрестностях аналитической линии.

6.2 Исследование влияния матричного эффекта на пределы определения целевых аналитов

Исследование влияния матричных элементов на аналитические сигналы целевых аналитов выполнено с использованием модельных растворов, содержащих от 0 до 4000 мг/л основных элементов, имитирующих состав выбранных для исследования ФМ-РЗМ.

Увеличение концентрации матричных элементов при анализе ФМ-РЗМ приводит к уменьшению интенсивности сигнала для большинства аналитов (Рис. 5). Это связано с тем, что присутствие матричных элементов в растворе изменяет пространственное распределение излучающих частиц, а также тепловые характеристики плазмы, что приводит к уменьшению эффективности процессов атомизации и ионизации элементов [8].

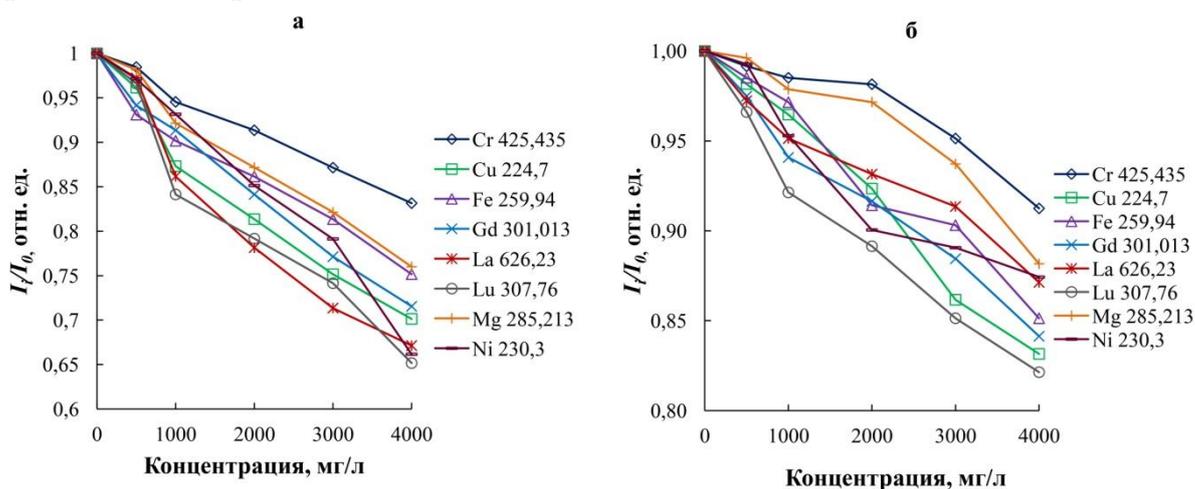


Рисунок 5 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе; а – SmCo (аксиальный режим), б – SmCo (радиальный режим)

Матричный эффект в методе АЭС-ИСП менее выражен, по сравнению с МС-ИСП, заметное снижение интенсивности сигнала определяемых аналитов наблюдается для растворов концентрацией 1000 мг/л и более (Рис. 5). При этом, в аксиальном режиме обзора плазмы интенсивность сигнала определяемых элементов уменьшается сильнее, чем при радиальном, разница находится в диапазоне 5 – 20 % в зависимости от определяемого элемента и анализируемого материала. Полученные результаты показывают, что в обоих режимах наблюдения плазмы величина матричного эффекта коррелирует со значениями потенциала возбуждения для атомных линий и потенциалом ионизации для ионных линий. Аналитические линии с высоким значением

потенциала возбуждения (Mg (I) 285,213 нм, $E_{\text{exc}} = 4,34$ эВ) более подвержены влиянию матричного эффекта, чем аналитические линии с низким значением потенциала возбуждения (Cr (I) 425,435 нм, $E_{\text{exc}} = 2,91$ эВ). В то же время, ионные линии более чувствительны к увеличению концентрации основных элементов, чем атомные.

6.3 Исследование влияния условий АЭС-ИСП анализа на пределы определения целевых элементов

Известно, что повышение толерантности спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно достигнуть, варьируя настройки системы ввода образца [8]. Такими условиями обычно являются высокая мощность и низкие скорости распылительного потока аргона. В связи с этим были изучены и выбраны условия анализа применительно к ФМ-РЗМ.

Минимальный матричный эффект и максимальное значение отношения аналитического сигнала определяемых элементов к уровню фона были получены при скорости распылительного потока 0,50 – 0,60 л/мин и мощности высокочастотного генератора – от 1300 до 1400 Вт (Таблица 5). Такой эффект связан с повышением эффективности процессов возбуждения и ионизации аналитов в аргоновой плазме [8].

Таблица 5 – Условия АЭС-ИСП анализа ФМ-РЗМ

Материал	Скорость распылительного потока, л/мин	Мощность ВЧ генератора, Вт
SmCo	0,6	1400
NdFeB	0,5	1400
$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	0,5	1300
$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	0,5	1300
$Y_2O_3:Eu$	0,5	1400
$Y_2O_2S:Yb,Er$	0,5	1400
$Gd_2O_2S:Tb$	0,6	1300

7. Разработка методик определения целевых аналитов в исследуемых ФМ-РЗМ

В результате проведенных исследований разработаны комплексные методики МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа магнитных, люминофорных и керамических материалов. Оценены их метрологические характеристики: стандартные отклонения повторяемости S_r , промежуточной прецизионности $S_{I(ТО)}$; границы интервала Δ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью $P = 0,95$; значения пределов повторяемости r , промежуточной прецизионности $I(ТО)$ (для доверительной вероятности $P = 0,95$). Контроль правильности полученных в ходе работы результатов, а также разработанных методик проведен с помощью метода введено-найдено, анализа образцов с известным химическим составом, а также сопоставлением результатов анализа в рамках межметодного эксперимента. Пределы определения

целевых аналитов оценены с помощью *IOS*-критерия для 10 параллельных измерений.

В методе МС-ИСП анализа ФМ-РЗМ диапазон определяемых содержаний находится от $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. % до $5 \cdot 10^{-1}$ масс. % в зависимости от определяемых элементов и анализируемого материала. Стандартное отклонение повторяемости S_r при анализе материалов на основе SmCo составляет 1 – 5 отн. %; при анализе магнитных материалов на основе сплава NdFeB находится в диапазоне 1 – 3,5 отн. %; для керамики на основе $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ – 1 – 5 отн. %; для керамики на основе $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ – 1 – 6 отн. %; для люминофоров на основе $Y_2O_3:Eu$ – 1 – 4 отн. %; на основе $Y_2O_2S:Yb,Er$ – 1 – 4 отн. %; на основе $Gd_2O_2S:Tb$ – 1 – 4 отн. %.

В методе АЭС-ИСП диапазон определяемых содержаний находится от $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. % до 95 масс. % в зависимости от определяемых элементов и анализируемого материала. Стандартное отклонение повторяемости S_r при анализе материалов на основе SmCo составляет 1 – 2,5 отн. %; при анализе магнитных материалов на основе сплава NdFeB находится в диапазоне 1 – 4 отн. %; для керамики на основе $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ – 1 – 4,5 отн. %; для керамики на основе $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ – 0,5 – 3 отн. %; для люминофоров на основе $Y_2O_3:Eu$ – 1 – 4 отн. %; для люминофоров на $Y_2O_2S:Yb,Er$ – 1 – 3 отн. %; для люминофоров на основе $Gd_2O_2S:Tb$ – 1 – 2,5 отн. %.

8. Комбинирование МС-ИСП и АЭС-ИСП методов анализа и оценка их эффективности для определения целевой химической чистоты ФМ-РЗМ

Исходя из особенностей ФМ-РЗМ как объекта исследования: широкого диапазона определяемых содержаний, вариативности состава, сложной матрицы на основе РЗМ, следует констатировать, что определение ряда целевых элементов индивидуальными методами не позволяет получить полную и достоверную аналитическую информацию. Метод МС-ИСП позволяет обеспечить определение большинства целевых примесей с ПО – $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-5}$ масс. %. Однако в случае наличия спектральных помех от полиатомных ионов, образованных от матричного элемента, аргона и растворителя, нижние границы определяемых концентраций (ПО) ряда элементов повышаются до $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %. Кроме того, метод МС-ИСП неприменим для определения элементов с высокой концентрацией. В свою очередь метод АЭС-ИСП обладает более широким диапазоном определяемых концентраций и позволяет определять элементы в диапазоне от $n \cdot 10^{-5}$ до 90 и более масс. %. Однако при анализе материалов сложного состава, таких как ФМ-РЗМ, аналитические линии определяемых элементов подвергаются влиянию матричных элементов, вследствие чего ПО возрастают до $n \cdot 10^{-3}$ масс. %. Для преодоления данных ограничений нами предложено использовать комбинирование метода МС-ИСП с методом АЭС-ИСП. Кроме этого, совместное взаимодополняющее применение данных методов в пределах их концентрационного пересечения, позволяет контролировать правильность полученных результатов для ФМ-РЗМ (Таблица 6).

Таблица 6 – Границы определяемых содержаний целевых аналитов

Материал	Шкала границ определяемых содержаний, масс. %							Метод
	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$	n	
SmCo	Y, Ni, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb							МС-ИСП
	Mg, Al, Fe, Sc, Ti, Mn, Cu, Gd, Tb, Dy, Lu							
	Cr, Nb, Mo, Ho, Er, Tm, Hf							
	Si							
	Mn							АЭС-ИСП
	Zr, Yb							
	Mg, Al, Sc, Ti, Cr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf							
	Si, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo							
	Co, Sm							
NdFeB	Sc, Ti, Cr, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu							МС-ИСП
	Mg, Al, V, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo							
	Mn, Er							
	Si, Co, Dy							
	Tb							АЭС-ИСП
	Al, Mg, Si, Ti, Cr, Ni, Zn, Pr, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu							
	B, V, Mn, Co, Cu, Nb, Mo, Tb, Dy							
	Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu							
	Nd, Fe							
$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	Ti, Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Te, La, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb							МС-ИСП
	Mg, Al, Mn, Sn, Gd							
	Ca, Co, Se, Pr, Tb							
	Si, P							АЭС-ИСП
	Mg, Si, P, Ca, Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu							
	Al, Se, Sn, Te, Nd, Tb, Pb							
	Ce							
	Y, Fe, Ga							

Окончание Таблицы 6

Материал	Шкала границ определяемых содержаний, масс. %						Метод
	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$	
$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	Ti, Cr, Mn, Co, Cu, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho						МС-ИСП
	Mg, V, Fe, Ni, Er, Tm						
	Tb, Lu						
	Si, Yb						
	Co, Ni, La						АЭС-ИСП
	Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu						
	Sc, Ce						
	Al, Gd						
$Y_2O_3:Eu$	Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Dy, Ho, Er						МС-ИСП
	V, Fe, Tm, Yb, Lu						
	Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu						АЭС-ИСП
	Ce, Er						
	Y, Eu						
$Y_2O_2S:Yb,Er$	Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho						МС-ИСП
	V, Fe, Tm						
	Lu						
	Sc, Mn, Fe, Co, Ni, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu						АЭС-ИСП
	V, Cr, Cu, Ce						
	S, Y,						
	Er, Yb						
$Gd_2O_2S:Tb$	Sc, Cr, Mn, Ni, Cu, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy,						МС-ИСП
	V, Fe, Co, Ho						
	Tb, Tm, Lu						
	Yb						
	Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu						АЭС-ИСП
	Tb						
S, Gd							

Как видно из Таблицы 6, в случае анализа магнитных материалов на основе сплава SmCo применение метода АЭС-ИСП позволяет расширить диапазон определяемых содержаний для макропримесей (Si, Nb, Mo – до 1,45 – 4,60 масс. %) и основных элементов (Sm, Co – до 33,85 – 58,05 масс. %). При определении Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb методами МС-ИСП и АЭС-ИСП был достигнут взаимодополняющий эффект как по определяемым элементам, так и по внутреннему контролю правильности полученных результатов.

При анализе сплава на основе NdFeB метод АЭС-ИСП способствует повышению верхних границ определяемых содержаний для макрокомпонентов (B, V, Mn, Co, Cu, Nb, Mo, Tb, Dy), а также позволяет определять основные элементы – Nd и Fe. Кроме того, метод АЭС-ИСП способствуют получению более низких ПО для Si, Co и Dy. При этом применение метода МС-ИСП обеспечивает более низкие границы определяемых содержаний для Sc, Ti, Cr, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu – $n \cdot 10^{-6}$ масс. %.

Аналогичным образом достигнуто расширение номенклатуры определяемых элементов при определении основных элементов и легирующих добавок при анализе $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ (Y, Fe, Ga, Ce), $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ (Al, Sc, Ce, Gd), $Y_2O_3:Eu$ (Y, Eu), $Y_2O_2S:Yb,Er$ (S, Y, Er, Yb), $Gd_2O_2S:Tb$ (S, Tb, Gd) (Таблица 6), а также достигнут взаимодополняющий эффект методов АЭС-ИСП с МС-ИСП при определении большего числа целевых примесей. Стоит отметить, что применение метода МС-ИСП способствует получению более низких ПО для таких элементов, как Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, РЗЭ (кроме элементов, подверженных влиянию полиатомных ионов, образованных от матрицы и кислорода). В то время как метод АЭС-ИСП способствует снижению нижних границ определяемых содержаний для таких элементов как Si и P (Таблица 6).

Выводы

1. Предложены способы разложения с использованием автоклавной системы для ФМ-РЗМ, а именно: для магнитов на основе сплава SmCo, содержащих в составе труднорастворимые элементы; керамики состава $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ и $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$; люминофоров состава $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Yb,Er$ и $Gd_2O_2S:Tb$. Достигнут полный перевод в раствор магнитов на основе сплава SmCo, легированного труднорастворимыми элементами (Mo, Nb, Si), при помощи комбинации кислот: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и HF , позволяющей сохранить стабильность раствора в процессе анализа.

2. Исследован матричный эффект при МС-ИСП анализе выбранных ФМ-РЗМ. Подтверждено подавление интенсивности сигнала определяемых элементов: с легкими а.е.м. – от 1 до 77 отн. %, со средними а.е.м. – от 1 до 52 отн. %, с тяжелыми а.е.м. – от 1 до 50 отн. %, для растворов с концентрацией матричных элементов от 100 до 500 мг/л. Показана возможность увеличения концентрации основных элементов в растворе до 500 мг/л при использовании внутреннего стандарта (Rh, In) и выборе условий МС-ИСП анализа.

3. Изучены и обоснованы условия МС-ИСП анализа. Показано, что при анализе выбранных ФМ-РЗМ наилучшему соотношению интенсивности сигнала определяемого элемента к уровню фона способствуют: скорость распылительного потока – 0,80 – 0,95 л/мин, потенциал на линзе-экстракторе – (–300) – (–350) В, глубина плазмоотбора – 0 или 100 усл. ед., скорость пробоотбора – 35 – 50 об/мин, мощность ВЧ генератора – 1300 Вт. Предложенные условия обеспечивают ПО в диапазоне $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %.

4. Оценено влияние полиатомных ионов, образованных от основных элементов выбранных ФМ-РЗМ, и элементов растворителя на кажущуюся концентрацию целевых аналитов в методе МС-ИСП. Предложен и обоснован способ устранения спектральных помех от ионов ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$, ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ и ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ с помощью столкновительной ячейки, позволяющий при скорости расхода He 6,5 мл/мин уменьшить кажущуюся концентрацию на порядок и достичь ПО от $1 \cdot 10^{-5}$ масс. % до $7 \cdot 10^{-3}$ масс. % в зависимости от определяемого элемента и анализируемого ФМ-РЗМ.

5. Исследован матричный эффект при АЭС-ИСП анализе выбранных ФМ-РЗМ. Подтверждено подавление интенсивности сигнала определяемых элементов для аксиального режима обзора плазмы – от 2 до 50 отн. %, для радиального режима обзора плазмы – от 1 до 40 отн. % для растворов с концентрацией матричных элементов от 500 до 4000 мг/л.

6. Изучены и обоснованы параметры системы ввода образца и плазмы. Минимальный матричный эффект и максимальные аналитические сигналы для целевых элементов были получены при скорости распылительного потока 0,50 – 0,60 л/мин и мощности высокочастотного генератора – от 1300 до 1400 Вт. Предложенные условия АЭС-ИСП анализа обеспечивают ПО в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %.

7. Разработаны методики определения целевых аналитов в ФМ- РЗМ:
– масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов и исходных веществ для их получения для определения примесей на уровне $n \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ масс. %, стандартное отклонение повторяемости (S_r) находится в диапазоне 1 – 6 отн. %;

– атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов при определении примесных элементов и легирующих добавок на уровне $n \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ масс. % и $n \cdot 10^{-5}$ – 15 масс. %, а также основных элементов на уровне 15 – 95 масс. %, стандартное отклонение повторяемости (S_r) находится в диапазоне 0,5 – 4,5 отн. %;

Предложен подход к их рациональному комбинированному применению в аналитическом контроле функциональных материалов на основе РЗМ: достигнуто расширение номенклатуры и границ определяемых содержаний целевых аналитов при определении примесных, легирующих и основных элементов; обеспечен контроль правильности целевых аналитов в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ масс. %.

Список литературы

1. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2011. Vol. 706. No. 1. P. 66–83. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.027>
2. Makonnen Y., Beauchemin D. Investigation of a measure of robustness in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 2015. Vol. 103–104. P. 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.11.010>
3. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. № 4. С. 335–369.
4. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Хвостиков В.А., Куцева Н.К., Пирогова С.В. Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 5. С. 5–18.
5. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. 2012. Т. 67. № 8. С. 752–762.
6. Tanner S.D., Baranov V.I., Bandura D.R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review // *Spectrochimica Acta Part B*. 2002. Vol. 57. P. 1361–1452. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00069-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00069-1)
7. Leikin A.Yu., Karandashev V.K., Lisovskii S.V., Volkov I.A. The Application of Collision/Reaction Cell for Detection of Impurity Elements in Rare Earth Metals by ICP-MS Analysis // *Inorganic Material*. 2015. Vol. 51. No. 14. P. 1389–1393. <https://doi.org/10.1134/S0020168515140095>
8. Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. С. 15–32. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32>

Основные результаты изложены в следующих опубликованных работах

1. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.** Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов – обзор // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. № 6. С. 10–31. <https://doi.org/10.3103/S1067821221010041>
2. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.** Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов // *Цветные металлы*. 2020. № 11. С. 54–62. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.08>
3. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76. № 12. С. 1077–1088. <https://doi.org/10.31857/S0044450221120069>
4. Petrova K.V., Baranovskaya V.B., Korotkova N.A. Direct inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of waste samarium-

cobalt magnets // *Arabian Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 15. P. 103501. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103501>

5. **Korotkova N.A.**, Baranovskaya V.B., Petrova K.V. Microwave Digestion and ICP-MS Determination of Major and Trace Elements in Waste Sm-Co Magnets // *METALS*. 2022. Vol. 12. No. 8. P. 1308. <https://doi.org/10.3390/met12081308>

6. Петрова К.В., Еськина В.В., Барановская В.Б., Доронина М.С., **Короткова Н.А.**, Архипенко А.А. Обзор способов извлечения и концентрирования примесей в материалах на основе редкоземельных элементов для методов спектрального и масс-спектрального анализа // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 25–44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-25-44>

7. Барановская В.Б., Петрова К.В., Доронина М.С., Кошель Е.С., **Короткова Н.А.**, Архипенко А.А. Комплекс методов оптико-спектрального и масс-спектрального анализа для установления целевой химической чистоты соединений редкоземельных металлов и материалов на их основе // *Аналитика*. 2022. Т. 12. No. 21. С. 268–278. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.4.268.278>

8. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ церий-замещенных феррогранатов иттрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с предварительным разложением в микроволновой системе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023. Т. 89. № 11. С. 24–33. DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-11-24-33>

А также тезисы конференций, указанные в разделе «Апробация результатов».

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.х.н. Барановской В.Б. за неоценимую помощь, всемерную профессиональную и личную поддержку на протяжении всех этапов работы; коллективу ЦКП ФМИ ВМ Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лице к.т.н. Петровой К.В., к.т.н. Дорониной М.С., Архипенко А.А. и ИАСЦ АО Государственного исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности в лице к.х.н. Шукман Е.С., Межевой Л.Ю. за помощь в разработке методик, их аттестации и внедрения в практику, к.х.н. Карандашеву В.К. за методическую поддержку и обсуждение полученных результатов.