

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Архипенко Александра Александровна

**Химический анализ перспективных материалов, содержащих
редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-
эмиссионной спектроскопии**

1.4.2 – Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Барановская В. Б.

Москва 2025

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДАЭА).....	13
1.1.1. Физические основы ДАЭА.....	13
1.1.2. Методические факторы, влияющие на поведение примесей в дуговом разряде и интенсивность аналитического сигнала.....	14
1.1.2.1. Форма и размер электродов.....	14
1.1.2.2. Химические добавки – носители.....	16
1.1.2.3. Режим работы генератора.....	18
1.1.2.4. Величина межэлектродного промежутка.....	21
1.1.2.5. Время экспозиции.....	22
1.1.3. Выбор спектральных линий.....	22
1.1.4. Влияние матрицы на испарение проб и интенсивность аналитического сигнала примесей	23
1.2. Современный этап развития ДАЭА.....	24
1.2.1. Области применения ДАЭА.....	24
1.2.1.1. Metallургия.....	24
1.2.1.2. Биология и органическая химия.....	27
1.2.1.3. Геология.....	29
1.2.1.4. Материаловедение.....	32
1.2.1.5. Энергетика.....	35
1.2.1.6. Иные области.....	37
1.2.2. Аппаратурное обеспечение ДАЭА.....	38
1.3. ДАЭА материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ)....	40
1.3.1. Стандартизованные методики анализа РЗЭ и их оксидов.....	40
1.3.2. Современный ДАЭА материалов на основе РЗЭ.....	41
1.4. Химико-спектральный ДАЭА.....	47
1.5. Заключение к Главе 1 и постановка цели и задач исследования....	50

Глава 2. Общий методический подход, объекты исследования, аппаратура, реактивы и материалы.....	53
2.1. Общий методический подход.....	53
2.2. Аппаратура.....	56
2.3. Реактивы и материалы.....	60
2.4. Первичная характеристика объектов исследования.....	63
Глава 3. Исследование возможностей ДАЭА материалов, содержащих РЗЭ....	68
3.1. Исследование возможностей ДАЭА Lu_2O_3 и CeO_2	68
3.2. Исследование возможностей ДАЭА гидратированных солей РЗЭ....	72
3.3. Исследование возможностей ДАЭА ниобатов РЗЭ.....	72
3.4. Исследование возможностей ДАЭА гидроксиапатитов (ГА) и трикальцийфосфатов (ТКФ), легированных РЗЭ.....	75
3.5. Исследование возможностей ДАЭА отходов магнитных материалов (ММ) на основе SmCo и NdFeB	76
Глава 4. Прямой ДАЭА материалов, содержащих РЗЭ.....	77
4.1. Анализ Lu_2O_3 и CeO_2	77
4.1.1. Выбор условий.....	77
4.1.2. Разработка методики.....	87
4.1.3. Аprobация методики.....	91
4.2. Анализ ниобатов РЗЭ.....	92
4.2.1. Выбор условий.....	92
4.2.2. Разработка методики.....	93
4.2.3. Аprobация методики.....	94
Глава 5. Химико-спектральный ДАЭА материалов, содержащих РЗЭ....	96
5.1. Исследование возможностей сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te и РЗЭ в водных средах.....	96
5.2. Химико-спектральный анализ солей РЗЭ и отходов ММ.....	99
5.2.1. Выбор условий сорбционного концентрирования.....	99
5.2.2. Выбор условий ДАЭА сорбционного концентрата ЭД.....	106

5.2.3. Разработка методики.....	111
5.2.4. Апробация методики.....	112
5.3. Химико-спектральный анализ ГА и ТКФ, легированных РЗЭ.....	113
5.3.1. Выбор условий сорбционного концентрирования.....	113
5.3.2. Выбор условий ДАЭА сорбционного концентрата ДТУК.....	119
5.3.3. Разработка методики.....	123
5.3.4. Апробация методики.....	124
Глава 6. Результаты внедрения разработанных методик в практику работы ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.....	126
Выводы.....	130
Авторские публикации.....	132
Список используемых источников	133
Приложение А. Метрологические характеристики методики определения примесей в Lu_2O_3 и CeO_2	177
Приложение Б. Метрологические характеристики методики определения примесей в ErYbNbO_7	186
Приложение В. Метрологические характеристики методики определения примесей в гидратированных солях РЗЭ и отходах ММ на основе SmCo и NdFeB с предварительным сорбционным извлечением....	189
Приложение Г. Метрологические характеристики методики определения примесей в ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, с предварительным сорбционным извлечением.....	193

Список сокращений

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

ГА – гидроксипатиты

ГСО – государственные стандартные образцы

ГП – графитовый порошок

ДАЭА – дуговой атомно-эмиссионный анализ

ИСП – индуктивно связанная плазма

МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров

ММ – магнитные материалы

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

НРЗЭ – редкоземельные элементы

ОСКО – относительное среднее квадратическое отклонение

ПМ – перспективные материалы

ПО – программное обеспечение

ПОпр – предел определения

ПОбн – предел обнаружения

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЛА-МФП – рентгенофлуоресцентный анализ с применением метода фундаментальных параметров

ТКФ – трикальцийфосфаты

Введение

Перспективные материалы (ПМ), содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), востребованы в различных областях науки и техники. От результатов контроля состава, как исходных веществ, промежуточных соединений, так и конечных продуктов во многом зависит эффективность их дальнейшего применения. Аналитические задачи, связанные с ПМ, разнообразны: определение полного элементного состава (академическая чистота), установление степени чистоты материала по отдельным критериям и определение целевых компонентов.

Наряду с методами, связанными с растворением проб, особое внимание привлекают методы анализа веществ и материалов в твердой фазе. Одним из традиционных и ранее широко распространенных методов спектрального анализа материалов, содержащих РЗЭ, является дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДАЭА). Благодаря модернизации дуговых спектрометров ДАЭА вновь востребован. В современном приборном исполнении этот метод характеризуется экспрессностью, информативностью, высокой чувствительностью (до 10^{-6} масс. %), а также возможностью определения до 60 элементов в широком диапазоне концентраций.

Применение ДАЭА к редкоземельным матрицам в 70–90-е годы прошлого века, как правило, ограничивалось анализом исходных веществ – оксидов и других химических соединений, методики анализа которых были стандартизованы. Для материалов сложного состава, содержащих РЗЭ, с особыми физико-химическими свойствами, этот метод не применялся.

На сегодняшний день задачи панорамной идентификации с высокой чувствительностью (до $n \cdot 10^{-6}$ масс. %) и определения целевых примесей на уровне от $n \cdot 10^{-5}$ масс. % в ПМ, являются актуальными, их решение востребовано электронной, оптической, химической промышленностью, керамическим материаловедением и перерабатывающей индустрией.

Требования к содержанию целевых примесей и основных компонентов отличаются для разных ПМ и исходных веществ для их получения. Так, для оксидов Lu_2O_3 и CeO_2 , используемых в синтезе сцинтилляционных материалов, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, РЗЭ являются целевыми примесями, влияющими на свойства получаемого материала. В солях РЗЭ содержание As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te необходимо контролировать от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %. В ниобатах РЗЭ для средне энтропийной керамики определение РЗЭ также контролируется от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %, их содержание с указанного уровня влияет на термодинамические и теплопроводные свойства, ионную проводимость, люминесценцию. Определение As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te на уровне $n \cdot 10^{-5}$ масс. % в отходах магнитных материалов (ММ) на основе SmCo и NdFeB связано с экологической безопасностью. Легирующие РЗЭ в гидроксипатитах (ГА) и трикальцийфосфатах (ТКФ) обладают функциональной значимостью от $n \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Указанные требования к материалам, в целом, могли быть удовлетворены совокупностью методов атомно-эмиссионного (АЭС-ИСП) и масс-спектрального (МС-ИСП) с индуктивно связанной плазмой анализа, а также отчасти методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Однако при большом числе достоинств методов МС-ИСП и АЭС-ИСП им присуща такая характерная черта, как необходимость перевода пробы в раствор, что само по себе усложняет процесс анализа, а зачастую и привносит дополнительные задачи по получению достоверной спектральной информации. РФЛА, обладая возможностями обзорного анализа объектов, не позволяет достичь необходимой чувствительности, а при отсутствии стандартных образцов состава – достаточной точности. Таким образом, применение ДАЭА для определения целевых примесей в описанных выше объектах перспективно, но не реализовано.

В связи с этим **целью диссертационного исследования** является разработка методического подхода к дуговому атомно-эмиссионному анализу магнитных и биозамещающих материалов, содержащих РЗЭ, а также оксидов,

солей, ниобатов РЗЭ, и комплекса спектральных и химико-спектральных методик на его основе. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать процессы испарения и атомизации примесных элементов в материалах, содержащих РЗЭ, и химических соединениях для их получения.

2. Изучить закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы (параметров дугового разряда, формы электродов и характеристик носителя), разработать способы уменьшения матричного влияния.

3. Предложить и разработать способы сорбционного концентрирования примесей с последующим определением аналитов в сорбционном концентрате без десорбции при выявлении ограничений прямого ДАЭА.

4. Разработать методики спектрального и химико-спектрального анализа магнитных и биозамещающих материалов, содержащих РЗЭ, а также оксидов, солей, ниобатов РЗЭ, оценить метрологические характеристики разработанных методик и внедрить их в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

Научная новизна

1. Установлено влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения примесных элементов в оксидах и солях РЗЭ; ниобатах РЗЭ; гидроксипатитах и трикальцийфосфатах, легированных РЗЭ; отходах магнитных материалов, содержащих Sm и Nd. Показаны возможности прямого ДАЭА Lu_2O_3 , CeO_2 , ErYbNbO_7 и ограничения метода для гидратированных солей РЗЭ (хлориды и нитраты); ГА и ТКФ, легированных РЗЭ; отходов SmCo- и NdFeB-магнитов, обосновано сорбционное концентрирование целевых примесей.

2. Предложены и реализованы способы минимизации матричного влияния и снижения пределов определения примесей (на 1–3 порядка) в Lu_2O_3

и CeO_2 , а также ниобатах РЗЭ посредством модификации состава матрицы пробы.

3. Изучены возможности (степень сорбционного извлечения, перечень извлекаемых элементов) комплексообразующих полиотиоэфирных, гетероцепных и гетероциклических аминотиоэфирных сорбентов в водных средах и растворах сложного состава. Показана эффективность извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te полиаминотиоэфиром на основе этилендиамина (ЭД); извлечения РЗЭ 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусной кислотой (ДТУК).

4. Предложен и разработан подход к определению примесей с предварительным сорбционным концентрированием и ДАЭА непосредственно в сорбционном концентрате для гидратированных солей РЗЭ, отходов ММ (SmCo и NdFeB), ГА и ТКФ, содержащих РЗЭ.

Практическая значимость

1. Разработаны и аттестованы методики прямого спектрального анализа:
– дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в Lu_2O_3 и CeO_2 в диапазоне $1,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– дугового атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm в ниобатах РЗЭ (ErYbNbO_7) в диапазоне $4,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %.

2. Разработан способ группового сорбционного извлечения примесей с использованием аминотиоэфирных гетероцепного и гетероциклического сорбентов, позволяющий извлекать As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te и РЗЭ из растворов сложного состава.

3. Разработаны и аттестованы методики химико-спектрального анализа:
– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в гидратированных солях РЗЭ (хлориды и нитраты) в диапазоне $1,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в отходах магнитных материалов (SmCo и NdFeB) на основе РЗЭ в диапазоне $5,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в гидроксипатитах и трикальцийфосфатах в диапазоне $4,0 \cdot 10^{-6}$ – 3,0 масс. %;

4. Разработанные методики внедрены в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН. Разработан и зарегистрирован патент на изобретение, связанный с извлечением РЗЭ из водных растворов в присутствии фторид-анионов.

Положения, выносимые на защиту

1. Методический подход, основанный на исследовании кинетики испарения, атомизации и возбуждения примесей в дуговом разряде, обоснование выбора условий анализа изучаемых объектов.

2. Способ группового извлечения примесей из материалов, содержащих РЗЭ, с последующим дуговым атомно-эмиссионным определением аналитов в сорбционном концентрате.

3. Методики прямого спектрального анализа Lu_2O_3 и CeO_2 , ниобатов РЗЭ, химико-спектрального анализа гидратированных солей РЗЭ, отходов магнитных материалов на основе РЗЭ, трикальцийфосфатов и гидроксипатитов и их метрологические характеристики.

4. Результаты внедрения разработанных методик для анализа ErYbNbO_7 , ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, солей и оксидов РЗЭ, а также в цикл синтеза $\text{Ce}_{0,9}(\text{Mg},\text{Ni})_{0,1}\text{O}_2$ и очистки Lu_2O_3 и CeO_2 . Применение предложенного методического подхода для анализа феррогранатов иттрия состава $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$.

Степень достоверности

Правильность результатов исследования подтверждена с помощью других аналитических методов (АЭС-ИСП и МС-ИСП), анализа образцов

материалов с известными содержаниями аналитов, анализа модельных смесей и метода введено-найдено.

Апробация работы

Результаты работы доложены на XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 6–9 апреля 2021 г.); XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (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 – 2 октября 2021 г.); Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (г. Москва, 9–10 декабря 2021 г.); XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. (г. Москва, 5–8 апреля 2022 г.); IV Съезде аналитиков России (26–30 сентября 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 (г. Краснодар, 24–30 сентября 2023 г.).

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

Публикации по теме исследования

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Опубликованы 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях, разработан 1 патент.

Личный вклад автора

В основу диссертации легли исследования, выполненные в 2020-2025 г. Автором проведены сбор и обобщение литературных данных, постановка задачи исследования, экспериментальные работы и интерпретация их результатов, подготовка материалов к публикации и представление полученных результатов на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников, приложений. Работа изложена на 196 страницах. Содержит 52 рисунка, 47 таблиц, 4 приложения. Список литературы содержит 307 источников.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДАЭА)

1.1.1. Физические основы ДАЭА

Метод дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) основан на изучении эмиссионного излучения возбужденных атомов вещества. Дуга постоянного тока – это электрический разряд между двумя электродами, чаще всего графитовыми. В углублении нижнего электрода находится проба. Температура электрической дуги колеблется в диапазоне 4000–6500 К, что достаточно для испарения большинства (порядка 70) химических элементов. В промежутке между электродами образуется ионизированное газообразное облако, содержащее пары пробы и продукты испарения электродов, и обеспечивающее прохождение электрического тока. Анализируемая проба переходит в состояние «атомарного пара», в котором происходит ионизация и переход атома в возбужденное состояние. Процесс возбуждения происходит за счёт столкновений нейтральных атомов с обладающими большей кинетической энергией атомами, молекулами или частицами, вследствие чего происходит переход электрона на более высокие энергетические уровни. После возвращения в первоначальное состояние излучается энергия в виде кванта света. Каждый элемент характеризуется определенным набором переходов, дающих уникальные эмиссионные (спектральные) линии на конкретных длинах волн [1].

Для количественного определения элементов необходимо установить зависимость интенсивности регистрируемого излучения от содержания аналита. В общем виде эта зависимость выглядит следующим образом [1]:

$$I_n = N(1-x) \frac{g_n}{g_0} e^{\frac{-E_n}{kT}} A_n h\nu_n, \quad (1)$$

где N – общее число атомов и ионов в возбужденном облаке, x – степень ионизации атомов, g_n и g_0 – статистические веса соответствующих уровней, E_n – энергия возбуждения атома или иона, T – температура разряда, A_n –

вероятность спонтанного излучения атома. Зная зависимость $N = f(C)$ и предполагая, что температура в газовом облаке не изменяется, уравнение можно записать в виде

$$I = aC, \quad (2)$$

где a – величина, постоянная в данных условиях. При использовании спектральных линий, способных к самопоглощению, уравнение принимает вид:

$$I = aC^b, \quad (3)$$

b – коэффициент, учитывающий самопоглощение спектральных линий и зависящий от концентрации элемента в пробе, принимает значение от 0,8 до 1.

1.1.2. Методические факторы, влияющие на поведение примесей в дуговом разряде и интенсивность аналитического сигнала

Для решения конкретной аналитической задачи необходимо выбрать подходящие условия ДАЭА, влияющие на состав облака дуговой плазмы, температуру разряда, термодинамическое равновесие. Как следует из формулы (1), интенсивность аналитического сигнала зависит от количества поступивших в дуговое облако частиц, степени их ионизации и температуры в нем. На эти параметры можно повлиять с помощью разных факторов. Например, управлять поведением примесей в зоне дугового разряда можно посредством добавления спектрального буфера или введением химических добавок. Режим работы генератора, форма графитовых электродов и размеры их кратеров, межэлектродное расстояние влияют на скорость и динамику поступления примесей в дуговое облако.

1.1.2.1. Форма и размер электродов

Скорость испарения пробы зависит от размера и формы электрода. Канал электрода играет роль микроречи, разогревающейся до температуры, необходимой для достаточного испарения соединений определяемых элементов. На рисунке 1 представлены наиболее распространённые формы графитовых электродов.

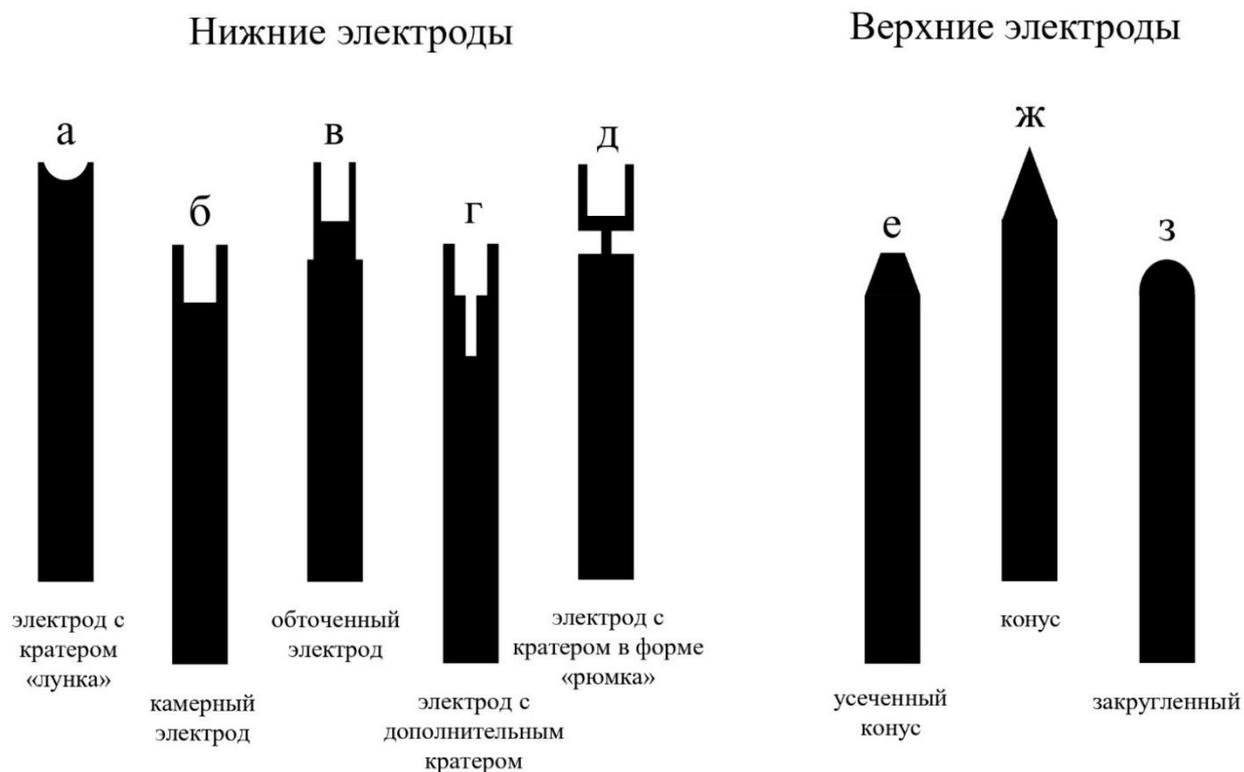


Рисунок 1. Электроды для спектрального анализа

Неглубокий, слегка вогнутый электрод с кратером «лунка» подходит для нанесения растворов и испарения сухого остатка из кратера электрода после кислотного разложения [2, 3] (рисунок 1а).

Достаточно глубокие камерные электроды [4] и электроды с обточенными стенками [5] подходят для испарения легкой органической матрицы (рисунок 1б,в): чем глубже кратер электрода с обточкой и больше его диаметр, тем выше интенсивность аналитического сигнала примесей при испарении из органической матрицы [6]. При использовании камерных электродов с меньшей глубиной кратера снижается время испарения пробы; количество атомов, поступающих в дуговую плазму в единицу времени, увеличивается, повышается интенсивность спектральных линий определяемых элементов [7]. Электроды с широким кратером обеспечивают большее время испарения пробы, состоящей из легких элементов, и меньшую интенсивность спектральных линий из-за медленного разогрева нижней части электрода [8]. Уменьшение диаметра кратера при испарении повышает мощность и

температуру дуги, при этом значительно снижая концентрации элементов в дуговом облаке у нижнего электрода и интенсивности спектральных линий [9]. Электроды с узким кратером разогреваются интенсивно и быстро, из-за чего пробу может выбивать разрядом [8]. Уменьшение толщины стенок кратера электрода способствует возрастанию скорости испарения пробы, сокращению времени полного испарения, ослаблению цианового фона [9].

Использование тонкостенных электродов и электродов с «шейкой» ниже дна углубления (кратер в форме «рюмка») способствует более равномерному испарению матрицы, особенно для тугоплавких соединений (рисунок 1д) [4]. Отвод тепла к пробе в таких кратерах менее интенсивен из-за «шейки», что обеспечивает постепенный нагрев пробы и полное испарение определяемых элементов [8].

Нижний дополнительный кратер ступенчатого электрода (рисунок 1г), служит, как правило, для более равномерного и плавного поступления в разряд дуги дополнительных веществ – например, носителей (см. п. 1.2.2.), или соединений Mg и Zn для расчета температуры и электронной плотности [4, 10].

В литературе встречается подход с подрезанием чашки электрода, что приводит к снижению теплопроводности по электроду, таким образом, проба в кратере нагревается до относительно высокой и равномерно распределенной температуры даже при среднем токе дуги [11].

В качестве верхних, чаще всего, используются электроды в виде конуса (рисунок 1ж) и усеченного конуса (рисунок 1е) с разными углами заточки, а также закругленный (рисунок 1з). В случае электродов с усеченным конусом разряд равномерно распределяется по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения [12].

1.1.2.2. Химические добавки – носители

Для стабилизации температуры разряда, степени ионизации, диффузионных процессов и т.д. в дуге постоянного или переменного тока в пробу вводят специальные химические соединения – «носители» [9]. Носители

бывают «транспортными», химически активными или инертными (химически нейтральными) соединениями [13]. Введение в облако дуги легкоионизируемых элементов приводит к повышению проводимости столба дуги, вызывает уменьшение напряжения между электродами и понижение градиента напряжения в столбе дуги, что ведет к снижению температуры в плазме [7], изменяет электрические и термические параметры плазмы дуги, а также увеличивает эффективное время пребывания возбужденных атомов в зоне разряда, уменьшая скорости диффузии и конвекционного переноса. В совокупности это способствует концентрированию атомов примесей в разряде, что, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности спектральных линий [14]. Носители также вводят в пробу для снижения спектральных помех от циановых линий [15].

Существует три варианта введения носителя в пробу. Первый – равномерное смешивание с пробой. Во втором случае носитель (или самостоятельно, или в смеси с графитовым порошком (ГП)) размещается в нижнем кратере ступенчатого электрода, а проба помещается в верхний кратер. Это обеспечивает постепенное испарение носителя вместе с пробой [16]. При использовании третьего способа на электрод наносят растворенный носитель [17].

В качестве носителей используют: соли щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Mg, Li, Ba, Sr) [4, 7, 9, 13, 17–22], соли Ag [14], Ga₂O₃ [4, 14], PbO и CdO [13, 23], S [14, 20], H₃BO₂ [14], CF₂=CF₂ [14], фториды металлов [24–26]. Добавление соединений Na, K, Mg и LiBO₂ способствует снижению температуры дуги и повышению электронной плотности в дуговом облаке [9, 19]. BaCO₃, Ga₂O₃, H₃BO₃ меняют электрические и термические параметры дуги и увеличивают эффективное время пребывания возбужденных атомов примесей в дуговом облаке, изменяя при этом условия диффузии [14]. AlF₃, ZnF₂, SrF₂ имеют простой спектр, не усложняют проведение анализа, увеличивают интенсивности спектральных линий, сокращают время экспозиции, что способствует снижению предела определения (ПОпр)

примесей, а также улучшению прецизионности результатов [24–26]. Также из фторидов эффективными показали себя BiF_3 [27] и CaF_2 [11]. Соли Na меняют температуру дугового разряда за счет ионизации, SrCO_3 уменьшает диффузионные и конвективные выносы примесей из зоны разряда, увеличивая коэффициент использования пара за счет высокой атомной массы катиона [28]. Эффективным показан прием сочетания двух добавок, например, S + NaCl [20].

При применении химически активных носителей (AgCl , NaCl, S, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, LiF) в процессе нагревания угольного электрода с пробой возможны такие процессы как переход исследуемого вещества в легколетучее соединение и возрастание скорости его поступления в межэлектродный промежуток. Как правило, зависимость между изменениями температуры и электронной концентрации при введении легкоионизированной добавки носит обратно пропорциональный характер: при увеличении концентрации добавки происходит непрерывный рост электронной плотности и снижение температуры [14].

Стоит отметить, что введение носителя не всегда целесообразно: исключается возможность определения элементов, входящих в состав носителя, увеличивается риск внесения загрязнений [29].

1.1.2.3. Режим работы генератора

Тип тока, его полярность и интенсивность имеют прямое влияние на испарение определяемых элементов и получаемую спектральную информацию. Для управления поведением испарения примесей из кратера электрода применяют сложные формы электрического разряда с изменением полярности, частоты импульсов, амплитуды и силы тока в процессе экспозиции [30, 31].

Дуговой разряд между электродами осуществляется в следующих режимах работы генератора: дуга постоянного тока, дуга переменного тока, прерывистая дуга.

В случае постоянного (однополярного) тока в качестве катода выступает один из электродов. Это режим, при котором устанавливается неизменная

полярность тока в аналитическом промежутке. Наиболее распространенным является режим постоянного положительного тока, где в качестве анода выступает нижний электрод с пробой, отчего он сильнее нагревается и это способствует более активному испарению примесей. В режиме постоянного отрицательного тока обратная ситуация – нижний электрод является катодом, он нагревается меньше и медленнее, аналиты испаряются не так активно, вследствие чего интенсивность спектральных линий ниже.

Помимо постоянного тока, возможно использование дуги тока переменной полярности, когда катод и анод меняют свое положение, являясь то нижним, то верхним электродом. В дуге переменного тока определяющим является диффузионный механизм выноса частиц разряда. Роль осевого электрического поля в этом смысле ослаблена вследствие периодического изменения направления поля, диффузионный вынос также несколько замедлен из-за возможного охлаждения плазмы во время пауз тока [4].

При работе генератора в режиме прерывистого тока последний течет с промежутками во времени с заданной скважностью. Скважность – это отношение длительности импульса протекающего тока к длительности периода следования импульсов, выраженная в процентах. Например, скважность 100% соответствует непрерывному типу дугового режима, а скважность 50% соответствует режиму работы дуги в течение половины времени от дугового разряда. Ток с разной скважностью бывает однополярным и переменным.

С ростом силы тока повышается температура дуговой плазмы; электронная концентрация в дуговом облаке; степень ионизации; интенсивность спектральных линий; увеличивается мощность тока, реализованного в единице объема столба дуги, что ведет к увеличению температуры в облаке дуговой плазмы. Связь интенсивности и температуры представлена уравнением [9]:

$$T = \frac{5040(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)}{\lg \left[\frac{gA_1}{gA_2} \right] - \lg \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) - \lg \left(\frac{I_1}{I_2} \right)}, \quad (4)$$

где \overline{E}_1 и \overline{E}_2 – это потенциалы возбуждения элемента на каждой длине волны, gA_1 и gA_2 – вероятности излучательных переходов, λ_1 и λ_2 – длины волн, I_1 и I_2 – значение интенсивностей на этих длинах волн.

Так как пары спектральных линий Zn 307,59/307,21 нм и Zn 307,59/328,23 нм являются хорошо изученными и обладающими достаточно высоким ионизационным потенциалом (9,4 эВ), их применяют для расчета температуры плазмы дуги. Исходя из этого, выражение (4) можно представить в следующем виде:

$$T = \frac{20510}{2,58 - \lg \left(\frac{I_{Zn307,21}}{I_{Zn307,59}} \right)} \quad (5)$$

$$T = \frac{18850}{3,26 - \lg \left(\frac{I_{Zn328,23}}{I_{Zn307,59}} \right)} \quad (6)$$

Стоит отметить, что резкий рост температуры приводит к мгновенному увеличению объема газа, находящегося в зоне нагрева электрода, что сопровождается вытеснением пробы из кратера [18].

Увеличение силы тока и температуры приводит к изменению концентрации электронов в плазме дуги (n_e). Показатель n_e рассчитывают с помощью интенсивностей пар спектральных линий Mg 279,55/285,20 нм и Mg 279,55/277,98 нм, так как они являются наиболее изученными [9]:

$$\lg n_e = - \lg \frac{I_{Mg279,55}}{I_{Mg285,20}} - 7,72 \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \lg T + 15,754 \quad (7)$$

$$\lg n_e = - \lg \frac{I_{Mg279,55}}{I_{Mg277,98}} - 4,91 \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \lg T + 15,184 \quad (8)$$

С ростом силы тока степень ионизации элементов увеличивается, так как она зависит от температуры [32]:

$$\lg \frac{x}{(1-x)} = \lg \frac{I_i}{I_a} - \lg \frac{(g \cdot A \cdot \nu)_i}{(g \cdot A \cdot \nu)_a} - \frac{5040}{T} \cdot (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \quad (9)$$

где x – степень ионизации элемента, I_i – интенсивность ионной линии элемента, I_a – интенсивность атомной линии элемента, g – статистический вес,

A – вероятность оптического перехода, ν – частота спектральной линии элемента, T – температура плазмы, ε_i – энергия возбуждения ионной линии элемента, ε_a – энергия возбуждения атомной линии элемента.

Зависимость T от силы тока не всегда имеет линейный характер. Например, у спектральной линии Ti 405,81 нм в ГП наблюдается увеличение интенсивности до 15 А, там же достигается максимум, а затем спад. Такой вид зависимости объясняется двумя конкурирующими процессами: возбуждение атомов электронным ударом и ионизация. При увеличении силы тока и температуры увеличивается концентрация возбужденных атомов определяемого элемента. При достижении определенной температуры в плазме дуги начинается активная ионизация атомов аналита, что неизбежно приводит к снижению концентрации нейтральных атомов. В итоге достигается такая температура, при которой атомы элемента оказываются наиболее ионизованными. Таким образом, с ростом силы тока (а, следовательно, с увеличением степени ионизации элемента) интенсивности атомных линий снижаются, а интенсивности ионных линий – возрастают [32].

Увеличение силы тока влияет не только на скорость поступления аналитов, но и на рост зоны возбуждения, следовательно, приводит к возрастанию времени пребывания атомов в зоне разряда и увеличению интенсивности спектральных линий [14].

1.1.2.4. Величина межэлектродного промежутка

Расстояние между электродами (межэлектродный промежуток) варьируется для установления наиболее стабильного испарения пробы. Увеличение расстояния между электродами приводит к повышению напряжения между ними, увеличением объема облака разряда, уменьшению температуры дуги и электронной концентрации, снижению интенсивности спектральных линий [4, 7, 9].

1.1.2.5. Время экспозиции

Учитывая многообразие аналитических задач, ДАЭА может быть направлен на определение большого числа элементов с разными потенциалами ионизации, зачастую отличающимися от основы. Обычно, регистрация интенсивности аналитического сигнала в методиках ДАЭА производится интегральным способом, то есть за все время возбуждения спектра при одном режиме работы генератора.

Изучение кривых испарения позволяет установить индивидуальное время выгорания элемента и общее время экспозиции до полного испарения всех примесей без набора дополнительного фонового сигнала. Такой приём позволяет в разы снизить ПОпр примесей [4].

Фракционное поступление элементов в плазму дуги зависит от температуры плавления примесей. При сильно различающихся значениях температуры плавления основы и примесей их фракционное поступление в плазму проявляется сильнее всего. Так как для плавления и испарения тугоплавкой основы необходимы условия, требующие больших энергозатрат (высокие силы тока, большое время экспозиции), то легкоплавкие элементы будут довольно быстро покидать область дуговой плазмы.

Современный уровень развития программного обеспечения (ПО) приборов для ДАЭА способствует управлению режимом определения разных элементов в индивидуальный период экспозиции, в зависимости от их температур плавления и кипения [33].

1.1.3. Выбор спектральных линий

Выбор спектральных линий определяемых элементов ограничивается составом пробы, характеристиками используемых спектрометров и детекторов. При определении малых содержаний элементов спектральные линии обычно выбирают из числа наиболее интенсивных (чувствительных), с наименьшими значениями потенциала возбуждения. Для выбора спектральных линий

используют атлас и оценку соотношения сигнал/шум. Возможно использование ручного и автоматического режимов установления максимума спектральной линии, а также фона вблизи неё [4]. В современном ПО заложены функции, позволяющие вычитать спектральные помехи и наложения близкорасположенных друг к другу спектральных линий [34].

1.1.4. Влияние матрицы на испарение проб и интенсивность аналитического сигнала примесей

Присутствие матричных элементов в пробе зачастую осложняет определение целевых примесей. В первую очередь выделяют спектральные помехи. Также возможно непосредственное влияние матричных компонентов на испарение целевых элементов и изменение физико-химических процессов в плазме дуги (матричный эффект). Установлено, что увеличение количества матричного элемента в пробе ведет к смещению градуировочных зависимостей [35]. Одним из наиболее распространенных приемов борьбы с матричным эффектом является разбавление пробы спектральным буфером – в большинстве случаев ГП. Например, у трудно ионизируемых элементов наибольшая интенсивность достигает максимума при использовании буферов с наибольшим содержанием ГП (90 масс. % в смеси). Для элементов с наименьшим значением потенциала ионизации подходит другой буфер на основе – Na_2CO_3 [36]. Также в качестве спектрального буфера используют BiF_3 [37] и NaVO_2 [38].

Чем выше потенциал ионизации матричного компонента, тем выше температура плазмы дуги при анализе. Например, потенциал ионизации ГП выше потенциала ионизации SiO_2 и CaO , поэтому большая температура дуговой плазмы будет достигнута в случае ГП. При сравнении ГП, SiO_2 и CaO следует отметить, что в случае применения ГП интенсивности атомных линий некоторых элементов с ростом температуры достигают максимума и спадают до нуля, в то время как интенсивности их ионных линий возрастают. В случае

оксидов Ca и Si этого не наблюдается, так как не достигается температура, при которой происходит ионизация атомов аналитов в облаке дуговой плазмы [32].

1.2. Современный этап развития ДАЭА

1.2.1. Области применения ДАЭА

Опыт применения ДАЭА насчитывает больше ста лет. Метод особенно активно развивался во второй половине прошлого века, методики на его основе были стандартизованы в 1960–1990-х годах. Актуальность и распространённость метода снизилась в конце XX века с появлением аналитических методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП), которые позволили унифицировать способ построения градуировочной зависимости независимо от матрицы анализируемых проб, используя одно- и многоэлементные растворы сравнения.

Однако, метод не был забыт, и в настоящее время (за последние 25 лет) ДАЭА используется для определения примесей в следующих объектах: стали, сплавы, образцы металлургического производства, цветные и драгоценные металлы [19, 20, 39–78]; биологические и природные пробы [2, 3, 5, 6, 18, 79–110, 112]; геологические ресурсы (горные породы, глины, руды, почвы и другие) [10, 15, 21, 115–123]; ПМ и высокочистые вещества [11, 13, 23, 27–29, 65, 129–157]; топливо, в том числе ядерное, и его элементы: нефтепродукты, угли [8, 22, 37, 158–168]; другие области применения [169–174].

1.2.1.1. Металлургия

Исторически, одним из основных направлений ДАЭА является металлургия [39]. Обобщенная информация о применении метода в этой области в 2001–2021 годах приведена в таблице 1.

Таблица 1. Применение ДАЭА в металлургии

Объект	Аналиты	Год публикации	Ссылка
Объекты черной металлургии	Ag, As, Al, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Li, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, S, Sb, Si, Sn, Pb, Ti, V, W, Zn, Zr	2005	[40-42]
		2007	[42]
		2013	[20]
		2014	[39]
		2016	[19, 44]
		2021	[45]
Объекты металлургии цветных металлов	Ag, Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pd, S, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr	2001	[46]
		2002	[47]
		2003	[48, 49]
		2004	[50]
		2005	[51, 52]
		2011	[53-55]
		2012	[56-59]
		2013	[60-62]
		2014	[63]
		2018	[64]
Объекты металлургии благородных металлов	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Ni, Os, P, Pb, Pd, Re, Pt, Rh, Ru, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W, Zn, Zr	2003	[65-67]
		2004	[68-71]
		2005	[72]
		2013	[73-75]
		2018	[76]
		2019	[77]
		2021	[78]

Основным направлением применения ДАЭА в металлургии является входной контроль на предприятиях [44]. Главная сложность при проведении спектрального анализа – необходимость использования образцов сравнения, идентичных матрице анализируемой пробы. Для градуирования и внутреннего оперативного контроля качества результатов анализа используют государственные стандартные образцы (ГСО) [44, 45, 47, 49, 52, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 74, 75]; рабочие пробы, аттестованные химическими методами анализа [42, 72]; искусственные смеси, например, из оксидов элементов основы [19] или чистых металлов [69]. Возможен вариант использования градуировочных образцов, приготовленных путем сплавления примесей с основой и дальнейшим переведением слитков в стружку [69].

Для получения подробной спектральной информации изучают термохимические реакции в электродах и дуговой плазме (например, восстановление, карбидизация, окисление, сульфидизация, галогенирование и т.д.) [20, 71], а для устранения матричных помех используют способ

разбавления пробы буферными соединениями [20, 50, 63]; введение инертных или химически активных добавок [20]; режим работы генератора и силы тока [20, 48, 50, 55, 56, 58, 61, 62, 69, 76] (в том числе дробную экспозицию [55, 58]); варьирование формы, размеров и полярности электродов [20, 42, 55, 62], а также величины межэлектродного промежутка [20].

Пробоподготовка в ДАЭА является ключевой для точного определения примесей – образцы всех проб и градуировочных образцов должны быть подготовлены одинаково: например, измельчение до частиц близкого размера [53]. Возможно прессование стружки или опилок в таблетку, помещаемую непосредственно в кратер графитового электрода [47]. Часто пробу металла перед анализом сплавляют в глобулу в кратере электрода [65]. Иногда при анализе металла его переводят в оксидную форму растворением в неорганических кислотах и термической обработкой [51].

Для решения задачи определения высоких содержаний элементов выбирают слабую спектральную линию аналита. Например, при определении хрома на уровне 60–65 масс. %, использована линия Cr 320,13 нм [42]. Также пробу разбавляют чистой матрицей или СО состава основного компонента с наименьшим содержанием примесей [76, 78].

Оценка метрологических характеристик разработанных методик важна для контроля качества материалов. Одним из таких параметров является суммарная неопределенность (погрешность), которая в ДАЭА, в основном, зависит от чистоты ГП, электродов, вводимых реагентов. Для снижения погрешности вводят коэффициенты для учета спектральных помех от мешающих элементов и вычитают спектр холостой пробы [59].

Стоит отметить, что большая часть работ опубликована в 2000-х и в начале 2010-х гг. Спад публикационной активности по этой теме, вероятно, связан с тем, что в последнее время разработка новых методик анализа металлов и сплавов осуществляется в контуре предприятий, и большая их часть уже внедрена в производство. Также применение ДАЭА в металлургии потеснили методы с растворением пробы (АЭС-ИСП и МС-ИСП). Однако наличие

публикаций по применению ДАЭА в металлургической отрасли свидетельствует о востребованности применения этого метода и разработке новых методик анализа. Необходимыми условиями эффективного применения ДАЭА являются наличие СО советуемого состава и современное приборное обеспечение, более подробно рассмотренное в разделе 2.2.

1.2.1.2. Биология и органическая химия

Биологические материалы являются важными объектами исследования, анализ которых дает информацию о загрязнении окружающей среды [79-81], позволяет оценить состояние здоровья человека [82, 83], эффективность выбранной терапии и приема фармацевтических препаратов [84]. Ключевой особенностью применения ДАЭА для этих объектов является скрининг, с помощью которого можно получить панорамную информацию о качественном составе проб животного и растительного происхождения с высокой чувствительностью в широком диапазоне определяемых содержаний [85]. Обобщённая информация о применении ДАЭА для анализа биологических проб представлена в таблице 2.

Таблица 2. Применение ДАЭА для анализа биологических проб и органических соединений

Объект	Аналиты	Год публикации	Ссылка
Животные и их органы	Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, P, Pb, Ti, V, W, Zr, Zn	2011	[86]
		2015	[87]
		2016	[6]
		2018	[88]
		2019	[85]
		2020	[2]
		2021	[89]
Растения и их производные (продукты питания, сырьё, лекарственные экстракты)	Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr	2014	[90]
		2015	[87]
		2016	[6]
		2017	[5]
		2018	[88]
		2019	[85, 91, 92]
		2021	[93]
2022	[94]		

Окончание таблицы 2

Объект	Аналиты	Год публикации	Ссылка
Биологические и вязкие органические жидкости	Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Co, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sc, Se, Te, Ti, Tl, U, V, Y, Zn	2004	[95]
		2015	[96]
		2017	[3, 97]
		2019	[98]
		2020	[99]
		2021	[93]
Волосы, ногти, шерсть	Ag, Al, As, Ba, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr	2003	[82]
		2007	[100, 101]
		2016	[102]
		2016	[103]
		2017	[83, 104]
		2018	[88, 105-107]
		2019	[79, 85, 108]
2020	[109, 110]		
Грибы	Ni, Pb, Cr, Mn, Fe, Cu, V, Ti, Cd, Sr	2004	[80]
Диметиламинборан	Pb, Cr, Co, Ni, Sn, Cu, V, Cd, Fe, Tl, Bi	2004	[18]

Матрица биологических объектов содержит много органических соединений в своем составе. К тому же это объекты переменного состава, к ним сложно подобрать образцы сравнения, зачастую их просто не существует. Поэтому для снижения матричного влияния, в большинстве случаев используют растворение [2, 82, 83, 100, 101, 103, 105, 109, 110] или озоление [6, 85, 95, 94, 97, 102, 104, 106-108] пробы. Стадия пробоподготовки должна отвечать таким требованиям как экспрессность, минимальное влияние человеческого фактора, отсутствие потерь и загрязнений проб, воспроизводимость процедуры, безопасность [111]. Установлено, что зольные остатки флоры и фауны в основном состоят из карбонатов и сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов. Чаще всего в состав зольных остатков тканей животных входят минеральные соли Ca, а в состав золы растений – K, также в небольшом количестве могут присутствовать фосфаты [85, 107]. Удобным способом минерализации является растворение пробы концентрированной кислотой непосредственно на торце электрода, при этом не будет происходить потерь аналитов в результате адсорбции [2, 3]. Также применяют высушивание проб, например, растений [5, 91] и концентрирование примесей на графитовом коллекторе [18].

Раствор после пробоподготовки наносят на электрод. Чтобы избежать впитывания вглубь электрода, на его поверхность наносят органическое соединение, которое создаст защитную пленку, например, полистирол [2, 93, 103, 105].

Для построения градуировочных зависимостей при анализе биологических объектов используют добавление к стандартным образцам на графитовой основе водно-спиртовых растворов соответствующих солей, преобладающих в зольных остатках [92, 94]. При этом содержание добавляемой соли должно строго соответствовать ее содержанию в золе [85, 89]. При полном разложении пробы для построения градуировочных зависимостей используют стандартные растворы [35, 96, 103], добавляя элементы матрицы [103].

Для снижения матричных влияний полученную золу разбавляют ГП, например в 100 раз [6, 85, 87, 88, 90], 10 раз [94] или 1:1 [91, 97, 95]; используют высокое значение силы тока (20 А) [93, 98]; вводят носители: NaCl [2, 82, 93, 95, 96, 99, 102, 104, 105], Li₂CO₃ [18], BiF₃ [80]; варьируют межэлектродное расстояние [5]; выбирают электроды [5]. Увеличение силы тока приводит к увеличению эффективности атомизации и уменьшению времени поступления элементов в плазму, что позволяет уменьшить время регистрации спектра [112], а также снизить ПОпр [96]. Оптимальным является межэлектродное расстояние 3,5 мм [5].

Подавляющее количество публикаций, рассматривающих проблемы ДАЭА биологических проб и природных объектов, опубликованы в последнее десятилетие. Вероятно, это связано с развитием аппаратных возможностей метода, а также с возрастающим интересом к анализу биологических объектов различными аналитическими методами [113].

1.2.1.3. Геология

Особенности анализа геологических ресурсов связаны с широким разнообразием химического и минерального состава исследуемых природных образцов, необходимостью определения элементов в диапазонах от кларковых

до рудных содержаний, желательного одновременно, при условии экспрессного получения достоверного и экономически приемлемого по стоимости результата [126]. Геологические пробы тяжело подвергаются растворению, их состав отличается от месторождения к месторождению, сам материал гетерогенный и неоднородный. ДАЭА для геохимических целей применен еще В.И. Вернадским в 1909 году [114]. Существует несколько подходов к дуговому спектральному анализу геологических проб: испарение из кратера электрода [10, 21, 115-123], метод просыпки-вдувания [118, 122, 124-127], двухструйный плазматрон [114], сочетание искрового и дугового возбуждения [115]. Обобщенная информация о применении ДАЭА для анализа геологических проб представлена в таблице 3.

Таблица 3. Применение ДАЭА для анализа геологических объектов

Объект	Аналиты	Год публикации	Ссылка
Горные породы	Ag, Au, As, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hg, La, Li, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Rb, P, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	2009	[115]
		2011	[10]
		2013	[116]
		2017	[15, 117]
		2019	[17]
		2021	[118]
Каолиновые глины	Ca, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ti, V, Y, Zn, Zr, La	2020	[119]
Донные отложения	Ni, Co, V, Sc, Sr, Zr, Cu, Pb, Zn и др	2013	[21]
Руды и продукты их обогащения	Au, Pt, Pd, Ga, Ge, In, As, Sn, Sb, Tl, Hg, Ta, Nb, Zr, Be, Ti, Mo, Ni, Co, V, Bi, W	2016	[120]
		2013	[116]
Почвы	Au, Pt, Pd, Hg, F, Cd	2013	[116, 121]
		2018	[122]
		2019	[123]

В качестве градуировочных используют стандартные образцы [10], а также смеси оксидов металлов, имитирующие состав пород [118, 119].

Для снижения влияния сложного матричного состава геологических проб используют NaCl в качестве носителя. Он снижает температуру плазмы дуги [10, 119, 117], препятствует образованию циановых полос [10]. Добавки BaCO₃ позволяют получить интенсивный и сжатый по времени аналитический сигнал определяемых элементов [21]. BaCl₂ способствует увеличению электронной плотности в дуговом облаке и повышению интенсивности спектральных линий [17].

Для стабильного испарения проб геологических объектов используют камерные электроды с кратерами глубиной 4 мм [10, 17, 119], либо электроды с более глубоким кратером [116]. Также используют ступенчатый электрод при разной кинетике испарения элементов пробы и носителя [10]. Геологические материалы также разбавляют ГП для нивелирования состава, постоянства условий анализа, снижения или устранения влияния матричных элементов на результаты определений [21], в соотношении 1:1 [10], или разбавлении в 100 раз [17]. Установлено, что при смене силы тока с 3 А до 18 А выгорание элементов происходит более стабильно [115, 122]. Также применяют дробную экспозицию [117].

При недостаточном спектральном разрешении используемого оборудования применяют прием деления на части спектра непрерывно горящей дуги при последовательном увеличении силы тока (токо-временная развертка спектра). Этот прием позволяет уменьшить время полного испарения пробы и снизить пределы обнаружения (ПОбн) легколетучих и тугоплавких элементов [127].

При чрезмерно насыщенном линиями спектре применяют модели n -мерных градуировок, процедуры расчета аналитических параметров спектральных линий макро- и микроэлементов, отвечающих за учет матричных влияний и спектральных помех [126, 127], вводят коэффициенты, учитывающие мешающее влияние спектральных помех на линии определяемых элементов [118].

Снижению ПОпр и повышению точности анализа способствует интегрально-сцинтилляционный метод регистрации спектров. Он заключается в разделении исследуемой навески пробы на большое число микронавесок, аналитические сигналы которых в процессе расчета результатов анализа сортируются по соотношению сигнал/шум и времени появления сигналов, исследуемых и мешающих анализу элементов [116].

Для более равномерного и полноценного проведения обжига тугоплавких природных соединений предложено сочетание искры и дуги. Постоянный ток и

искра уменьшают время обжига, что повышает экспрессность метода. При сокращении времени обжига уменьшается действие мешающих элементов и, соответственно, повышается качество получаемых спектров. Горение пробы происходит в межэлектродном пространстве, а не в кратере электрода, что приводит к равномерному испарению анализируемой пробы и отсутствию выбросов [115].

Помимо определения металлических примесей, с помощью ДАЭА определяют легкие элементы, например, F, используя молекулярную полосу CaF. Для этого пробу смешивают со смесью ГП, CaO и NaCl [121].

Исходя из информации, представленной в таблице 3, в 2000-х годах разработка новых подходов ДАЭА геологических проб практически прекратилась, но с 2010-ых годов активизировалось, что связано с внедрением нового оборудования и поиска альтернативных АЭС-ИСП и МС-ИСП решений.

1.2.1.4. Материаловедение

ПМ в современном мире играют важную роль для технологического и научного прогресса. Их уникальные физические свойства, в первую очередь, зависят от химического состава. Даже малое количество нежелательных элементов может привести к нарушению функциональных свойств материала. Отсутствие необходимости растворения проб делает ДАЭА перспективным для анализа керамических [129] и других материалов, которые, зачастую, сложно перевести в раствор. ДАЭА применяется не только для количественного определения, но и для качественного подтверждения присутствия целевых элементов [128]. Обобщённая информация по ДАЭА таких материалов представлена в таблице 4.

Таблица 4. Применение ДАЭА для ПМ и высокочистых веществ

Объект	Аналиты	Год публикации	Ссылка
Керамические материалы и стекла	Al, Ba, B, Be, Fe, Y, Ca, Co, Cu, Si, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, V, Cr, Ti, Zn,	2011	[13]
		2012	[27, 128]
		2013	[129, 130]
		2014	[28]
		2016	[131]
		2006	[23]

Окончание таблицы 4

Объект	Аналиты	Год публикации	Ссылка
Конструкционные и огнеупорные материалы	Al, Ca, Cr, Cu, Hf, Fe, Mg, Mn, Si, Ti, W, Zr	2002	[132]
		2007	[11]
		2019	[133]
Высококачественные вещества, в том числе как исходные соединения для функциональных материалов	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pt, Sb, Sc, Si, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Ti, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	2002	[134]
		2003	[65, 135]
		2007	[136–138]
		2008	[139]
		2009	[140–144]
		2010	[145]
		2011	[146]
		2012	[147]
		2013	[35]
		2014	[148]
		2019	[149, 150]
Объекты кремниевого производства (полупроводниковые и другие материалы)	Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pt, Sb, Sn, Ti, V, Zn, Zr	2001	[152, 153]
		2009	[29]
		2011	[154]
		2012	[155, 156]
		2017	[157]

Керамические тугоплавкие материалы являются довольно сложным объектом для исследования методом ДАЭА. Их анализ затруднен преобладающим содержанием в них тугоплавких макрокомпонентов (например, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2), присутствием регламентируемых и случайных примесей, что приводит к явлениям фракционного испарения и неравномерного парообразования [27, 28]. Довольно сложной задачей является выбор спектральных линий из-за богатого эмиссионного спектра ПМ [133]. Для того, чтобы снизить влияние матрицы, применяют разбавление образцов ГП [13, 28, 130, 132] и введение носителей. Оптимальными себя показали NaCl [13, 28], CdO [13, 23], PbO [13], SrCO₃ [129], Cu и CuO [27, 132], S и Ga₂O₃ [138], ZnF₂ [151]. Что касается количества вводимого носителя, то в случае существенного матричного влияния необходимо, чтобы его содержание было преобладающим (не менее 5 масс. % по катиону) [149].

Важно отметить, что присутствие элемента матрицы в разных формах соединения в образце влияет на результаты определения. Наличие структурно-фазовых модификаций в керамических материалах создает дополнительные трудности при прямом спектральном анализе, так как форма нахождения

основного матричного элемента может быть различна на всех технологических стадиях получения материала. Это приводит к нестабильности интенсивностей аналитических сигналов [153]. Присутствие примесного элемента в разных кристаллических фазах также влияет на воспроизводимость и точность результатов – неравномерность поступления атомов в зону разряда сильно влияет на формирование аналитических сигналов определяемых элементов. Данный процесс корректируется носителями, например, CdO и PbO [23].

В случае таких сложных объектов для ДАЭА, как керамика, целесообразно проводить предварительные расчеты перед проведением анализа. Например, термодинамическое моделирование для изучения высокотемпературных процессов, протекающих при формировании аналитического сигнала, и выборе носителя [13, 23, 132]. Довольно перспективным направлением являются расчеты параметров плазмы и сопоставление с результатами, полученными разными способами [81]. Также используют многомерные градуировки, например, для определения Р и В в продуктах кремниевого производства [152, 154]. Влияние формы присутствия матрицы и примесей учитывают математическими способами обработки информации [130].

В некоторых случаях матрицу от примесей отделяют с помощью метода фракционной дистилляции при испарении пробы [148], либо концентрируют аналиты непосредственно в кратере графитового электрода [146].

Особенно остро стоит проблема отсутствия стандартных образцов для ДАЭА ПМ. Для оценки возможностей и выбора условий анализа ПМ исследования проводят на модельных смесях с последующей проверкой на реальных образцах [13, 27, 149]. Для построения градуировочных зависимостей в таком случае используют стандартные образцы ГП [13, 27, 130].

ДАЭА является перспективным методом анализа для одного из самых химически устойчивых к растворению материалов – V_4C . Для достижения низких пределов обнаружения использовано подрезание электрода, описанное в пункте 1.2.1.1. и выбран BaF_2 в качестве носителя [11].

Анализ высокочистых веществ методом ДАЭА позволяет достичь низких ПОбн и ПОпр определяемых элементов. Но в ряде случаев чувствительности прямого метода не хватает, тогда прибегают к методам химического преобразования. Например, к отгонке матрицы [29, 134–136, 141, 145, 149–152, 156]. Для исследования поведения примесей в процессе концентрирования используют физико-химическое моделирование [139, 142, 145].

В качестве пробоподготовки возможно растворение проб в минеральных кислотах с выдерживанием в термостате [140] или прокаливанием в муфельной печи [137].

Таким образом, стоит отметить, что ДАЭА занял уверенную позицию в ряду аналитических методов, используемых для характеристики ПМ, и, видимо, следует ожидать роста активности его применения и публикаций с его использованием. Появление новых материалов требует разработки новых подходов к ДАЭА.

1.2.1.5. Энергетика

Обобщенная информация, касающаяся ДАЭА топлива и его элементов, нефтепродуктов, углей, представлена в таблице 5.

Таблица 5. Применение ДАЭА для материалов, относящихся к топливу, энергетике, угольным материалам

Объект	Аналиты	Год публикации	Ссылка
Ядерное топливо, его элементы и отходы	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Ce, Cs, Cr, Cu, Gd, Ga, Dy, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Ru, Pd, Pr, Pb, Rh, Ru, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tc, Ti, V, W, Y, Zn, Zr	2014	[22]
		2015	[158]
		2016	[159]
		2018	[37]
		2021	[160, 161]
		2022	[8]
Дизели и дизельные масла	Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al, Cr	2004	[162]
		2012	[163]
Угольные материалы	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Er, Eu, F, Fe, Dy, Ga, Gd, Ge, In, Ir, Hf, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Re, Ru, S, Sb, Sc, Si, Sm, Sn, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	2017	[164]
		2021	[165, 166]
		2022	[167]
		2023	[168]

В настоящее время актуальной является задача повторного использования отходов ядерной энергетики. Наиболее популярной продукцией

ядерной индустрии является UO_2 [161] и МОКС-топливо – смесь UO_2 и PuO_2 [37]. Для обеспечения их технологических характеристик необходим контроль чистоты фторидной смеси LiF , BeF_2 , UF_4 , ThF_4 , являющейся расплавом ядерного топлива в теплоносителе [8, 160].

В качестве носителей для данных объектов используют $NaCl$ и $BaCl_2$, а также добавляют Co_3O_4 и In_2O_3 , являющиеся внутренними стандартами [22,161]. При анализе фторидной смеси дополнительные реагенты не требуются – Li выполняет функции спектрального буфера, а в качестве носителя выступает F в составе пробы [8, 160]. Для снижения матричного эффекта выступает спектральный буфер – GP [8] и BiF_3 [37].

При анализе таких сложных материалов необходимо подробно анализировать полученную спектральную информацию, подтверждая форму соединений методом рентгенофазового анализа. Оптимальные условия анализа выбирают с помощью полного факторного эксперимента [8, 160].

Облучённое ядерное топливо связано с такими трудностями, как высокая дозовая нагрузка на человека и влияние основы на получаемую спектральную информацию, поэтому предложен способ выделения примесных элементов путем карбонатного осаждения с неорганическими осадителями [159], а также разбавление GP [158].

Благодаря элементному мониторингу тепловозных дизелей можно сделать вывод о состоянии железнодорожных систем. Например, наличие Si является признаком неисправности воздушного тракта или нарушения герметичности между контурами охлаждения и буксовой смазки тепловозов и электропоездов [163], а по содержанию металлических примесей в дизельном масле можно определить степень износа цилиндрово-поршневой группы дизеля [162]. Для анализа этих объектов используется вращающийся электрод [162].

Группой объектов, для которых ДАЭА успешно применим, являются угольные материалы. Например, частицы угольной пыли из рабочей зоны угольных шахт, состав которой влияет на здоровье рабочих. Образцы угольной пыли отбирают из фильтров тонкой очистки дегазационной установки. В

качестве носителя используют NaCl [166]. Важной задачей является анализ чистого графита и графита ядерной чистоты – в нем актуально определять неметаллические примеси, такие как S [165], Cl [167], F [168]. Осуществляется это в ближайшем инфракрасном диапазоне в атмосфере Ar, так как регистрация спектральных линий данных элементов осложнена влиянием молекулярного спектра полосы CN [165, 167, 168]. Немаловажным является совершенствование методик спектрального анализа графитового коллектора микропримесей, который используют для концентрирования микропримесей в том числе в ядерном горючем и материалах высокой чистоты [164].

Изучение публикаций в части ДАЭА материалов энергетики показало перспективность применения твердофазного метода с предварительным исследованием образцов рентгенофазовым анализом, использованием носителей, спектральных буферов, факторного эксперимента, концентрирования аналитов. ДАЭА угольных материалов постоянно развивается, происходит борьба с мешающими влияниями, появляется возможность определения неметаллических примесей.

1.2.1.6. Иные области

ДАЭА является перспективным для применения в судебной экспертизе: исследование фрагментов стекол и микрочастиц красочных материалов и покрытий, изъятых с одежды потерпевших при ДТП; определение макро- и микроэлементного состава минеральной основы наркотиков; использование безэталонной идентификации и анализа сплавов; обнаружения ядов в организме человека и частиц металлов на кожных покровах; выявление следов выстрела [169 – 172].

Одной из областей применения ДАЭА является анализ археологических находок. Например, металлических предметов, состоящих из чистых металлов и бронз. В качестве пробоподготовки пробу переводят в раствор и выпаривают на графитовом коллекторе. Градуировочные зависимости строят на основе ГП

с известным содержанием примесных элементов. В качестве носителя используют NaCl [173].

Для анализа резиново-технических изделий разработан подход, благодаря которому идентифицируют марку изделия по входящим в её состав неорганическим компонентам. Для этого образцы подвергают озолению в муфельной печи [174].

1.2.2. Аппаратурное обеспечение ДАЭА

Как правило, атомно-эмиссионные комплексы для проведения ДАЭА включают в себя спектроаналитический штатив для размещения проб (электродов с объектом исследования), источник тока, спектрометр, выполняющий функцию регистрации спектров. Для защиты от перепадов температуры, света и пыли спектрометры комплектуются тепло и пылезащитным корпусом. Внутри такого корпуса с помощью пылеулавливателя и бесшумного вентилятора создаётся повышенное давление и осуществляется вентиляция внутреннего рабочего пространства [175].

Современные спектрометры, как правило, создаются по схеме Пашена-Рунге на основе неклассической вогнутой дифракционной решётки и фотоприемника [175,176]. Существенной частью установки являются фотоприемники – устройства, преобразующие информацию из электромагнитной волны в электрический сигнал (разложение спектра оптического излучения) и производящие регистрацию интенсивности спектральных линий. В качестве фотоприёмников используют: фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, электронно-оптические преобразователи и многоэлементные твердотельные детекторы излучения (диодные матрицы и приборы с зарядовой связью) [1, 177].

Успех развития ДАЭА связан с разработкой новых твердотельных детекторов излучения – фотодиодных линеек. Примером такого детектора является МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров, созданный на основе двух линеек фотодетекторов [175, 178]. Анализаторы

разработаны по схеме с параллельным считыванием и оцифровкой выходных сигналов линеек в сборке [175]. Использование твердотельных детекторов излучения произвело революцию в спектральном анализе. Улучшились характеристики приборов: расширился спектральный диапазон, увеличилась разрешающая способность, снизился уровень фона. Улучшение характеристик достигается, благодаря более широкому диапазону спектральной чувствительности твердотельных диодных детекторов в сравнении с фотопластинками и фотоэлектронными умножителями, которые использовались в более ранних приборах; возможности расположения линеек фотодиодов по криволинейной поверхности; компактности применяемых сборок и другим факторам [179]. Важным достоинством фотодиодной регистрации является возможность автоматического учета уровня светового потока фона под спектральной линией, т. е. реализуется возможность измерения ее «чистой» интенсивности. Следует отметить, что применение в качестве аналитического сигнала логарифма «чистой» интегральной (по всему контуру спектральной линии) интенсивности, которая прямо пропорциональна величине светового потока спектральной линии, невозможно при использовании прочих детектирующих систем.

Источником энергии в спектральных комплексах являются генераторы тока. Современные генераторы поддерживают стабильный разряд и имеют возможность использования разных режимов. Встроенный микроконтроллер обеспечивает простое управление работой генератора и позволяет исследователю задавать оптимальные режимы возбуждения спектра, в том числе с изменением полярности, длительности импульсов и силы тока непосредственно в ходе одной экспозиции [179, 180].

Угольные электроды размещаются в держателях спектроаналитического штатива. Благодаря данному штативу поддерживается постоянство условий испарения аналитов и межэлектродное расстояние, которое непосредственно влияет на поступление возбужденных атомов в плазму [181]. Длительные

экспозиции не требуют участия оператора в коррекции межэлектродного промежутка [179].

Использование современного ПО дает много возможностей для обработки получаемой спектральной информации: контроль межэлектродного расстояния, регистрация кривых выгорания, фиксация межэлементных наложений, учёт сигнала фона, построение градуировочных зависимостей, расчет метрологических характеристик и другое. Использование таких ПО позволяет автоматизировать трудоемкие вычисления, применять различные варианты обработки и расчета результатов, выполнять коррекцию спектральных наложений, учесть фракционное поступление пробы в плазму. [182].

Значительные усилия исследователей и разработчиков приборов направлены на улучшение характеристик метода с точки зрения чувствительности, отношения сигнал/шум, динамического диапазона и т. д [183,184]. Работа над совершенствованием оборудования не прекращается по сей день [185].

1.3. ДАЭА материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ)

1.3.1. Стандартизованные методики анализа РЗЭ и их оксидов

Стандартизация методов анализа РЗЭ и соединений на их основе относится к 70-90-м годам прошлого века. Методики ДАЭА РЗЭ и их оксидов сгруппированы в комплексе стандартов ГОСТ 23862.0-79 - ГОСТ 23862.12-79 «Редкоземельные металлы и их оксиды» [186]. В соответствии с этими документами, определение прямым методом ДАЭА редкоземельных элементов в РЗЭ возможно в диапазонах $n \cdot 10^{-4}$ –1,0 масс. %, нередкоземельных (НРЗЭ) $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-2}$ масс. %. В качестве метрологической характеристики в методиках представлено допустимое расхождение. Расхождение между полученными результатами (отношение большего к меньшему) не должно превышать это значение. При определении РЗЭ на низких содержаниях допустимое

расхождение составляет 2,5–3,0; а на верхних 1,5–2,4. При определении НРЗЭ на низких содержаниях допускаемое расхождение составляет 2,0–4,0; а на верхних 1,6–3,0. Использование экстракционно-хроматографического концентрирования, флокуляции, осаждения, экстракции перед спектральным анализом позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний до $n \cdot 10^{-7}$ масс. %. При химико-спектральном определении РЗЭ допускаемое расхождение не превышает 1,7 в случае экстракционно-хроматографического концентрирования; 3,0 в случае экстракционно-хроматографического концентрирования с последующим определением при испарении из тонкого слоя с торца угольного электрода в атмосфере аргон-кислород; 2,1 при экстракционно-хроматографическом концентрировании редкоземельных примесей, осаждении их с наполнителем – окисью иттрия. В случае химико-спектрального определения V, W, Fe, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Nb, Pb, Ta, Ti, Cr допускаемое расхождение находится в диапазоне 2,7–3,6 для нижних значений концентраций и 1,8–3,2 для верхних. Для 70-х годов XX века данные методики были эффективны и востребованы, но на настоящий период времени, с учетом изменений, в первую очередь, приборной базы, они устарели, как с инструментальной, так и с метрологической точек зрения. Поэтому вопрос разработки и модернизации методик применительно к новым материалам является весьма актуальным.

1.3.2. Современный ДАЭА материалов на основе РЗЭ

Информация, представленная в литературе за последние годы по теме ДАЭА РЗЭ и материалов на их основе, носит скудный характер. Очевидной причиной малого количества опубликованных современных работ по данному методу является распространенность МС-ИСП, АЭС-ИСП. Большая часть опубликованных статей подготовлена коллективом авторов Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет») [4, 187, 188], но есть и работы, успешно выполненные группой исследователей Уральского федерального университета

им. Б. Н. Ельцина (УрФУ) [16]. Следует отметить, что по-прежнему актуальны результаты более ранних работ пятидесятых [189] и семидесятых годов [14, 190–193].

Важной целью всех исследователей метода ДАЭА является увеличение чувствительности определения примесей, разработка приемов по избавлению от мешающих воздействий со стороны матричного состава и повышение точности определяемых содержаний. С этой точки зрения можно выделить главные направления методического поиска: использование разного рода соединений – носителей, модификация матрицы посредством введения спектроскопического буфера и работа с условиями возбуждения пробы (силой тока, величиной межэлектродного промежутка и т. д.).

Применительно к редкоземельным матрицам в публикациях представлены подходы по управлению фракционным испарением примесей с использованием носителей: Ga_2O_3 [4, 187, 189, 192], AgF [192], $NaCl$ [4, 16, 187, 188], $CsCl$ [190, 191], BiF_3 [14, 16].

В работах Гиредмета и УрФУ наибольшее предпочтение отдается $NaCl$ в связи с фракционным испарением примесей и редкоземельной основы [4], что ведет к увеличению интенсивности спектральных линий целевых элементов [4, 16, 188]. Установлено, что оптимальное количество $NaCl$ в пробе 2–5 масс. %, добавление 10–30 масс. % ведет к снижению интенсивностей [14, 16]. $NaCl$ показал себя эффективным для определения редкоземельных примесей в РЗЭ и их оксидах [4, 188]. Несмотря на давность опубликованных работ японских авторов, следует отметить, что номенклатура носителей может быть расширена за счет применения еще одного хлорида $CsCl$ [190, 191]. При его добавлении удалось добиться плавного контролируемого испарения для всех аналитов. $CsCl$ снижает «блуждание» анодного пятна.

Значимую работу по исследованию влияний носителей при анализе оксидов редкоземельных элементов проделали авторы из МГУ [14]. Изучено влияние $BaCO_3$, Ga_2O_3 , H_3BO_3 , $AgCl$, $NaCl$, S , $CF_2=CF_2$, LiF на испарение примесей. Успешная реализация фракционного испарения с $NaCl$ либо с Ga_2O_3

позволила повысить интенсивность спектральных линий определяемых элементов. Установлено, что время пребывания атомов в зоне разряда в присутствии NaCl и Ga₂O₃ увеличивается, уменьшается коэффициент диффузии [14]. Ga₂O₃ показал себя наиболее оптимальным носителем для определения НРЗЭ примесей в РЗЭ и их оксидах [4, 188].

Свою эффективность показал прием по смешиванию носителей – например, AgF с Ga₂O₃ [192]. В случае смешанного носителя концентрация атомов примесей вдоль оси разрядного промежутка выше, чем в случае AgF и Ga₂O₃ по отдельности. Повышение чувствительности спектральной линий элементов за счет добавления смешанного носителя обусловлено аддитивными эффектами, которые, действуя одновременно, приводят к увеличению скорости испарения элементов и увеличению числа атомов в плазме дуги [192].

Предпосылкой изучения фторидов в качестве носителей являлось различие в летучести фторидов НРЗЭ и РЗЭ. Однако по экспериментальным данным было установлено, что фракционного испарения в данном случае не наблюдалось – редкоземельная основа испарялась одновременно с примесными НРЗЭ [14]. Установлено, что введение в анализируемые пробы графита и BiF₃ по 10 масс. % каждой добавки приводит к увеличению интенсивности атомных линий в среднем в 1,5 раза из-за улучшения условий испарения и атомизации элементов. Введение BiF₃ сопровождается ускорением поступления элементов в плазму и позволяет существенно уменьшить время экспозиции от 50 до 30 с [116].

РЗЭ имеют низкую энергию ионизации (от 5,5 до 6,5 эВ), в дуговой плазме происходит возбуждение большого числа энергетических уровней атомов и ионов, следствием чего является сложный многолинейчатый спектр с множеством спектральных линий, что приводит к спектральным интерференциям [15], а также непосредственному влиянию на испарение примесей из кратера электрода и их поведение в дуговом разряде [4]. Для снижения влияния редкоземельной матрицы пробу разбавляют ГП в качестве спектрального буфера [4, 16, 188–191]. Чем больше ГП в дуговом разряде, тем

выше температура плазмы. При этом влияние на интенсивность спектральной линий совершенно разное, в зависимости от элементов и основы [4]. Также пробу разбавляют другими соединениями, поступление атомов которых в дугу происходит одновременно с атомами редкоземельной основы – например, СаО [189].

Для редкоземельной матрицы подходят электроды типа «рюмка» [4, 16], электроды глубиной кратера 3–5 мм, диаметром 2,5–4 мм [4]. Такие параметры обеспечивают стабильное поступление пробы в дуговую плазму. РЗЭ и их соединения – тугоплавкие, медленно испаряющиеся вещества. При меньшей глубине пробу может выбрасывать из кратера электрода (за пределы дугового столба), при большей – поступление в дуговую плазму будет медленным, проба не будет достаточно разогреваться и не полностью испаряться, что ведет к искажению получаемой спектральной информации. При меньшем диаметре происходит повышение мощности и температуры дуги, снижение электронной концентрации и интенсивности спектральных линий. Уменьшение толщины стенок канала сопровождается возрастанием скорости поступления пробы, сокращением времени ее полного сжигания, увеличением интенсивности спектральных линий, ослаблением цианового фона [4]. В качестве верхнего практически всегда выбирают заточенный электрод в форме конуса [4, 16].

РЗЭ имеют порядка 3000 эмиссионных линий, причем, наиболее интенсивными являются ионные. Выбор спектральных линий определяемых элементов при анализе материалов на основе РЗЭ ограничивается составом пробы, характеристиками используемых спектрометров и приемником излучения. Критерием выбора линий является отсутствие наложений от матричных и других примесных элементов и их чувствительность. Без наличия образца сравнения, чистого по аналитам и идентичному по матричному составу пробы очень сложно определить, вызван ли пик определяемым элементом, слабой спектральной линией матрицы, или и то, и другое [193]. Наиболее чувствительные спектральные линии НРЗЭ находятся в области 250–350 нм, в этой области относительно мало интенсивных линий РЗЭ, что позволяет

выбрать минимум две линии определяемого элемента. Чувствительные линии РЗЭ находятся в интервале 300–450 нм, из-за присутствия в этой области многочисленных линий элемента-основы и линий других РЗЭ выбор достаточно ограничен [4]. Так как РЗЭ имеют большое число спектральных линий из-за низких энергий ионизации и возбуждения большого числа атомов и ионов в дуге, идентифицировать их как аналиты бывает довольно сложно. Помехи вносит также радикал CN, образующийся в насыщенной азотом атмосфере воздуха. Самые плотные полосы CN располагаются в диапазоне 350–420 нм, перекрывая интенсивные линии РЗЭ [10, 15, 124, 193]. Для уменьшения таких помех вводят носители, которые снижают температуру дуговой плазмы. При наложении полосы CN непосредственно на спектральные линии предложено вычитать из зарегистрированной интенсивности длины волны интенсивность канта полосы циана на длине волны вблизи спектральной линии. В качестве внутреннего стандарта предложено использование Tm_2O_3 [15]. Из-за того, что дуговой разряд представляет собой не всегда неконтролируемый источник, существует потребность использования элемента сравнения (измерение отношения интенсивностей спектральной линии аналита к линии другого элемента) для компенсации этих флуктуаций. Для этих целей удобно выбирать спектральную линию матричного элемента [193].

Оптимальным для анализа РЗЭ и материалов на их основе является постоянный ток [4, 14, 16, 191, 192]. Такой режим способствует увеличению скорости испарения пробы, что приводит к снижению температуры и увеличению электронной концентрации. В случае легколетучих элементов оправданным будет использование переменного тока. Среднее время пребывания таких элементов в зоне разряда увеличивается. В дуге переменного тока определяющим является диффузионный механизм выноса частиц разряда. Роль осевого электрического поля в этом смысле ослаблена вследствие периодического изменения направления поля, диффузионный вынос также несколько замедлен из-за возможного охлаждения плазмы во время пауз тока [4]. Сила тока имеет значение в процессе поступления примесей в дуговую

плазму. Одним из способов влияния на кинетику поступления примесей в зону разряда является увеличение силы тока [14]. Изменение силы тока с 10 до 19 А способствует возрастанию интенсивности спектральных линий. При этом напряжение на электродах со временем меняется незначительно, термические параметры плазмы практически не изменяются. При высоких значениях силы тока сравнительно легколетучие элементы испаряются в первые секунды атомизации пробы. С ростом силы тока увеличивается размер анодного пятна, электрод нагревается более равномерно, флуктуации в динамике испарения пробы, образующиеся из-за нестабильности поступления пробы из электрода в разряд, уменьшаются. Однако с возрастанием силы тока непрерывно увеличивается интенсивность и флуктуации сплошного фона, что, в конце концов, ухудшает условия обнаружения слабых спектральных линий. Компромиссной, в данном случае, является сила тока 12–16 А [4, 16, 188, 192].

Установлено, что для анализа проб, содержащих РЗЭ, диапазон межэлектродного промежутка составляет 2–4 мм [4, 16, 191, 192].

Время экспозиции устанавливается при изучении кривых испарения в выбранных условиях. Установлено, что время полного выгорания НРЗЭ составляет от 20 до 100 с (в зависимости от примеси), а редкоземельных 110–120 с (как и самой редкоземельной основы) [4].

Редкоземельная матрица обладает многолинейчатым спектром, что затрудняет определение примесей. Для борьбы с матричным влиянием пробу разбавляют ГП; используют NaCl, Ga₂O₃ и другие носители, в том числе с целью добиться фракционного испарения примесей. Оптимальными являются электроды с глубиной кратера 3–5 мм и диаметром 2,5–4 мм. Для нивелирования матричного влияния эффективно использование постоянного тока с высокими значениями силы тока (15–20 А).

1.4. Химико-спектральный ДАЭА

Обобщенная информация о современных подходах к химико-спектральному анализу с дуговым источником атомизации представлена в таблице 6.

Таблица 6. Химико-спектральные подходы к ДАЭА

Выпаривание основы				
Объект	Аналиты		Метрологические характеристики*	Ссылка
Диоксид германия	Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Si, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, Y, Yb, Zn, Zr		Диапазон определяемых содержаний: $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ масс. %; ПОбн: $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-4}$ масс. %; I(ТО): 4–33 отн. %	[149]
				[150]
Триоксид вольфрама	Ag, Al, Au, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Sn, Te, Ti, V и Zn		ПОбн: $5,0 \cdot 10^{-8}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$ масс. %; I(ТО): < 20 отн. %	[145]
Триоксид молибдена	Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pt, Zn и Zr		I(ТО): 20–30 отн. %	[141]
Оксид висмута	Ag, Al, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Ti.		ПОбн: $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-8}$ масс. %; I(ТО): 20–30 отн. %	[136]
				[139]
				[142]
Селен	Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn и Zr		ПОбн: $3,0 \cdot 10^{-7}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$ масс. %; $\pm \Delta$: 7–18 отн. %; ОСКО 7–12 отн. %	[194]
				[195]
Кремний и его соединения	B, Zn, In, Ga, Tl, Bi, As, Sb, Mn, Pb Ni Cr, Cu, Al		ПОбн: $1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ масс. %.	[196]
				[197]
				[198]
Выпаривание основы с концентрированием на графитовом коллекторе				
Объект	Аналиты		Метрологические характеристики	Ссылка
Селен	Bi, Al, Pb, Sn, Cd, Co, Cr, V и др		Данные не указаны	[35]
Кремний и его соединения	Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Cu, Zr, P, V, Cr, Ni, Zn, Mg, Mo, B, P, Ba, Bi, Cd, Cr, Co, Na, Pb, Pt, Sb, Sn, V, Zr		Диапазон определяемых содержаний: $1,0 \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %; ОСКО: < 40 отн. %	[152]
				[156]
				[199]
Диметиламинборан	Pb, Cr, Co, Ni, Sn, Cu, V, Cd, Fe, Tl, Bi		ПОбн: $1,0 \cdot 10^{-7}$ – $1,0 \cdot 10^{-6}$ масс. %; ОСКО 18–30 отн. %	[18]
Концентрирование в кратере электрода				
Объект	Способ концентрирования	Аналиты	Метрологические характеристики	Ссылка
Мышьяк и его соединения	Выпаривание основы	Si, Fe, Mg, Na, Ni, Ca, Pb, Al, Cu, Sn, Cr, Co	ПОбн: $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-6}$ масс. %; ОСКО < 60 отн. %	[134]
				[146]
Сточные воды	Электроосаждение	Ni, Cr, Pb	ПОбн: 2,1–3,7 мкг/л; ОСКО 2–4 отн. %	[200]
Высококачественные вещества (As, As ₂ S ₃ , Se, Te, ZrF ₄ , SiF ₄)	Выпаривание основы	Si, Fe, Mg, Na, Ca, Pb, Al, Cu, Sn, Cr	ПОбн: $1 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ масс. %.	[135]

Окончание таблицы 6

Сорбционное концентрирование				
Объект	Сорбент	Аналиты	Метрологические характеристики	Ссылка
Природные и сточные воды	Пенополиуретановые сорбенты	Fe, Co, Hg, Pb	Диапазон определяемых содержаний: $1 \cdot 10^{-2}$ –10 мг/л	[201]
Растения	Модифицированный силикагель Serapon SGX C18	Pt	ПОбн: $1 \cdot 10^{-7}$ масс. %; ОСКО 6 отн. %	[202]
Сточные воды	Сильноосновный анионообменник	Co, Ni, Cr, Си. РЬ, Al, Fe, Sb, Sn, V, Zn	ПОбн: $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-8}$ масс. %; ОСКО 25 отн. %	[203]
Геологические пробы	Целлюлозные сорбенты	As, Ag, Be, Cd, Cu, Cr, Co, Pb, Ni, Mn, Mo, La, Y, Sn, Sr, Zr, Zn, V	ПОбн: $5 \cdot 10^{-7}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ масс. %; ОСКО 2–9 отн. %	[204]
Технические растворы	Полиэтиленгликоль	Pd, Pt, Ir, Ru, Rh	ПОпр в сорбенте: $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ масс. %; ОСКО 7–10 отн. %	[205]
Цветные и редкие металлы	Азотсеросодержащие сорбенты	Se, Te и As	Диапазон определяемых содержаний: $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$ масс. %	[12]
Оксиды РЗЭ	Азотсеросодержащие сорбенты	As, Bi, Sb, Cu, Te	Диапазон определяемых содержаний: $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-2}$ масс. %; ОСКО 8–20 отн. %	[4, 206]
Вторичное и техногенное сырье	Азотсеросодержащие сорбенты	As, Bi, Sb, Se, Te, Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Au	Диапазон определяемых содержаний: $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-3}$ масс. %; ПОбн: $8 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ масс. %; ОСКО 5–15 отн. %	[207]
				[208]
Другие способы концентрирования				
Объект	Способ концентрирования	Аналиты	Метрологические характеристики	Ссылка
Кремний	Электролитическое отделение бора из раствора	B	Диапазон определяемых содержаний: $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %; $\pm \Delta$: 26 отн. %	[209]
Облученное ядерное топливо (азотнокислые растворы)	Карбонатное осаждение	Ru, Pd, Rh, Ag, Tc, Mo	$\pm \Delta$: 10–20 отн. % Концентрация аналитов в растворе 1–30 мг/л.	[159]

* I(TO) – внутрилабораторная прецизионность; $\pm \Delta$ – точность, суммарная погрешность; ОСКО – относительное среднеквадратическое отклонение (показатели приведены в соответствии с литературными данными)

Самым распространенным подходом концентрирования примесей для дальнейшего ДАЭА являются минерализация [2, 105, 109] и озоление [85, 88, 95, 97, 104, 106] проб, особенно в случае биообъектов.

Наиболее рациональным способом концентрирования примесей для дальнейшего ДАЭА является выпаривание основы. Такой прием используется при анализе высокочистых Ge и GeO [149, 150], WO₃ [145], MoO₃ [141], Bi₂O₃

[136, 139, 142], где матричный элемент испаряется в виде летучих хлоридных соединений матричных элементов.

Также в литературе встречаются способы выпаривания Se и Si непосредственно на ГП с дальнейшим ДАЭА [35, 152, 156, 199], а также отгонка матрицы под воздействием минеральных кислот [194–198]. В случае As используют отгонку матрицы под кварцевым колпаком непосредственно из кратера электрода [134]. Такой же подход применим для As_2S_3 , Se, Te, ZrF_4 (в токе очищенного гелия), SiF_4 (при пониженных температуре и давлении) [135], $(CH_3)_2NH:BNH_3$ [18].

Для определения бора в Si, пробу растворяли в концентрированном растворе NaOH. Бор при этом образует $Na_2B_4O_7$, который отделяют от матрицы электролитически, затем раствор смешивают с ГП и проводят анализ [209].

В качестве отделения аналитов от матрицы используют осаждение целевых примесей. Например, выделение примесных элементов путём карбонатного осаждения с неорганическими соосадителями [159] и электроосаждение непосредственно на графитовом электроде (благодаря использованию этого подхода можно снизить ПОбн и чувствительность в 1000–2000 раз по сравнению с прямым ДАЭА) [200].

Наиболее приемлемым в случае ДАЭА материалов на основе труднолетучих элементов является сорбционное концентрирование на сорбентах, не обладающих многолинейчатый спектром. Такими сорбентами являются пенополиуретаны [201], силикагели [202], кремнийсодержащие сорбенты [209], сильноосновные ионообменники [203], целлюлозные сорбенты [204]. Другой, довольно перспективной группой сорбентов для сочетания с ДАЭА являются аминотиоэфирные. Их используют как в сочетании с ДАЭА [4, 12, 205–208], так и с другими спектральными методами [211–213, 1д]. Эти сорбенты способны образовывать комплексы с большим числом элементов, что расширяет возможности их использования. Аминотиоэфирные сорбенты подходят для извлечения платиновых металлов [214], токсичных элементов [215], РЗЭ [216]. В определенных модификациях их активные центры не

вступают в реакцию с РЗЭ, поэтому они подходят для определения НРЗЭ в перспективных материалах, содержащих РЗЭ [4, 206].

Для устранения интерференций, серьезно ограничивающих аналитические возможности спектральных методов анализа, широко применяются способы выделения и концентрирования примесей. Самыми распространенными подходами при анализе материалов на основе РЗЭ являются жидкостная экстракция и жидкостно-твердофазная хроматография, равнозначные позволяющие добиться извлечения примесей и с последующим определением спектральными методами анализа. Также применяют осаждение, сорбцию, комплексообразование. Использование этих подходов, безусловно, позволяет устранить проблему мешающего влияния матрицы и в большинстве случаев снизить ПОпр, но, как правило, это достаточно длительная процедура. Сочетание ДАЭА с сорбционным концентрированием примесей на легких органических сорбентах, благодаря их ненасыщенному эмиссионному спектру дает возможность анализа непосредственно сорбционного концентрата. Наиболее перспективными являются тиоэфирные и аминотиоэфирные сорбенты, так как они обладают возможностью комплексообразования с разными элементами благодаря своим разнообразным модификациям.

1.5. Заключение к главе 1 и постановка цели и задач исследования

Подводя итог литературному обзору, можно отметить, что метод ДАЭА востребован и успешно применяется в металлургии, биологии, медицине, экологии, геологии, материаловедении, энергетике и других областях. Но решение задач применительно к отдельным объектам, особенно сложного состава, требует обоснованного выбора условий анализа, влияющих на испарение примесных элементов, состав облака дуговой плазмы, температуру разряда, термодинамическое равновесие. К ним относятся режим работы генератора, конфигурация графитовых электродов, межэлектродное расстояние, а также состав пробы: разбавление спектральным буфером,

добавление носителей. В ряде случаев использование ДАЭА для уменьшения влияния матрицы требует предварительного концентрирования примесей.

Методики ДАЭА материалов, содержащих РЗЭ, разработанные в 70–90-е года прошлого века устарели как в инструментальном, так и метрологическом смысле. Основные опубликованные работы по совершенствованию методического обеспечения ДАЭА посвящены исходным соединениям РЗЭ. Появление аналитических задач, связанных с перспективными материалами, востребованность методов анализа пробы в твердом состоянии без растворения, обладающих широким диапазоном определяемых содержаний и высокой чувствительностью, предопределили актуальность разработки новых методик ДАЭА. Это, в свою очередь, не только расширит методическую базу метода, но и позволит в современном ключе рассмотреть его аналитические возможности. Таким образом, применение ДАЭА для определения целевых примесей в таких объектах как Lu_2O_3 и CeO_2 , используемых в синтезе сцинтилляционных материалов; гидратированные соли РЗЭ, являющиеся исходными соединениями для синтеза ПМ; ниобаты РЗЭ (ErYbNbO_7) для изготовления среднеэнтропийной керамики; био замещающие ГА и ТКФ, легированные РЗЭ; отходы ММ на основе SmCo и NdFeB перспективно, но не реализовано

В связи с этим **целью работы** является разработка методического подхода к дуговому атомно-эмиссионному анализу магнитных и био замещающих материалов, содержащих РЗЭ, а также оксидов, солей, ниобатов РЗЭ, и комплекса спектральных и химико-спектральных методик на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать процессы испарения и атомизации примесных элементов в материалах, содержащих РЗЭ, и химических соединениях для их получения.
2. Изучить закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы (параметров дугового разряда, формы электродов и характеристик носителя), разработать способы уменьшения матричного влияния.

3. Предложить и разработать способы сорбционного концентрирования примесей с последующим определением аналитов в сорбционном концентрате без десорбции при выявлении ограничений прямого ДАЭА.

4. Разработать методики спектрального и химико-спектрального анализа магнитных и биозамещающих материалов, содержащих РЗЭ, а также оксидов, солей, ниобатов РЗЭ, оценить метрологические характеристики разработанных методик и внедрить их в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

Глава 2. Общий методический подход, объекты исследования, аппаратура, реактивы и материалы

2.1. Общий методический подход

ПМ, содержащие РЗЭ, обладают уникальными физическими свойствами и нестереотипным химическим составом. Для их анализа востребован твердофазный (во избежание стадии растворения сложных проб) и чувствительный (для определения на уровне 10^{-3} – 10^{-6} масс. %) метод определения примесей. Указанным требованиям в полной мере соответствует метод ДАЭА, возможности которого значительно расширились в связи с новым аппаратным исполнением.

Для разработки комплекса методик дугового спектрального анализа выбран ряд объектов: высокочистые соединения РЗЭ (Lu_2O_3 , CeO_2 , гидратированные соли РЗЭ – хлориды и нитраты), ниобаты РЗЭ, замещающие костную ткань ГА и ТКФ. В состав исследуемых материалов также вошли отходы ММ, содержащих РЗЭ. Исследуемые объекты, их применение, требования к концентрациям определяемых аналитов представлены на рисунке 2.

объект	$\text{Lu}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$	Соли РЗЭ	ErYbNbO_7	Гидроксиапатиты и трикальцийфосфаты легированные РЗЭ	Отходы магнитных материалов на основе $\text{NdFeB}, \text{SmCo}$
применение	Исходные соединения для сцинтилляторов $\text{Lu}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}$	Исходные соединения для ПМ	Керамические материалы для изготовления термобарьерных покрытий	Остеопластические материалы	Вторичное использование ценных элементов
аналиты	Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb	As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te
требования	от 10^{-6} масс. %	от 10^{-5} масс. %	от 10^{-5} масс. %	от 10^{-3} масс. %	от 10^{-5} масс. %

Рисунок 2. Исследуемые объекты, их применение и требуемые концентрации к аналитам

Перспективным направлением в современном материаловедении являются сцинтилляционные материалы для детектирующих устройств на основе ортосиликата лютеция, активированного церием ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$) [217, 218, 219]. При выращивании кристаллов состава $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ необходимо контролировать чистоту исходных компонентов: содержание основного вещества в Lu_2O_3 должно составлять не менее 99,999 масс. %, а в CeO_2 – 99,99 масс. % [218, 220]. Содержание критических красящих примесей (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V и Mn) должно быть не более 0,0005–0,0010 масс. %, Pr, Nd, Sm, Er, Tb и Yb – не более 0,0005 масс. % каждого [218, 221]. Также необходимо контролировать содержание Al, As, Bi, Cd, Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Mg, Mo, Pb, Sb, Sc, Si, Sn, Tm, Ti, Zn и Y. Таким образом в Lu_2O_3 и CeO_2 примеси необходимо определять в широком диапазоне содержаний ($n \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %), и с этой точки зрения применение ДАЭА перспективно.

Гидратированные соли РЗЭ выступают в качестве исходных соединений для большого числа материалов, в том числе для ниобатов РЗЭ, ГА и ТКФ, легированных РЗЭ. Целевыми примесями для этих объектов являются As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te. Эти элементы влияют на люминесцентные, магнитные, эксплуатационные, проводящие и другие свойства получаемых из этих солей материалов [222–228], необходимо определение их содержания на уровнях от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %.

Ниобаты редкоземельных элементов используют в качестве люминофоров [229], магнитных материалов [230], материалов с фотокаталитическими свойствами [231], диэлектриков [232], термоберьеных покрытий [233], в электрохимии [234] и др. Востребовано их применение в качестве высокоэнтропийной и среднеэнтропийной керамики [235, 236]. Целевыми являются примесные РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu), содержащиеся от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %, так как они влияют на структурные модификации материала [237, 238], термодинамические и теплопроводные свойства [239–243], ионную проводимость [238, 244], люминесцентные свойства [245–248].

Материалы на основе фосфатов кальция (ГА и ТКФ) характеризуются близостью своего состава к компонентам костной ткани. Активно развивающимся направлением является их легирование РЗЭ, ионы которых придают материалам уникальные оптические, магнитные и каталитические свойства. Это делает ГА и ТКФ перспективными для применения в медицине, в том числе в терапии, визуализации и диагностике [249]. Так как ГА и ТКФ используются в медицине [250, 251], необходимо контролировать содержание легирующих Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu с высокой точностью. РЗЭ в остеопластических материалах содержится от $n \cdot 10^{-3}$ масс. %, но, так как процесс разработки заменителей костных тканей постоянно развивается, необходимо более чувствительное определение РЗЭ от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %.

ММ, содержащие РЗЭ, являются востребованными [252–256], а их отходы, в частности на основе NdFeB и SmCo, довольно сложными объектами для исследования из-за нестереотипности состава [257–261]. В отходах ММ на основе NdFeB и SmCo, безусловно, необходимо определять основные компоненты. Но кроме них важно контролировать содержание As, Bi, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te, Cu, в первую очередь, с точки зрения экологической безопасности [262–279].

Специфика выбранных перспективных материалов связана с поведением примесей при атомизации проб и самих образцов в кратере электрода, что требует разработки единого методического подхода к их ДАЭА, состоящего из оценки аналитических возможностей метода применительно к выбранным объектам, в т. ч. селективности аналитических сигналов, выявления матричного эффекта и спектральных межэлементных влияний, поиска путей минимизации и/или устранения мешающего воздействия, в т. ч. с помощью предварительного извлечения целевых примесей.

В рамках предложенного подхода следует выбрать условия, опираясь на процессы испарения аналитов, выброс пробы вследствие термического удара в кратере электрода, селективность аналитических сигналов, матричное влияние.

В случае выявления ограничений прямого ДАЭА, будет предложен способ сорбционного концентрирования примесей с последующим определением аналитов в фазе сорбционного концентрата. Для этих целей необходимо выбрать подходящие сорбенты, обосновать эффективность их применения, выбрать условия сорбционного концентрирования, а также условия ДАЭА сорбционного концентрата, основываясь на поведении примесей при испарении из матрицы сорбента.

Оценка метрологических характеристик будет выполнена в соответствии с современными нормативными требованиями [280], что позволит внедрить разработанные методики в практику работы аналитического центра и провести их апробацию на реальных объектах.

2.2. Аппаратура

Исследование возможностей ДАЭА, выбор условий анализа и определение примесей в материалах, содержащих РЗЭ, и в сорбционном концентрате проводили с помощью атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Глобула» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Глобула» включает в себя спектрометр «Гранд» (оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС), спектроаналитический штатив «Глобула» для размещения графитовых электродов, генератор тока «Шаровая молния». Технические характеристики спектрометра «Гранд» представлены в таблице 7.

Таблица 7. Технические характеристики атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Глобула»

Наименование характеристики	Значение характеристики
Рабочий спектральный диапазон, нм	190–350 350–780
Пределы спектрального разрешения, нм	0,005–0,3
Количество дефектных фотодиодов от общего количества, %	< 1
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4

Окончание таблицы 7

Наименование характеристики	Значение характеристики
Ширина входной щели, мкм	15
Предел спектрального разрешения, нм	0,012
Гибридная сборка сверхбольших интегральных схем фотодиодных линеек с оптическим Пельтье-термостатом:	
Количество фотодиодных линеек, шт	14
Количество фотодиодов (измерительных каналов) в линейке, шт,	2 000 >
Общее количество фотодиодов (измерительных каналов), шт	57 344
Шаг структуры фотодиодной линейки, мкм	7
Размер фотодиода, мкм×мкм	7×100
Длина фотодиодной линейки, мм, не менее	28
Время базовой экспозиции	
Минимальное, мс,	2
Максимальное, мс, не менее	1 000
Анализатор электрических сигналов	
Разрядность аналого-цифрового преобразователя	16
Время считывания сигнала фотодиода, мкс	1
Динамический диапазон входных сигналов	30 000
Дифракционная решетка 1 (вогнутая)	
Число штрихов на 1 мм, шт	2400
Радиус кривизны, F, мм	1000
Рабочий порядок	Первый
Направление угла блеска, нм	220
Размер заштрихованной области, мм	60×50
Дифракционная решетка 2 (вогнутая)	
Число штрихов на 1 мм, шт	900
Радиус кривизны, F, мм	1000
Рабочий порядок	Первый
Направление угла блеска, нм	400
Размер заштрихованной области, мм	66×40

Технические характеристики генератора «Шаровая молния» представлены в таблице 8, а исследуемые режимы работы генератора представлены в таблице 9.

Таблица 8. Технические характеристики генератора «Шаровая молния»

Наименование характеристики	Значение характеристики
Сила тока, А	от 1–40
Точность стабилизации тока, %	0,1
Диапазон частот генерации импульсов тока, Гц	от 0–1000
Максимальная выходная мощность, кВт, не менее	2
Максимальная потребляемая мощность, кВт, не более	2,2

Таблица 9. Режимы работы генератора

№	Режим работы генератора
1	Постоянный ток
2	Переменный ток, частота 50 Гц
3	Переменный ток, частота 100 Гц
4	Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, положительный ток
5	Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, положительный ток
6	Переменный, прерывистый, скважность импульсов 50 %
7	Переменный, прерывистый, скважность импульсов 75 %

Первичную идентификацию исследуемых объектов проводили методом РФЛА с использованием вакуумного волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (ООО «НПО «СПЕКТРОН», Россия). Описание используемого спектрометра представлено в таблице 10.

Таблица 10. Технические характеристики рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон определяемых элементов	от Na до U
Способ выделения линий спектра	дифракция на кристалле
Наименование характеристики	Значение характеристики
Рентгенооптическая схема	по Иогансону
Энергетическое разрешение, эВ	9 (Si K α), 90 (Fe K α)
Максимальная мощность рентгеновской трубки, Вт	160
Напряжение на аноде рентгеновской трубки	20–40 кВ
Ток рентгеновской трубки	0,5–3,5 мА
Материал анода	Pd
Детектор	пропорциональный счетчик
Рентгеновское окно	
Толщина бериллиевой пленки, нм	15 мкм
Толщина бериллиевой пленки на входном отверстии, нм	12 мкм

Окончание таблицы 10

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон детектируемых длин волн кристаллов-анализаторов, мÅ	
LiF200 (фторид лития)	(1)* 821–3000 (2) 408–1664
PET (пентаэритрит)	(1) 5000–7218 (2) 2500–3609
RbAP (бифталат рубидия)	(1) 7000–12511 (2) 3500–6256
C002 (графит)	(1) 2500–5585 (2) 1250–2773

*(1) и (2) – первый и второй порядки отражений

Качественный анализ образцов проводили в условиях, указанных в таблице 11.

Таблица 11. Условия качественного РФЛА

Кристалл-анализатор	Диапазон сканирования, мÅ	Шаг сканирования	Время экспозиции, с	Ток, мА
LiF200	807–3329	автошаг*	экспресс**	0,5
RbAP	7000–12500	автошаг	экспресс	3,5
PET	5000–7221	автошаг	экспресс	3,5
C002	2500–5558	автошаг	экспресс	1

*Съемка с автоматическим шагом, подстраиваемым под спектр.

**В режиме экспресс-измерения гониометр не останавливается в каждой измеряемой точке, а непрерывно движется.

Ориентировочные значения содержаний основных элементов и примесей (не ниже $n \cdot 10^{-3}$ масс. %) получены с помощью метода фундаментальных параметров (МФП), заложенного в ПО «Спектр-квант» к оборудованию, в условиях, представленных в таблице 12.

Таблица 12. Условия проведения РФЛА-МФП

Элемент	Кристалл-анализатор	Порядок отражений	Спектральная линия	Длина волны, Å	Ток, мА	Время экспозиции, с
Ca	C002	1	$K\beta_1$	3089,80	0,1-0,5	10
Cl	C002	1	$K\alpha$	4728,87	2,0-3,5	10–50
Co	LiF200	1	$K\beta_1$	1620,83	3,5	20
Cr	LiF200	1	$K\alpha$	2291,03	3,5	50
Dy	LiF200	2	$L\gamma_1$	1472,71	3,5	50
Er	C002	2	$L\alpha$	1785,06	0,5	10
Eu	LiF200	1	$L\alpha$	2121,56	3,5	10–50
Fe	C002	2	$K\alpha$	1937,38	0,2	10
Gd	LiF200	1	$L\alpha$	2047,53	3,5	15–30

Окончание таблицы 12

Элемент	Кристалл-анализатор	Порядок отражений	Спектральная линия	Длина волны, Å	Ток, мА	Время экспозиции, с
Lu	C002	2	L α	1620,39	0,5	10
Nd	LiF200	1	L α	2370,94	0,3	10
P	PET	1	K α	6157,90	3,0-3,5	10
Pr	LiF200	1	L α	2463,54	3,5	50
Sc	LiF200	1	K α	3032,01	0,5	10
Tm	LiF200	1	L α	1727,61	1,5-3,5	10-20
Y	LiF200	2	K α	830,22	0,2	10
Yb	C002	2	L α	1672,77	0,5-1	10-30

Сопоставительный анализ, контроль правильности полученных результатов проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (Thermo Scientific iCAP PRO XP, Thermo Scientific, США) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (XSeries II, Thermo Scientific, США), а также оборудования АСИЦ ИПТМ РАН (МС-ИСП).

В работе использовано следующее вспомогательное оборудование:

- весы лабораторные ВЛ-224В (Госметр, Россия);
- стиратель вибрационный ИВ 6 (ООО «Вибротехник», Россия) с гарнитурой из карбида вольфрама;
- устройство для подготовки графитовых электродов Кратер-2;
- ИК-сушка IR1 Economy (Trommelberg, Германия);
- печь муфельная Yamato FO311C;
- сушильный шкаф SPT-200 (Польша);
- нагревательная поверхность ПН-400 (ОАО «Электроприбор», Россия);
- автоклавная система с микроволновым нагревом MARS 6 (CEM Corp., США);
- ультразвуковая ванна с механическим таймером и подогревом ODA-MH20 (ОдаСервис, Россия).

2.3. Реактивы и материалы

В качестве спектрального буфера для разбавления проб при исследовании возможностей ДАЭА и определения примесей использовали графитовый

порошок особой чистоты (ОСЧ 8-4) по ГОСТ 23463-79 (АО «Карботек», Россия). Electrodes изготавливали из графитовых стержней ОСЧ-7-3 диаметром 6 мм (АО «Карботек», Россия).

В качестве носителей в работе использовали: NaCl (ос. ч.), NaF 99,97 %, S 99,997 %, KCl 99,8 %, GeO 99,99%, (ООО «Химкрафт», Россия), Ga₂O₃ (99,999 %, Редкийметалл.рф, Россия).

Для построения градуировочных зависимостей использовали образцы графитового коллектора микропримесей СОГ-30 (ООО «ОРМЕТ», Россия), также изготавливали образцы сравнения из смесей ГП и оксидов металлов: Al₂O₃ 99,999% (Mendeleev.shop, Россия); As₂O₃ ос. ч.; Bi₂O₃ 99,99%, V₂O₅ ос. ч. (Редкийметалл.рф, Россия); CdO 99%, Fe₂O₃ 99,999%, MgO 99,999% TiO₂, 99,999 %, ZnO 99,999 % (Acros Organics, Бельгия); Co₃O₄ 99,99%, CuO 99,9%, Mn₂O₃ 99,9%, PbO 99,99%, Sb₂O₃ 99,9%, SeO₂ 99%, SiO₂ 99,99%, SnO₂ 99,9%, TeO₃ 99%, Yb₂O₃ 99,995% (ООО «Химкрафт», Россия); CrO₃ 99,9%, NiO 99,99% (Sigma Aldrich, Германия); MoO₃ 99,99%, CeO₂ 99,995%, Dy₂O₃ 99,995%, Eu₂O₃ 99,999%, Er₂O₃ 99,99%, Gd₂O₃ 99,999%, Ho₂O₃ 99,999%, La₂O₃ 99,999%, Lu₂O₃ 99,999%, Nd₂O₃ 99,999%, Pr₆O₁₁ 99,99%, Sc₂O₃ 99,998%, Sm₂O₃ 99,995%, Tb₄O₇ 99,999%, Tm₂O₃ 99,99%, Y₂O₃ 99,999% (ООО «Ланхит», Россия).

В работе использовали следующие тиоэфирные, гетероцепные аминотиоэфирные и гетероциклические сорбенты: политиоэфир (ПТЭ), полиаминотиоэфир на основе этилендиамина, помещенный на анионообменник «Tulsion A21» (ЭД), полиаминотиоэфир на основе аммиака (Ам), полиаминотиоэфир на основе п-толуидина (Тол), 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусная кислота (ДТУК). Структурные схемы сорбентов представлены на рисунке 3. Работы по синтезу сорбентов выполнены в АО «Гиредмет». Процедуры синтеза описаны: для ПТЭ в [281, 282, 2д], для ЭД [265, 281, 2д], для Ам в [2д], для Тол в [2д], для ДТУК [7а].

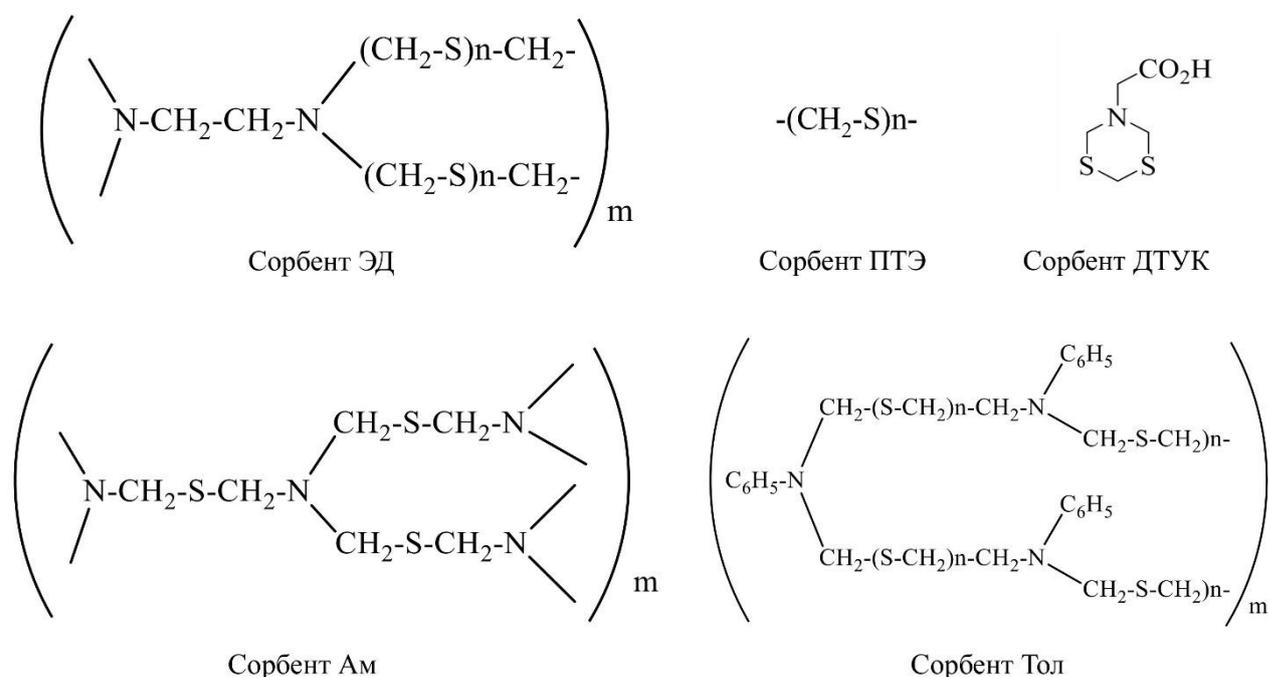


Рисунок 3. Структурные схемы исследуемых сорбентов

Для проведения сорбционного концентрирования примесей пробы растворяли на нагревательной поверхности в стеклянных стаканах (по ГОСТ 25336-82) или в лабораторной системе MARS 6 в HCl (ос. ч. по ГОСТ 14261-77). Далее растворы переносили в пробирки из полипропилена объемом 15 и 50 мл (Corning, США). Для создания модельных смесей использовали одноэлементные и многоэлементные стандартные растворы (High-Purity Standards, США). При выборе условий сорбционного концентрирования использовали HCl, HNO₃ ос. ч. по ГОСТ 11125-84, H₂SO₄ ос. ч. по ГОСТ 14262-78; при необходимости вносили дополнительные реагенты: раствор NaCl, HF ос. ч. 27-5 по ТУ 2612-007-66853262-2010, этилендиаминтетрауксусную кислоту ЭДТА 99,0–101,0 %, ацетамидин C₂H₆N₂ ≥ 99,0 %, гидроксилламин NH₂OH х.ч., метиламин CH₃NH₂ ≥ 99,0%, триэтиламин Et₃N ≥ 99,5%, салициловая кислота C₇H₆O₃ 99,5–100,5 %, дитиотриетол ДТТ ≥ 99,0 % (Merck, Германия), аммиак NH₃ ос. ч. (Химмед, Россия).

2.4. Первичная характеристика объектов исследования

Оксиды лютетия и церия. Lu_2O_3 и CeO_2 – представители коллекции института АО «Гиредмет». Lu_2O_3 является мелкодисперсным порошком белого цвета, CeO_2 – мелкодисперсным порошком светло-желтого цвета.

Результаты РФЛА образцов Lu_2O_3 и CeO_2 , подтвердили состав материалов по основным элементам (рисунок 4). Учитывая низкую чувствительность РФЛА, содержание целевых примесей ниже $n \cdot 10^{-3}$ масс. %.

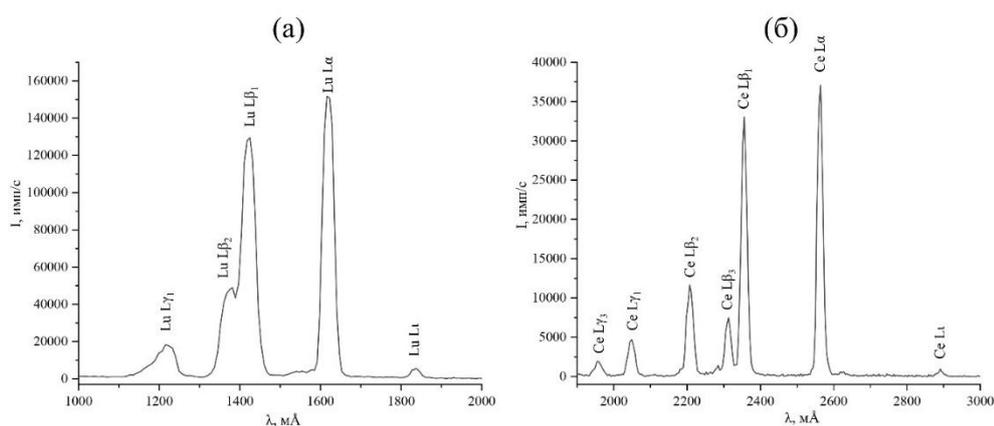


Рисунок 4. Рентгенофлуоресцентные спектры Lu_2O_3 (а) и CeO_2 (б), кристалл-анализатор LiF200 (1)

Соли РЗЭ. Гидратированные соли РЗЭ – $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные, белые и розовые гигроскопичные кристаллы, произведенные компанией «Ланхит».

С помощью РФЛА установлено, что в составе гидратированных солей РЗЭ присутствуют основные элементы (Y, Er, Lu, Sc, Yb, Cl) (рисунок 5). Из-за особенностей состава солей РЗЭ (сочетание легкого Cl и тяжелых РЗЭ; отсутствие возможности детектировать линии элементов легче Na; высокое содержание воды) установить соотношение основных элементов не удалось.

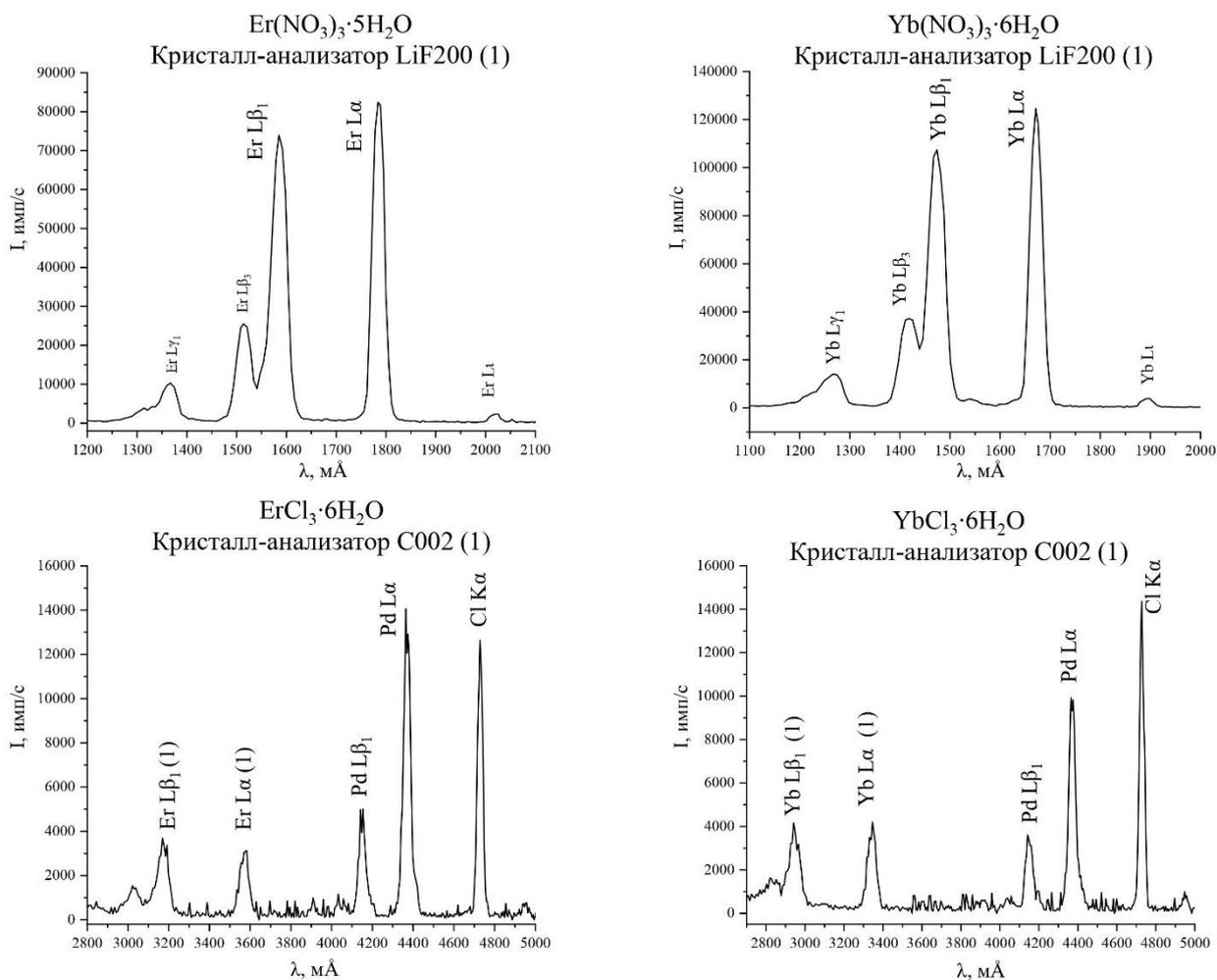


Рисунок 5. Рентгенофлуоресцентный спектр образцов солей РЗЭ ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Ниобаты РЗЭ. Порошки среднеэнтропийной керамики состава ErYbNbO_7 получены в Лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН. Это порошки с частицами микронного размера [3д] светлорозового цвета.

Результаты определения основных элементов ниобатов с тремя РЗЭ представлены в [3д]. По рентгенофлуоресцентным спектрам (рисунок 6) установлено наличие матричных элементов – Er, Yb, Y, Nb.

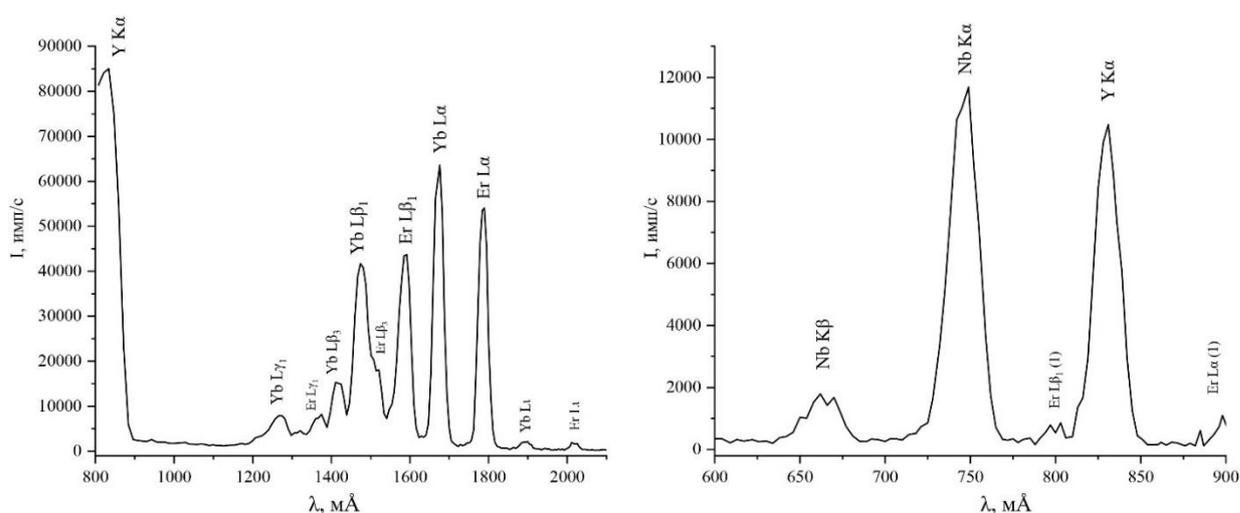


Рисунок 6. Рентгенофлуоресцентный спектр образца ниобата РЗЭ 30Т1

В таблице 13 представлен состав ниобатов РЗЭ, определенный методами РФЛА (по методике, описанной в [3д]) и АЭС-ИСП.

Таблица 13. Состав образцов ниобатов РЗЭ, установленный методами РФЛА и АЭС-ИСП, $X \pm \Delta$ ($n=3$, $P=0,95$), масс. %

Элемент	Метод	Образец			
		30Т1	30Т2	30S	10Т
Er	РФЛА	26,18±0,22	24,82±0,22	24,70±0,23	25,44±0,19
	АЭС-ИСП	26,28±0,22	24,66±0,26	24,82±0,25	25,36±0,23
Y	РФЛА	13,06±0,13	13,63±0,13	13,06±0,07	13,70±0,12
	АЭС-ИСП	12,90±0,13	13,57±0,15	13,00±0,11	13,61±0,15
Yb	РФЛА	26,12±0,23	26,67±0,25	25,93±0,17	26,48±0,20
	АЭС-ИСП	26,44±0,25	26,53±0,22	25,77±0,27	26,42±0,27
Nb	РФЛА	13,90±0,15	14,82±0,12	15,53±0,15	14,70±0,15
	АЭС-ИСП	13,79±0,12	14,80±0,18	15,40±0,14	14,73±0,14

ГА и ТКФ. Образцы ГА и ТКФ, легированные РЗЭ, синтезированы в ИМЕТ РАН, и представляют собой мелкодисперсные порошки белого цвета.

РФЛА установлено присутствие Са, Р, РЗЭ в ГА и ТКФ (рисунок 7, таблица 14).

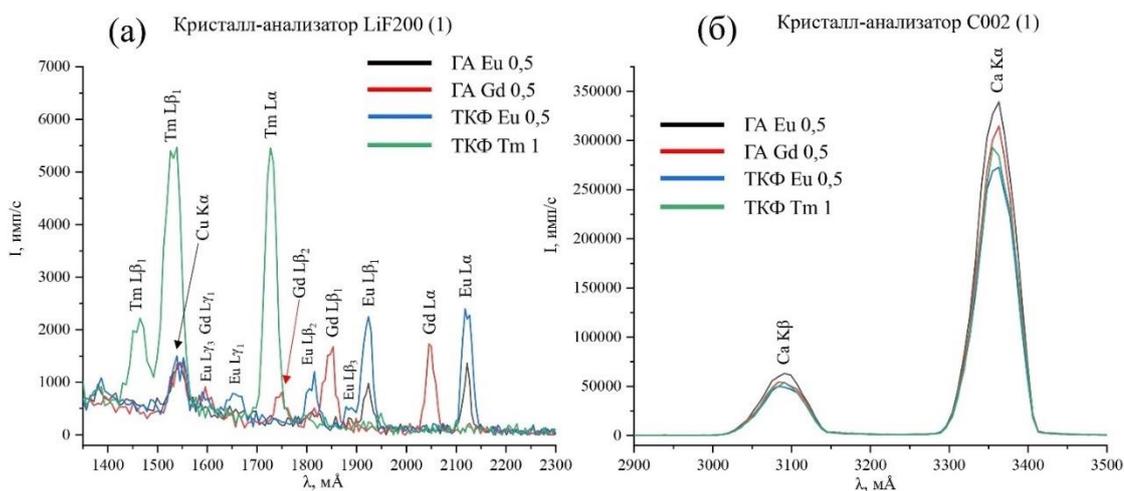


Рисунок 7. Рентгенофлуоресцентный спектр образцов ГА и ТКФ

Таблица 14. Состав образцов ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, установленный методом РФЛА-МФП, масс. %

Шифр образца	Элемент			
	Eu	Ca	P	
ТКФ Eu 0,1	0,33	38,56	19,93	
ГА Eu 0,1	0,19	39,44	18,48	
ГА Eu 0,25	0,48	38,46	19,91	
ГА Eu 0,5	0,76	39,41	18,41	
ТКФ Eu 0,5	2,51	37,18	19,67	
Шифр образца	Элемент			
	Tm	Ca	P	
ТКФ Tm 0,1	0,31	38,57	19,93	
ТКФ Tm 0,25	0,75	38,31	19,87	
ТКФ Tm 0,5	1,41	37,91	19,79	
ТКФ Tm 1	2,60	37,19	19,64	
Шифр образца	Элемент			
	Gd	Ca	P	
ГА Gd 0,1	0,36	39,62	18,55	
ГА Gd 0,25	0,76	39,41	18,41	
ГА Gd 0,5	1,54	38,93	18,32	
ГА Gd 1	3,05	39,82	18,69	
Шифр образца	Элемент			
	Eu	Yb	Ca	P
ТКФ Eu, Yb 0,1	0,57	0,43	38,14	19,85
ТКФ Eu, Yb 0,25	1,14	0,94	37,48	19,71
ТКФ Eu, Yb 0,5	1,93	1,53	36,63	19,54
ТКФ Eu, Yb 1	3,42	3,13	34,73	19,17

Отходы ММ на основе РЗЭ. Образцы отходов ММ на основе NdFeB и SmCo предоставлены институтами ИОНХ РАН и АО «Гиредмет» и представляют собой смесь монолитов, стружки и порошка. Для усреднения состава образцы измельчали с использованием вибрационного истирателя до размера частиц 30–40 мкм (размер частиц ограничен возможностями используемого виброистирателя).

Состав отходов ММ на основе NdFeB по данным РФЛА: Fe, Nd, Co, Dy, Pr, Cr, Cl (рисунок 8а, таблица 15а).

Спектр образца SmCo-магнитов, полученный РФЛА, представлен на рисунке 8б. Элементный состав этого образца, установленный с помощью методов РФЛА и ИСП-АЭС по методикам [4д, 283], представлен в таблице 15б.

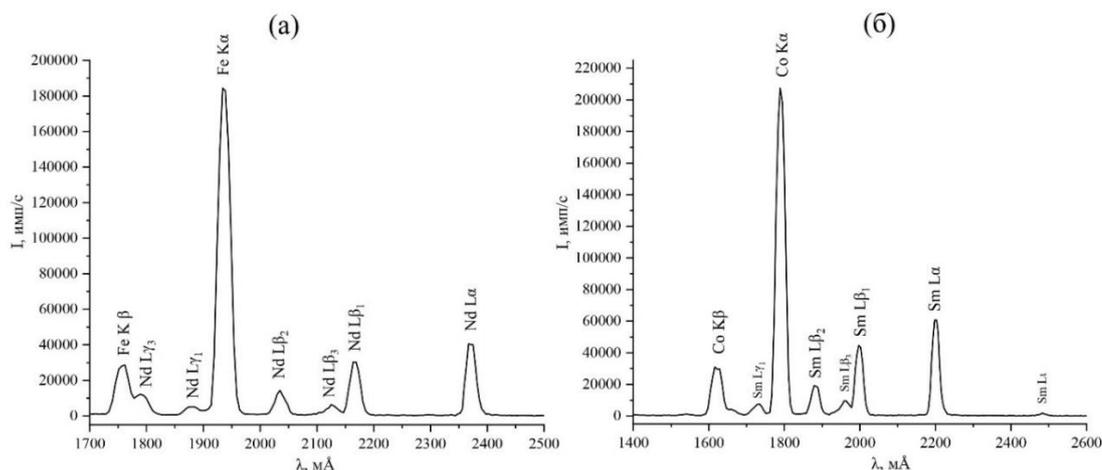


Рисунок 8. РФЛА-спектр образца отходов ММ на основе NdFeB (а) и SmCo (б)

Таблица 15. Состав образца отходов ММ на основе NdFeB, установленный методом РФЛА-МФП (а) и на основе SmCo, установленный по методикам [4д, 283] (n=3, P=0,95) (б), масс. %

(а)		(б)		
Элемент	РФЛА	Элемент	РФЛА	АЭС-ИСП
Fe	52,76	Sm	48,94±0,51	48,78±0,48
Nd	41,15	Co	51,06±0,48	50,89±0,69
Co	2,83	Fe	0,015±0,003	0,011±0,002
Dy	2,68	Zr	0,040±0,003	0,037±0,001
Pr	0,30			
Cr	0,13	Hf	<ПОпр	0,025±0,002
Cl	0,15			

Глава 3. Исследование возможностей ДАЭА материалов, содержащих РЗЭ

3.1. Исследование возможностей ДАЭА Lu_2O_3 и CeO_2

Исследуемые оксиды обладают большим количеством интенсивных спектральных линий. На рисунке 9, представлен пример сравнения спектров ДАЭА Lu_2O_3 и CeO_2 со спектрами других объектов.

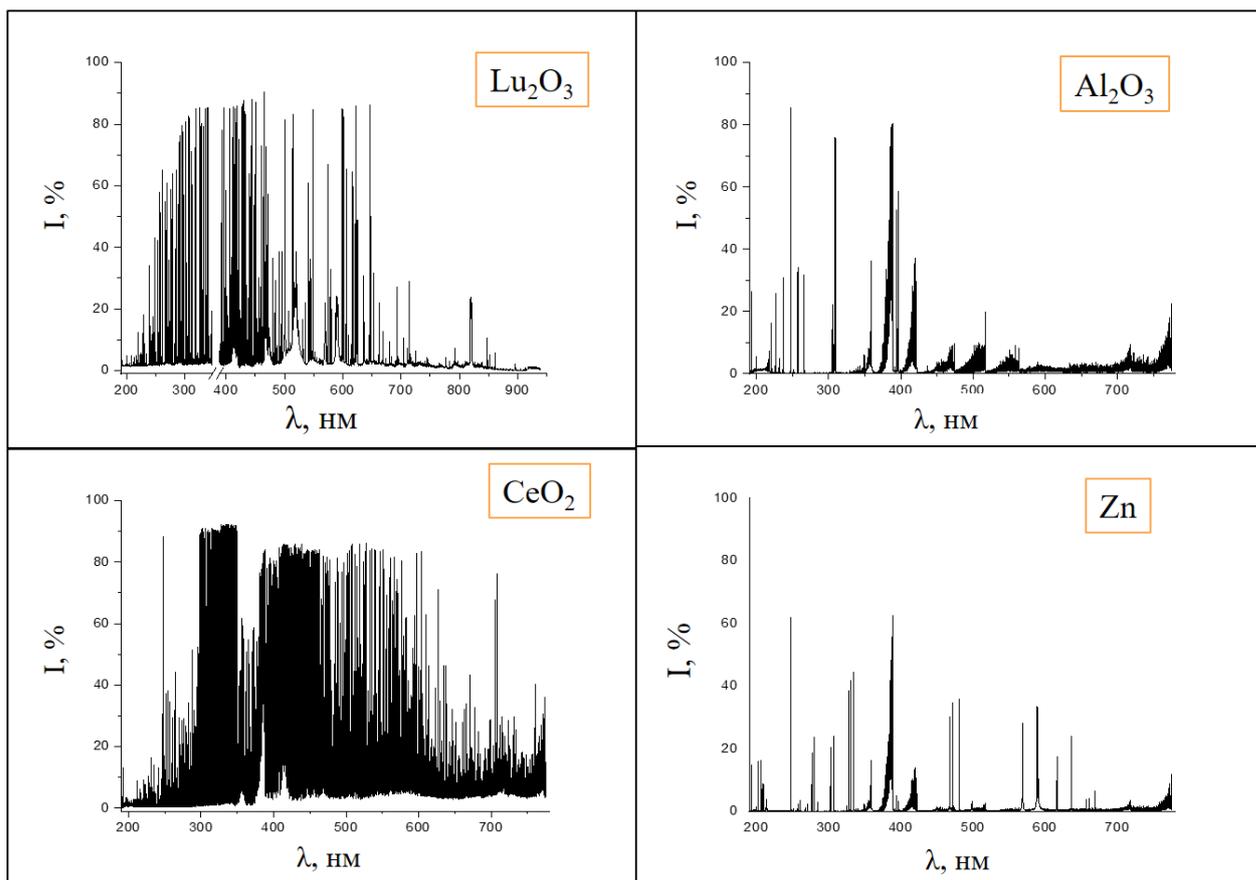


Рисунок 9. Эмиссионные спектры Lu_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , Zn

Большое количество спектральных линий РЗЭ в пробе приводит к осложнению выбора наиболее интенсивной аналитической линии для ряда определяемых элементов. При регистрации спектра графитового порошка линия Al (396,15 нм) хорошо визуализируется. Однако при съемке образцов, содержащих CeO_2 , пик полностью нивелируется в фоновом сигнале (рисунок 10).

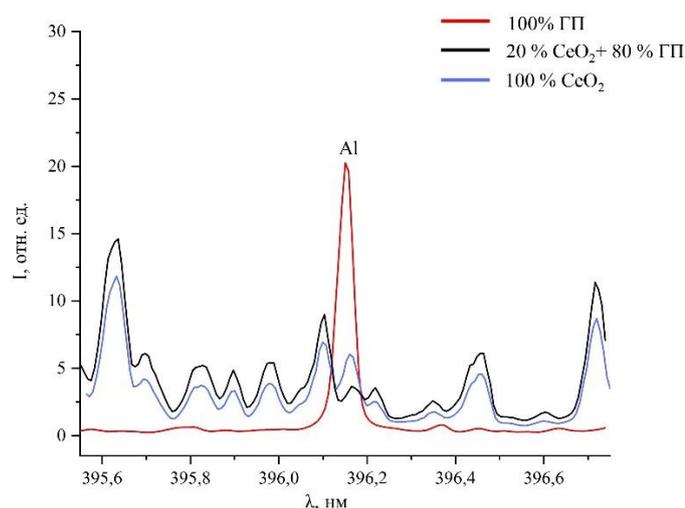


Рисунок 10. Спектральная линия Al 396,15 нм, полученная при испарении из ГП, смеси 80 масс. % ГП + 20 масс. % CeO₂, чистого CeO₂

Несмотря на спектральные интерференции и матричное влияние, для большинства целевых примесей все же возможен выбор интенсивных аналитических линий без мешающего влияния матрицы.

Спектральные линии, выбранные для определения примесей в Lu₂O₃ и CeO₂, представлены в таблице 16.

Таблица 16. Длины волн выбранных спектральных линий примесей в Lu₂O₃ и CeO₂, нм

Определяемый элемент	Lu ₂ O ₃	CeO ₂
Al	256,79; 309,27; 257,51; 265,25	266,04
Bi	289,80; 306,77	223,06
Cd	326,11	214,44
Co	238,89; 304,40	242,49; 304,40; 340,92
Cr	301,49; 301,76	278,07; 286,51; 302,16
Cu	324,75; 327,40; 282,44	216,51; 219,96; 222,78
Fe	258,86; 296,69	260,71; 263,10; 301,76
Mn	257,61; 293,31	260,57; 279,48; 280,61
Mg	277,67; 280,27	202,58; 277,98; 285,21
Mo	319,39; 320,88	317,03
Ni	305,08; 310,16	225,38; 233,00; 239,45; 305,08
Pb	280,19	244,62; 261,42; 283,31
Sb	252,85; 259,81	206,83; 231,15; 259,81
Si	251,61	243,52; 250,69; 251,92
Sn	286,33; 300,91; 303,41	224,61; 242,17; 254,66
Ti	295,61; 323,45; 324,19	334,90
Zn	301,84	202,55; 206,20; 256,80
V	318,54	311,07
Y	319,56; 324,23; 437,49	320,03; 324,23
Pr	316,82	316,37; 410,07

Окончание таблицы 16

Определяемый элемент	Lu ₂ O ₃	CeO ₂
Sc	255,23; 336,89	255,58; 256,02; 335,37; 335,97; 337,22
Ce	421,17; 422,26; 439,17	ОСНОВА
Nd	401,23; 428,45; 430,35	311,52; 314,15; 430,36
La	394,91; 333,75; 280,84	280,84; 338,09; 433,37
Sm	431,39; 433,42	281,09; 284,75; 332,38; 325,44
Eu	281,39; 290,67	280,28; 281,39; 290,67
Yb	289,14; 303,11	289,14; 300,58; 369,42; 398,80
Tb	321,99; 329,31	276,95; 313,96; 332,44
Dy	315,65; 340,78	273,93; 313,54; 331,99; 340,78
Ho	318,15; 345,31	271,37; 311,85
Er	322,07; 322,33	289,75; 301,68; 303,62; 339,20
Tm	313,12; 346,22	313,13; 325,81; 336,26; 326,66
Gd	301,01; 303,28; 342,25; 335,04; 303,41	279,69; 301,01; 310,05; 336,22
Lu	ОСНОВА	261,54; 276,57; 291,14; 296,33

При зажигании дугового разряда пробы Lu₂O₃ и CeO₂ не выбрасывает из кратера электрода, испарение примесей происходит достаточно стабильно, как исходных оксидов, так и при разбавлении оксидов ГП.

Помимо спектральных наложений, матричный элемент может непосредственно влиять на испарение аналитов и их поведение в дуговом облаке. Изучено влияние атомов основы (Lu₂O₃ и CeO₂) на испарение целевых примесей и интенсивность аналитического сигнала (рисунок 11). Для этого в нижний электрод помещали смесь исследуемой основы с ГП (с шагом в 20%: 0% это ГП, 100% это оксид), а на верхний электрод с кратером «лунка» накапывали раствор, содержащий аналиты.

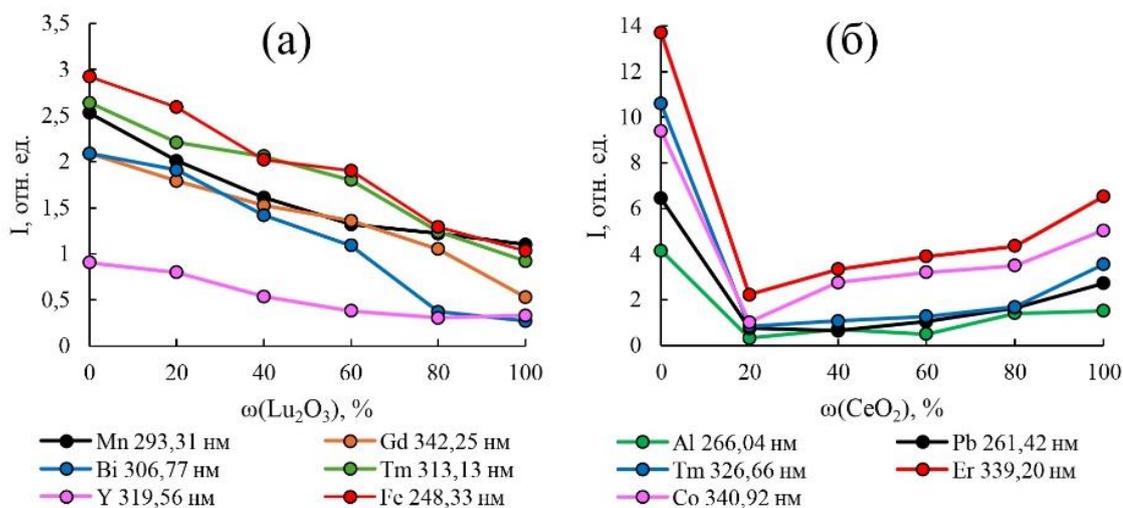


Рисунок 11. Зависимость интенсивности спектральных линий примесных элементов от ω (массовая доля редкоземельной матрицы) Lu₂O₃ (а) и CeO₂ (б)

При большем количестве Lu_2O_3 (рисунок 11а) в плазме дугового разряда наблюдается снижение интенсивности линий каждой исследуемой примеси. Это происходит, по-видимому, из-за уменьшения числа быстрых электронов в плазме за счет неупругих соударений электронов с атомами элемента матрицы, вследствие чего нарушается локальное термодинамическое равновесие плазмы. Данный процесс приводит к снижению концентрации возбужденных атомов примесей и деградации эмиссии определяемых элементов [284, 285].

Зависимость интенсивностей спектральных линий примесей от количества матрицы в случае CeO_2 (рисунок 11б) отличается от зависимости Lu_2O_3 . Высокие содержания Се сдвигают активное парообразование примесных элементов во времени (рисунок 12). Такая разница в поведении примесей при испарении из разных РЗЭ-основ может быть объяснена тем, что Се находится в начале ряда лантаноидов, его электронная конфигурация близка к конфигурации щелочных и щелочноземельных элементов, которые легко ионизируются и часто используются в качестве носителей.

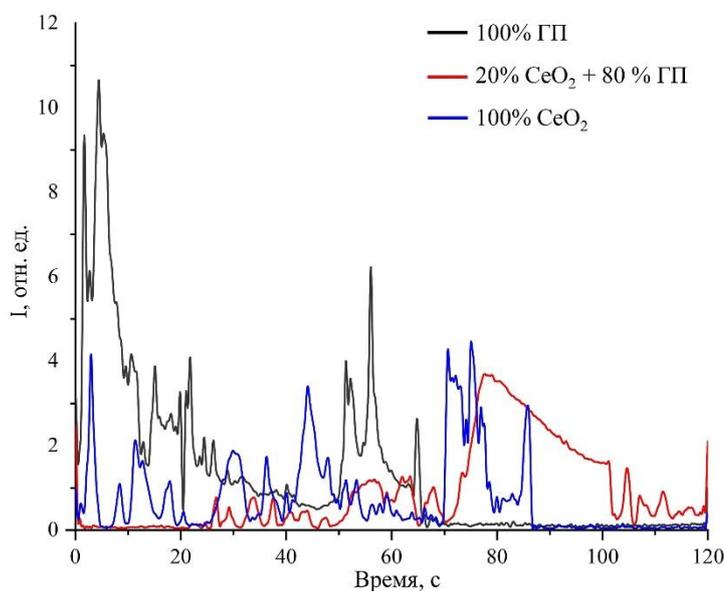


Рисунок 12. Кривые испарения Fe (260,71 нм) при испарении в присутствии ГП, смеси CeO_2 +ГП и CeO_2

3.2. Исследование возможностей ДАЭА гидратированных солей РЗЭ

Гидратированные соли РЗЭ являются гигроскопичными объектами, что требует предварительного высушивания в сушильном шкафу до постоянной массы. Данный процесс приводит к дополнительным загрязнениям пробы.

При испарении высушенных солей РЗЭ из кратера электрода происходит бурное парообразование из-за остатков кислоты в пробе, её частично выбрасывает из кратера электрода.

Обобщая всю полученную в ходе предварительного изучения образцов солей информацию, оправданным будет отделение целевых примесей от матрицы.

3.3. Исследование возможностей ДАЭА ниобатов РЗЭ

Основной сложностью анализа ниобатов РЗЭ является наличие трех РЗЭ в составе (Y, Er, Yb), а также Nb, что дает насыщенный линиями эмиссионный спектр (рисунок 13).

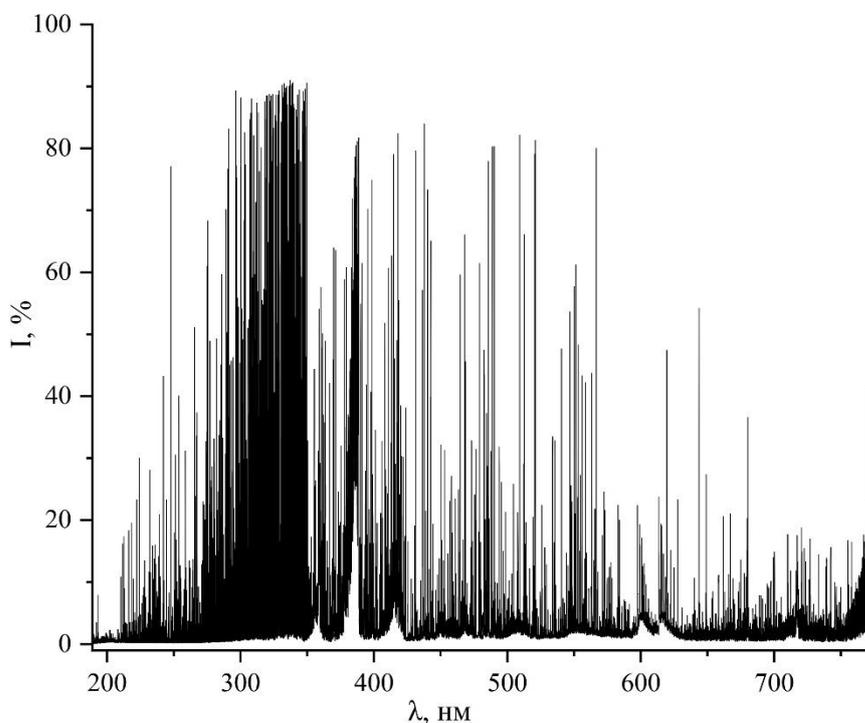


Рисунок 13. Общий спектр ДАЭА образца ErYbNbO₇ (BAR7 30T)

Для определения РЗЭ в ErYbNbO_7 выбраны линии, представленные в таблице 17.

Таблица 17. Длины волн выбранных спектральных линий примесей в ErYbNbO_7 , нм

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Ce	326,10; 330,02; 337,12	Nd	305,67; 310,62; 328,28
Dy	245,52; 254,38; 262,37; 315,65	La	338,09; 391,61; 398,85; 407,74
Eu	263,88; 272,78	Sc	255,24; 327,36
Gd	339,25; 342,25; 344,00	Sm	284,75; 316,99; 321,86
Ho	339,90; 345,60	Tb	328,50; 329,31
Pr	335,57; 400,47	Lu	239,22; 275,42; 307,76; 338,55
Tm	324,15; 336,26; 346,22		

Для оценки матричного влияния на определяемые РЗЭ использовали модельные смеси, изготовленные из оксидов основных элементов, чистых по определяемым примесям, и смешанные с образцами сравнения ГП. Основным ограничением использования этого подхода может быть различие в фазовом составе градуировочных образцов и пробы, что влияет на испарение примесей. С помощью использования носителей можно повлиять на время испарения [23, 153]. На кривых испарения градуировочного образца и пробы (рисунок 14) видно, что значимых различий в испарении элемента в присутствии носителя NaCl.

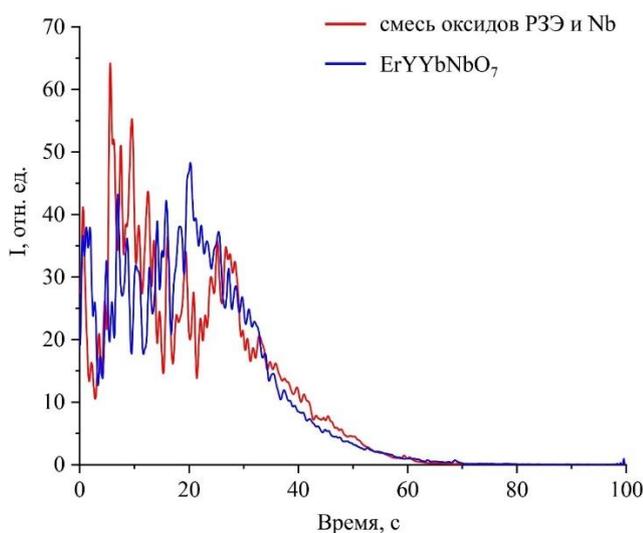


Рисунок 14. Кривые испарения Eu (272,78 нм) из смеси оксидов РЗЭ и ниобата РЗЭ

Исследование влияния матричных элементов на интенсивность спектральных линий проводили аналогично эксперименту, описанному в 3.1. В нижний электрод помещали смесь исследуемой основы (на примере модельной смеси оксидов РЗЭ и Nb) с ГП (с шагом в 20%: 0% это ГП, 100% это смесь оксидов), а на верхний электрод с кратером «лунка» накапывали раствор, содержащий аналиты. Установлено, что при увеличении количества матрицы в пробе повышается интенсивность линий примесных РЗЭ, но при содержании матрицы в пробе более 80 масс. % наблюдается спад интенсивностей (рисунок 15). Возможно, такое поведение примесей связано с присутствием Y в образце – как и в случае Се, его электронная конфигурация близка к конфигурации щелочных и щелочноземельных элементов. С ростом концентрации матрицы в образцах возрастает и интенсивность спектральных линий, вероятно, от большего количества электронов в дуговом облаке. Когда матрица состоит только из соединений РЗЭ и Nb, без ГП, интенсивность снижается из-за уменьшения количества быстрых электронов в плазме дуги вследствие неупругих соударений электронов с атомами элемента матрицы [284].

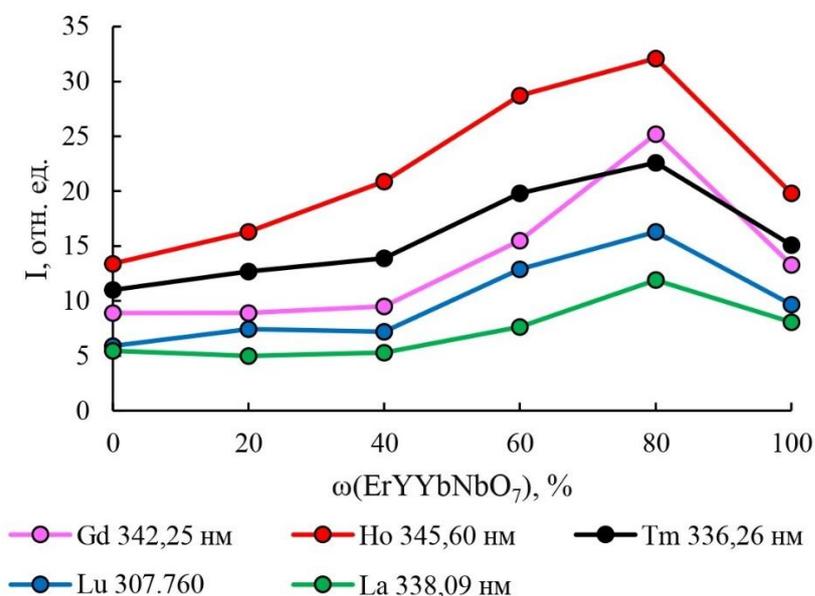


Рисунок 15. Влияние матрицы ниобатов РЗЭ на интенсивность спектральных линий примесных РЗЭ (ω – массовая доля редкоземельной матрицы)

3.4. Исследование возможностей ДАЭА ГА и ТКФ, легированных РЗЭ

Образцы фосфатов кальция обладают спектрами с меньшим количеством спектральных линий, чем РЗЭ-основы (рисунок 16). Исследование влияния основы на интенсивность спектральных линий проводили аналогично эксперименту, описанному в 3.1. В нижний электрод помещали смесь исследуемой основы с ГП (с шагом в 20%: 0% это ГП, 100% это ТКФ), а на верхний электрод с кратером «лунка» накапывали раствор, содержащий аналиты.

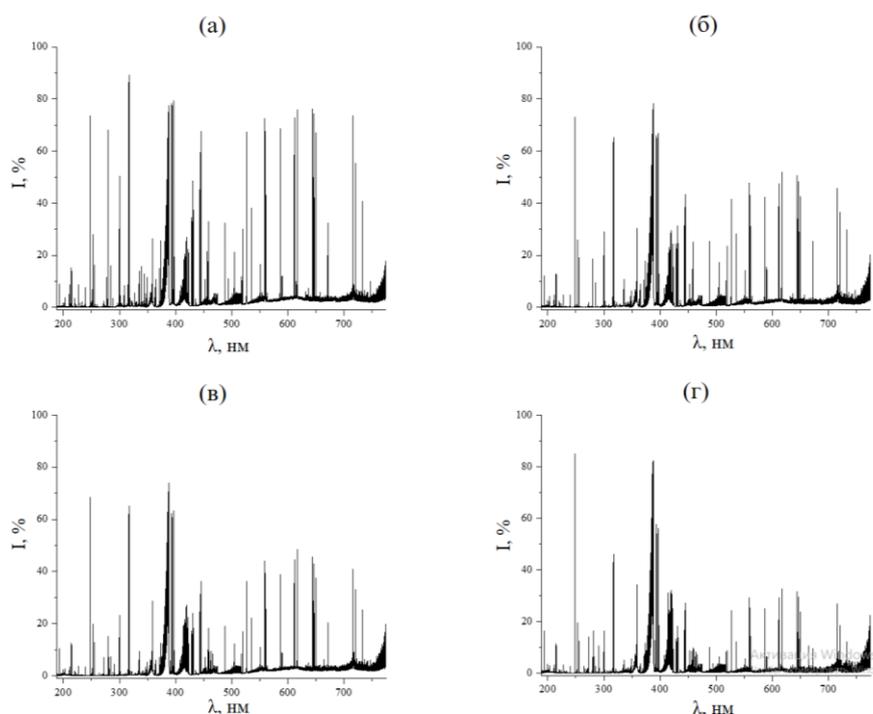


Рисунок 16. Эмиссионные спектры образцов фосфатов кальция: (а) ГА без примесей РЗЭ; (б) ТКФ без примесей РЗЭ; (в) ГА Eu 0,5; (г) ТКФ Eu 0,5

Установлено, что при испарении из электрода пробы с кальциевой основой наблюдается увеличение интенсивности линий [203]. Но при содержании ТКФ или ГА в образце более 10 масс. % происходит снижение аналитического сигнала (рисунок 17). Это связано с тем, что пробы ГА и ТКФ в процессе горения распыляются и частично выбрасываются из кратера электрода за счет термического удара. Снижение интенсивностей спектральных линий аналитов также обусловлено тем, что матрица на основе Са провоцирует снижение температуры дуговой плазмы, что приводит к уменьшению степени

ионизации определяемых элементов [203]. На основании предварительных экспериментов можно сделать вывод о целесообразности извлечения и концентрирования целевых примесей.

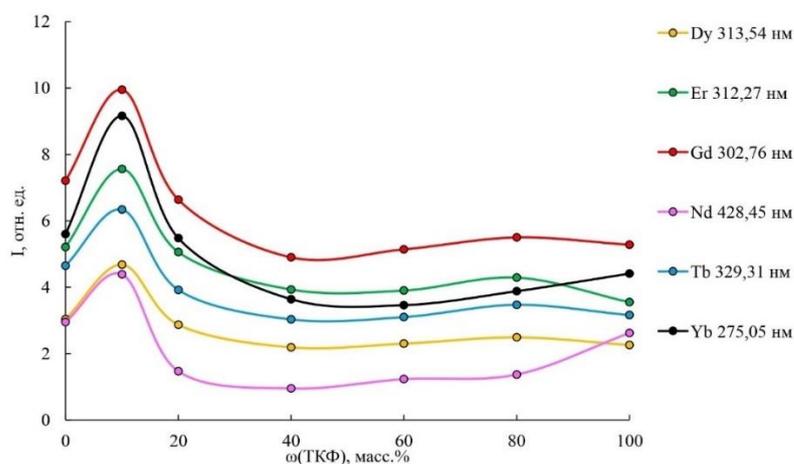


Рисунок 17. Влияние матрицы в ТКФ на интенсивность спектральных линий (\$\omega\$ – массовая доля ТКФ)

3.5. Исследование возможностей ДАЭА отходов ММ на основе SmCo и NdFeB

Отходы ММ на основе РЗЭ, содержащие Sm и Nd, имеют очень насыщенные линиями эмиссионные спектры, это осложняет выбор аналитических линий определяемых примесей (рисунок 18).

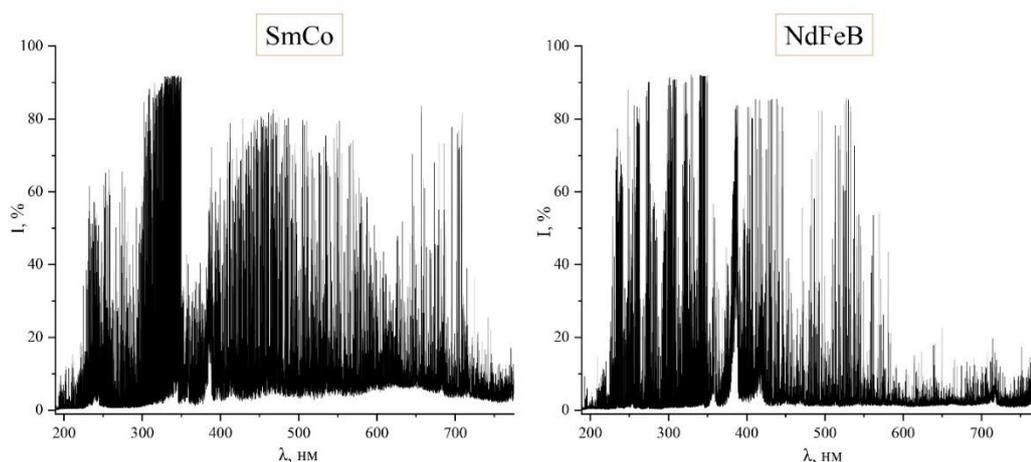


Рисунок 18. Эмиссионные спектры отходов SmCo- и NdFeB-магнитов

Построение градуировочных зависимостей в ДАЭА для отходов ММ на основе РЗЭ затруднено из-за нестереотипности состава отходов. Поэтому для анализа отходов ММ на основе NdFeB и SmCo оправдано использование извлечения и концентрирования целевых примесей.

Глава 4. Прямой ДАЭА материалов, содержащих РЗЭ

Для выбора параметров спектрометра и условий прямого ДАЭА с целью достижения требуемой чувствительности и точности определения целевых примесей проведены исследования для Lu_2O_3 и CeO_2 , направленные на выбор формы и размера электрода, силы тока и режимов генератора, массы и состава навески, вида носителя и количества спектрального буфера, межэлектродного расстояния и времени экспозиции.

4.1. Анализ Lu_2O_3 и CeO_2

4.1.1. Выбор условий

Исследование влияния формы и размера электрода на аналитический сигнал. Выбор электродов ограничивался электродами с толщиной стенок не более 1 мм с глубиной кратера не менее 3 мм в связи с медленным характером испарения обоих оксидов и для более равномерного нагревания пробы. В работе изучены камерные и обточенные электроды, а также электрод в форме «рюмка».

Установлено, что для Lu_2O_3 использование электрода с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 3 мм способствует увеличению интенсивности большинства линий определяемых элементов по сравнению с электродами типа «рюмка» или электродами с толщиной стенок 0,5 мм, при этом минимизируются выбросы пробы в первые секунды горения дуги (рисунок 19а). Для CeO_2 использование электрода с внутренним диаметром 5 мм и глубиной кратера 4 мм приводит к увеличению интенсивности большинства линий определяемых элементов (рисунок 19б).

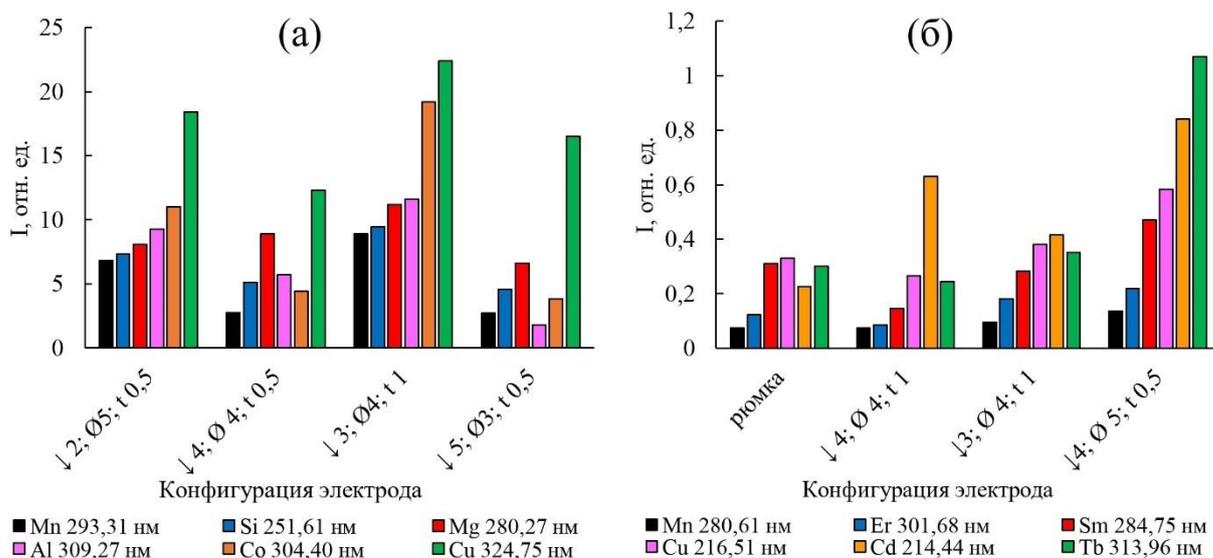


Рисунок 19. Выбор графитовых электродов для анализа Lu₂O₃ (а) и CeO₂ (б) (↓ – глубина кратера электрода, мм; Ø – диаметр кратера электрода, мм; t – толщина стенок электрода, мм)

Для Lu₂O₃ в качестве верхнего электрода рассмотрены электроды, заточенные на конус и на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5 мм. Выбран электрод с формой «усеченный конус». При его использовании разряд более стабилен и равномерно распределяется по всей рабочей поверхности в процессе горения дуги. Для CeO₂ в качестве верхнего электрода выбраны электроды, заточенные на конус 60°, так как использование данных электродов обеспечивает наибольшие значения интенсивностей спектральных линий.

Исследование влияния силы тока и режима работы генератора на аналитический сигнал. Изучено поведение примесей в режимах работы генератора, описанных в таблице 9. Динамика испарения НРЗЭ в режимах «постоянный» и «переменный» ток практически не меняется (режимы 1–3), в режимах «однополярный» и «переменный прерывистый» (режимы 4–7) происходит сдвиг начала активного парообразования и увеличение времени испарения пробы из канала графитового электрода (рисунок 20).

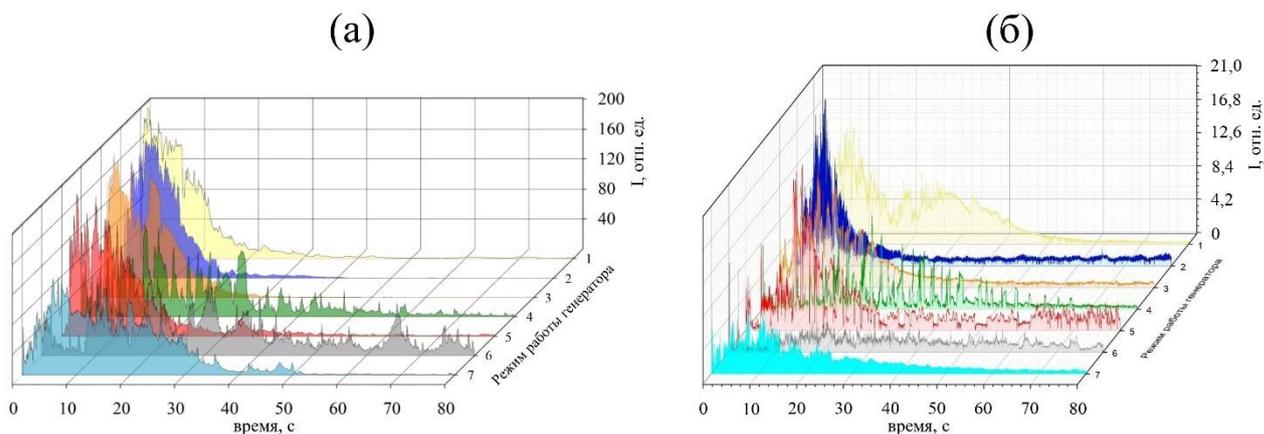


Рисунок 20. Кривые испарения Mg (280,27 нм) в Lu_2O_3 (а) и Fe (263,10 нм) в CeO_2 (б) при разных режимах работы генератора

На кривых испарения видно, что начало активного парообразования РЗЭ при использовании «однополярных» режимов начинается во второй половине экспозиции (рисунок 21). Это приводит к увеличению времени испарения пробы, при этом не наблюдается повышение интенсивности аналитических линий по сравнению с режимом работы генератора «постоянный ток».

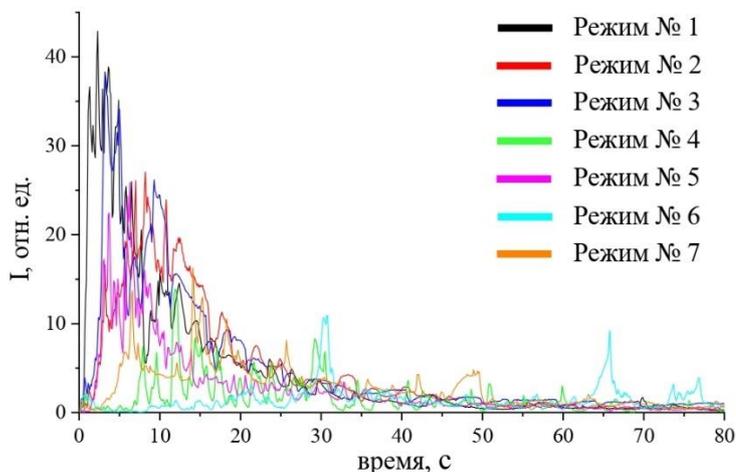


Рисунок 21. Кривые испарения Yb 289,14 нм в Lu_2O_3 при разных режимах работы генератора

При изучении режима постоянного отрицательного тока установлено, что аналитический сигнал растянут во времени, интенсивности спектральных линий гораздо ниже, чем при режиме постоянного положительного тока (рисунок 22). Это объясняется тем, что в режиме постоянного положительного тока нижний электрод с пробой является анодом, и разогревается сильнее. В

режиме постоянного отрицательного тока происходит обратный процесс: нижний электрод является катодом, температура, при которой испаряется проба – ниже, из-за этого поступление примесей в дуговую плазму происходит медленно и менее интенсивно.

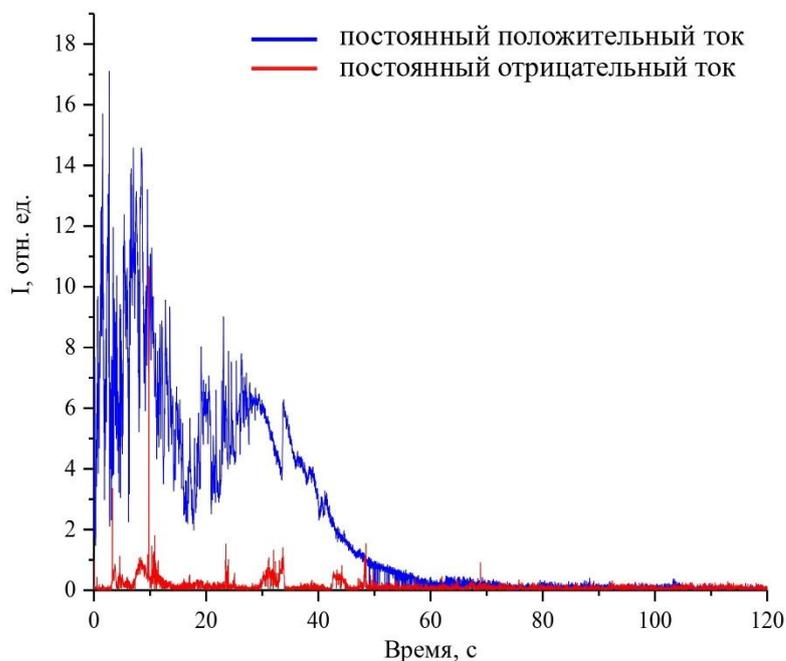


Рисунок 22. Кривые испарения Al (266,04 нм) в CeO₂ в режимах постоянного положительного и отрицательного токов

При варьировании силы тока (от 8 А до 20 А) наблюдается увеличение интенсивности линий примесных элементов. Вероятно, это связано с возрастанием скорости испарения пробы, которое приводит к уменьшению температуры плазмы дугового разряда и увеличению электронной концентрации; уменьшением флуктуаций интенсивности линий, вызванных, в основном, нестабильностью поступления пробы из электрода в разряд. С повышением силы тока увеличивается размер анодного пятна, электрод нагревается более равномерно, флуктуации в интенсивности сигнала при испарении пробы уменьшаются.

Для большинства аналитических линий РЗЭ и НРЗЭ максимальное значение интенсивности достигается при режиме работы генератора – постоянный ток, сила 20 А. Этот режим выбран для дальнейших исследований.

Исследование влияния ГП на кинетику испарения примесей и интенсивность спектральных линий. С целью изучения влияния количества ГП на исследуемые примеси, оксид РЗЭ смешивали с ГП в различных соотношениях $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП})$ (5 : 1; 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 5). Для более полного исследования рассчитывали температуру плазмы дугового разряда по формулам (5) и (6). Для этого использовали ступенчатый электрод с дополнительным кратером, куда помещали ZnO, что обеспечивало равномерное испарение Zn на протяжении всего времени экспозиции.

Из таблицы 18 видно, что температура (формула (5), пункт 1.1.2.3) плазмы повышается с увеличением содержания ГП, и это оказывает влияние на интенсивность спектральных линий примесей.

Таблица 18. Температура дуги (К) в зависимости от соотношения $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП})$ в Lu_2O_3

Основа	Чистый оксид	Значение $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП})$				
		5:1	2:1	1:1	1:2	1:5
Lu_2O_3	5950	6120	6480	6680	7160	7340

Интенсивность аналитических линий НРЗЭ в Lu_2O_3 уменьшается при увеличении содержания ГП (рисунок 23а), что можно объяснить образованием матричными РЗЭ низших оксидов, металлов и карбидов, влияющих на скорость и последовательность поступления примесей в плазму дугового разряда. Интенсивность линий РЗЭ при увеличении содержания ГП возрастает (рисунок 23б). Возможно, это обусловлено тем, что РЗЭ-матрица, как тугоплавкий элемент, удерживает родственные по свойствам компоненты, то есть другие РЗЭ, в то время как НРЗЭ попадают в плазму быстрее [75]. Выбор соотношения $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП})$ для CeO_2 показал, что интенсивность аналитических линий примесных элементов в CeO_2 уменьшается при увеличении содержания ГП (рисунок 23в), что схоже с поведением НРЗЭ в Lu_2O_3 .

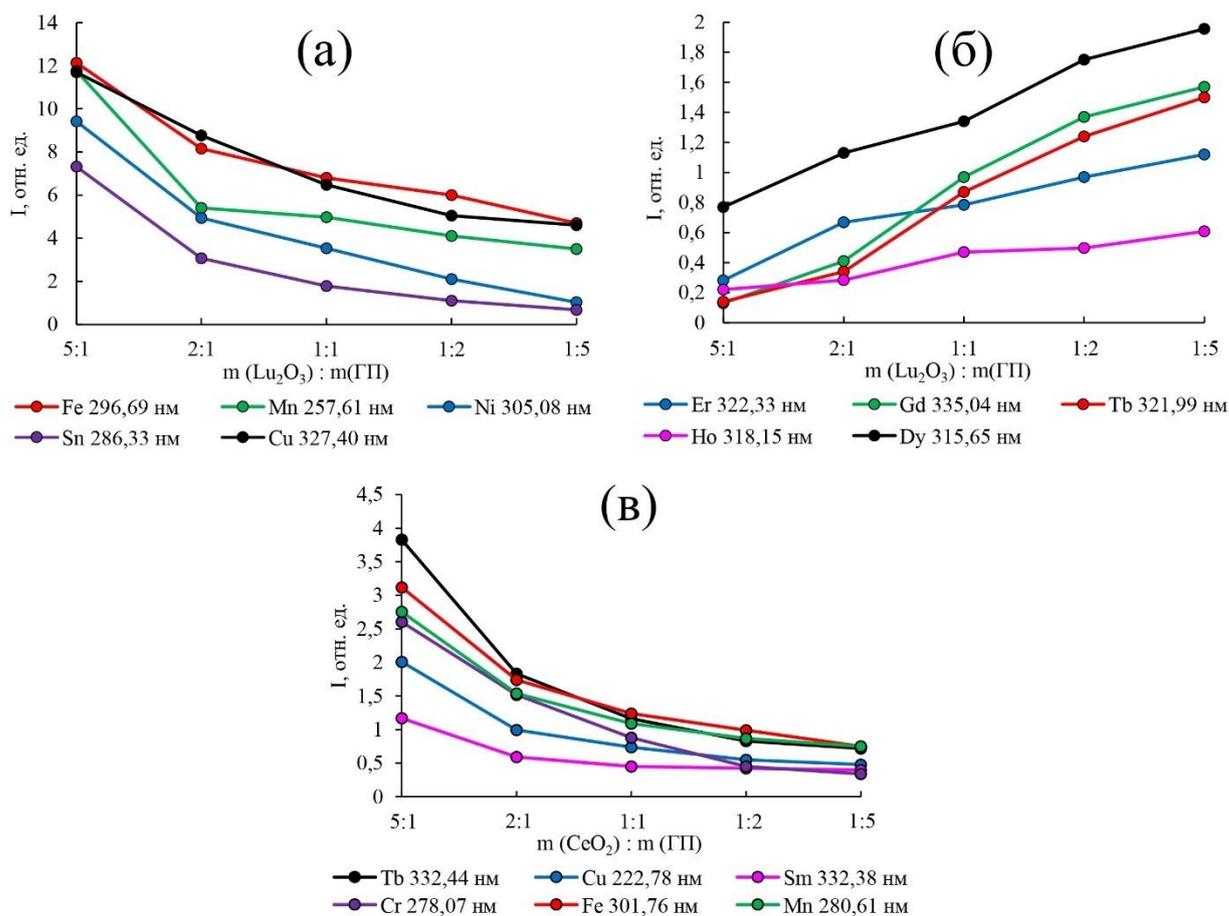


Рисунок 23. Изменение интенсивности линий примесных НРЗЭ (а) и РЗЭ (б) от отношения $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП})$ в Lu_2O_3 ; линий примесных элементов от отношения $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП})$ в CeO_2 (в)

Надо отметить, что изменение интенсивности аналитических линий примесных НРЗЭ при различном содержании ГП в пробе не связано с динамикой поступления элементов в процессе экспозиции, как видно на кривых испарения (рисунок 24а).

На кривых испарения РЗЭ (рисунок 24б) видно, что увеличение содержания ГП приводит к изменению в динамике поступления РЗЭ, наблюдается увеличение времени пребывания элементов в плазме дугового разряда, что и влияет на рост интенсивности линий. Эти изменения в кинетике испарения примесей нельзя объяснить только изменением температуры плазмы дугового разряда. Оксиды РЗЭ в присутствии ГП в плазме дуги частично восстанавливаются до металлов и низших оксидов. Также может происходить взаимодействие с углеродом с образованием

карбидов, которые влияют на поступление примесей в плазму дугового разряда [286].

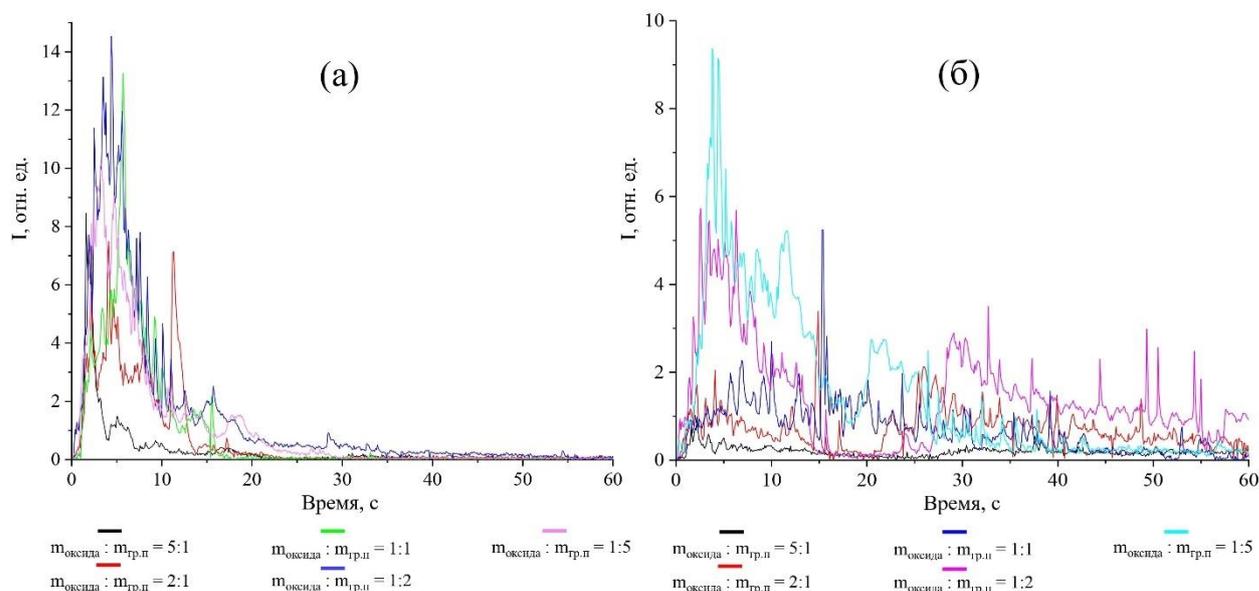


Рисунок 24. Кривые испарения Mg (277,67 нм) (а) и Dy (339,36 нм) (б) в Lu_2O_3 в зависимости от соотношения $m(\text{Lu}_2\text{O}_3) : m(\text{ГП})$

Для определения НРЗЭ в Lu_2O_3 выбрано соотношение оксида и ГП. $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП}) = 5:1$, а чтобы сократить источники погрешности, связанные со слишком сильным разбавлением пробы, для определения РЗЭ – выбрано соотношение 1:1. Для определения примесей в CeO_2 выбрано соотношение $m(\text{оксида}) : m(\text{ГП}) = 5:1$.

Исследование влияния носителей на кинетику парообразования примесей. Для исследования влияния добавок на испарение примесей в Lu_2O_3 и CeO_2 были исследованы следующие носители: Ga_2O_3 , NaCl , NaF , S .

Влияние носителей на кинетику испарения НРЗЭ связано с принадлежностью определяемого элемента к группе летучести. Присутствие NaCl , Ga_2O_3 и NaF увеличивает время пребывания легколетучих и среднелетучих примесей (Al , Bi , Fe , Mg , Pb , Sn , Mn , Zn и др.) в зоне разряда, что приводит к возрастанию интенсивности спектральных линий (рисунок 25).

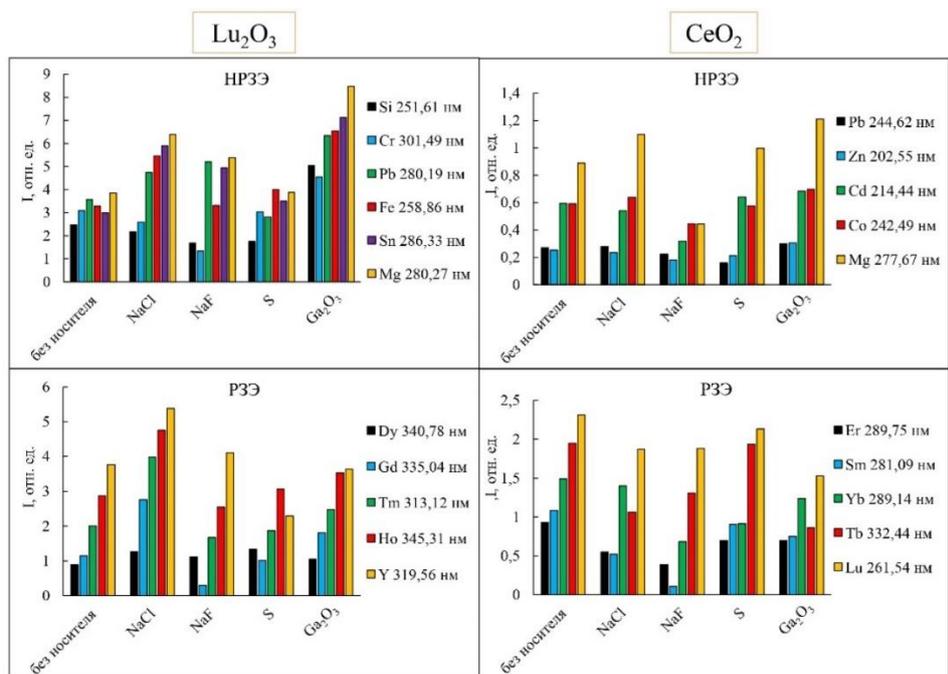


Рисунок 25. Интенсивности спектральных линий HPЗЭ и PЗЭ в Lu₂O₃ и CeO₂ в присутствии различных носителей

Испарение PЗЭ в присутствии носителей, практически аналогично испарению основного компонента. В случае Lu₂O₃, S не оказывает влияния на динамику поступления примесей; в присутствии NaCl происходит наиболее активное парообразование примесей (рисунок 26).

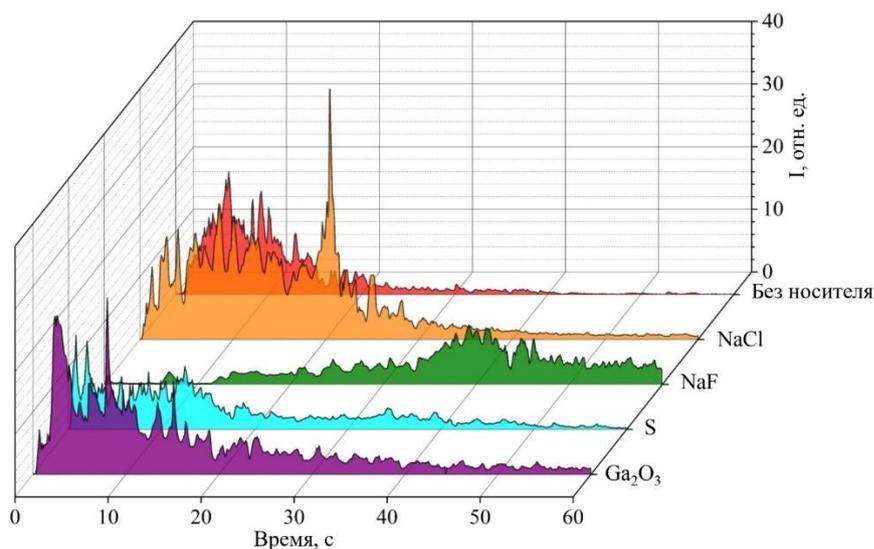


Рисунок 26. Кривые испарения Yb (289,14 нм) в присутствии различных носителей в Lu₂O₃

Наибольшие значения интенсивности спектральных линий для РЗЭ при этом наблюдаются в присутствии NaCl, для НРЗЭ – Ga₂O₃ (рисунок 25).

Результаты расчета температуры (формула (5), пункт 1.1.2.3) плазмы дугового разряда и электронной концентрации (формула (7), пункт 1.1.2.3) в Lu₂O₃ представлены в таблице 19.

Таблица 19. Температура и электронная концентрация в плазме дугового разряда в Lu₂O₃

Без носителя		5 масс. % NaCl		5 масс. % Ga ₂ O ₃	
Температура, К	$n_e \cdot 10^{14}, \text{см}^{-3}$	Температура, К	$n_e \cdot 10^{14}, \text{см}^{-3}$	Температура, К	$n_e \cdot 10^{14}, \text{см}^{-3}$
6680	2,3	5950	7,8	5600	8,1

Из представленных данных видно, что при введении 5 масс. % NaCl температура плазмы дугового разряда снижается на 730 К, при этом в среднем в 3 раза возрастает электронная концентрация. Причиной увеличения концентрации атомов РЗЭ в зоне разряда при введении в пробу NaCl может являться повышение струйности течения паров в связи с высокой упругостью атомного пара Na. Помимо этого, соприкосновение с горячей плазмой дугового разряда паров NaCl приводит к их диссоциации. Атомы Cl обладают большим сродством к электрону, и их наличие в плазме, приводит к увеличению времени пребывания атомов РЗЭ в зоне разряда [287].

Увеличение интенсивности спектральных линий НРЗЭ в Lu₂O₃ в присутствии Ga₂O₃ обусловлено стабилизацией горения дуги и установлением температуры, которая оптимальна для возбуждения большего числа примесей, также это может быть связано с условиями удаления примесей из зоны дугового разряда.

Концентрация атомов в плазме разряда обусловлена скоростью их поступления из пробы, зависящей от диффузии и уноса конвекционными потоками [288]. При введении в плазму Ga₂O₃ замедляются процессы диффузии и конвекционного уноса. Это приводит к увеличению

концентрации атомов примесей в зоне разряда, вследствие чего возрастает интенсивность их спектральных линий.

На основании проведенных исследований, для Lu_2O_3 в качестве носителя выбраны: NaCl при определении РЗЭ и Ga_2O_3 при определении НРЗЭ; для CeO_2 : Ga_2O_3 при определении НРЗЭ, для определения РЗЭ носитель не требуется. Содержание носителя в пробе – 5 масс. %.

Межэлектродное расстояние. Варьирование межэлектродного расстояния (от 3 до 5 мм) показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако расстояние 3 мм является оптимальным с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги.

Выбор времени экспозиции. Установлено, что большинство НРЗЭ испаряются менее чем за 80 с (рисунок 27а). При изучении кривых испарения РЗЭ для полного выгорания элементов требуется более 80 с (рисунок 27б). Так как разные элементы испаряются с разной скоростью, необходимо установить время анализа, за которое произойдет полное испарение всех примесей. Для определения всех примесей РЗЭ полное время экспозиции составило 120 с в случае, если необходимо определять только НРЗЭ, будет достаточно 100 с.

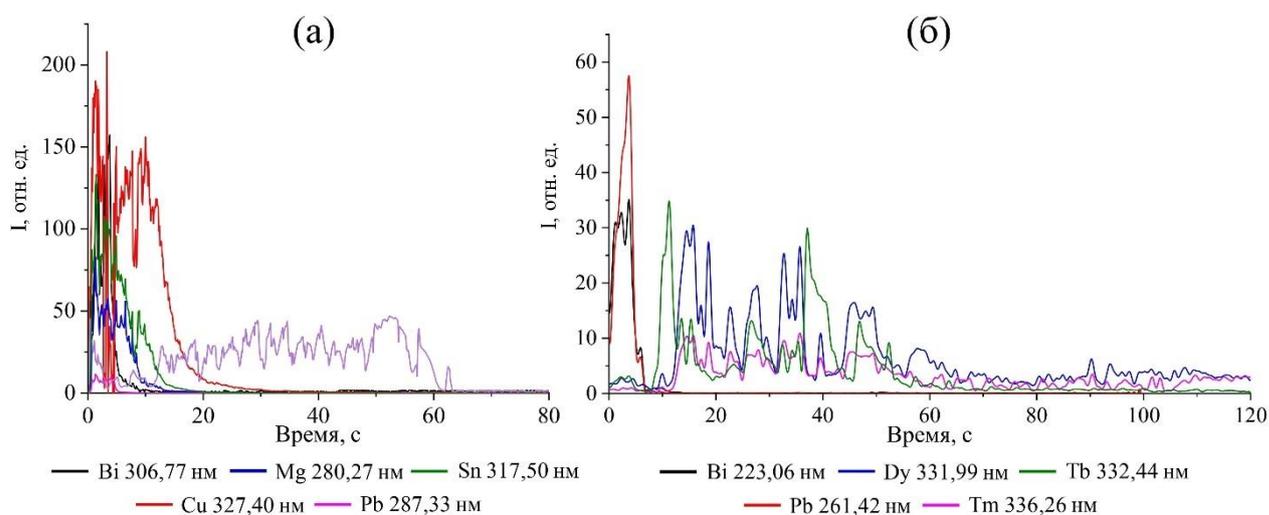


Рисунок 27. Кривые испарения элементов в Lu_2O_3 (а) и CeO_2 (б)

В таблице 20 представлено индивидуальное время экспозиции определяемых элементов в ранее выбранных условиях.

Таблица 20. Индивидуальное время экспозиции примесных элементов в Lu₂O₃ и CeO₂

Аналит	Время экспозиции, с		Аналит	Время экспозиции, с	
	Lu ₂ O ₃	CeO ₂		Lu ₂ O ₃	CeO ₂
Al	50	90	Ce	120	–
Bi	20	60	Er	120	120
Cd	20	20	Lu	–	120
Co	80	100	Gd	120	120
Cr	60	90	Ho	120	110
Cu	60	90	Eu	120	90
Fe	70	90	Dy	120	100
Mg	30	40	Ho	120	120
Mn	60	80	La	120	120
Mo	100	100	Nd	120	100
Ni	60	80	Pr	100	110
Pb	25	50	Sc	100	100
Sb	30	60	Sm	100	110
Si	80	100	Tb	120	120
Sn	50	60	Tm	120	110
Ti	100	100	Y	120	120
V	100	90	Yb	120	120
Zn	20	30			

Обобщенные результаты по выбору условий ДАЭА Lu₂O₃ и CeO₂ представлены в таблице 21.

Таблица 21. Выбранные параметры ДАЭА для анализа Lu₂O₃ и CeO₂

Параметр	Lu ₂ O ₃		CeO ₂	
	РЗЭ	НРЗЭ	РЗЭ	НРЗЭ
Режим измерения	Постоянный ток	Постоянный ток	Постоянный ток	Постоянный ток
Сила тока, А	20	20	20	20
Носитель	NaCl	Ga ₂ O ₃	Без носителя	Ga ₂ O ₃
Масса и состава навески, мг	31,5 (15 мг ГП + 15 мг Lu ₂ O ₃ + 1,5 мг NaCl)	31,5 (5 мг ГП + 25 мг Lu ₂ O ₃ + 1,5 мг Ga ₂ O ₃)	30 (5 мг ГП + 25 мг CeO ₂)	31,5 (5 мг ГП + 25 мг CeO ₂ + 1,5 мг Ga ₂ O ₃)
Экспозиция, с	120	100	120	100
Межэлектродный промежуток, мм	3	3	3	3
Конфигурация нижнего электрода	Ø 4, ↓ 3, t 1	Ø 4, ↓ 3, t 1	Ø 5, ↓ 4, t 0,5	Ø 5, ↓ 4, t 0,5
Конфигурация верхнего электрода	Усеченный конус	Усеченный конус	Конус 60°	Конус 60°

4.1.2. Разработка методики

Градуировочные зависимости строили с использованием чистых оксидов и образцов сравнения ГП с известными значениями концентраций вводимых

примесей. Пример полученных градуировочных зависимостей представлены на рисунке 28.

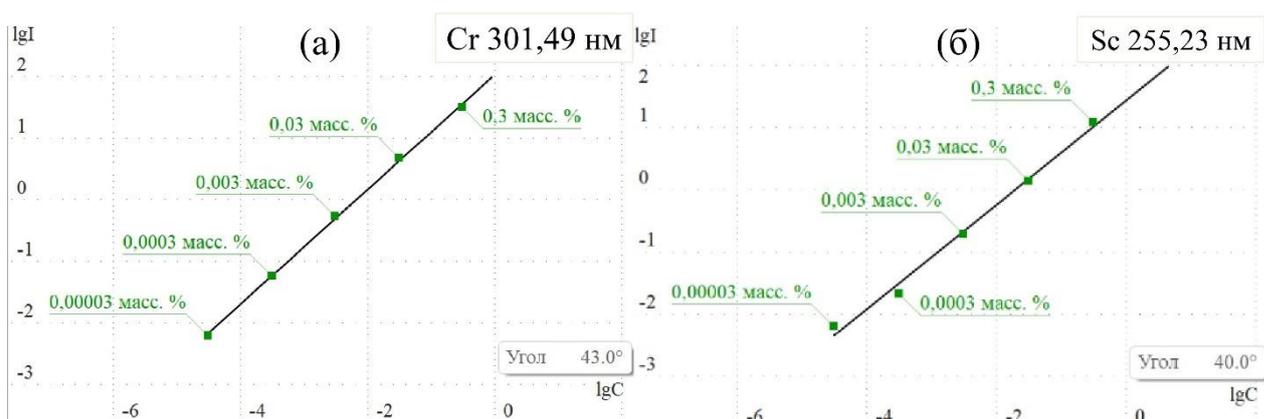


Рисунок 28. Градуировочные зависимости для определения Cr (а) и Sc (б) в Lu_2O_3

При разработке методики были оценены границы определяемых содержаний примесей, представленные в таблице 22 соответственно.

Таблица 22. Диапазоны определяемых содержаний аналитов в Lu_2O_3 и CeO_2

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %
Lu_2O_3			
Al	$1,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-2}$	Zn	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-2}$
Bi	$3,0 \cdot 10^{-5} - 7,0 \cdot 10^{-2}$	Ce	$3,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Cd	$6,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	Dy	$1,0 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Co	$3,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	Er	$1,0 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-1}$	Eu	$3,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-6} - 3,0 \cdot 10^{-2}$	Gd	$3,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	Ho	$3,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Mg	$3,0 \cdot 10^{-6} - 3,0 \cdot 10^{-1}$	La	$3,0 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-6} - 3,0 \cdot 10^{-1}$	Nd	$3,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Mo	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-2}$	Pr	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	Sc	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-6} - 3,0 \cdot 10^{-1}$	Sm	$3,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Sb	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-2}$	Tb	$3,0 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	Tm	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Sn	$3,0 \cdot 10^{-6} - 3,0 \cdot 10^{-2}$	Y	$5,0 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Ti	$1,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-2}$	Yb	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
V	$3,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-2}$		
CeO_2			
Al	$5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
Bi	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$	Dy	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$
Cd	$1,0 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-2}$	Er	$1,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
Co	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$	Eu	$5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
Cr	$5,0 \cdot 10^{-6} - 7,0 \cdot 10^{-1}$	Gd	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$	Ho	$1,0 \cdot 10^{-3} - 1,0$

Окончание таблицы 22

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$	La	$1,0 \cdot 10^{-3} - 1,0$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	Lu	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	Nd	$1,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
Mo	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-2}$	Pr	$1,0 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Ni	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	Sc	$1,0 \cdot 10^{-5} - 7,0 \cdot 10^{-1}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-1}$	Sm	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Sb	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$	Tb	$3,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$	Tm	$3,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$
Sn	$5,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$	Y	$5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$
Ti	$1,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-1}$	Yb	$1,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-1}$
V	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$		

Оценка метрологических характеристик осуществлена в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [280] и представлена в приложении А. Обобщая информацию, следует отметить, что для Lu_2O_3 ОСКО на уровне ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$) масс. % определяемых содержаний находится в диапазоне (12,0–17,3) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$) масс. % – (5,1–15,7) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-2} - 1,0$) масс. % – (1,2–9,0) отн. %. Для CeO_2 ОСКО на уровне ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$) масс. % определяемых содержаний находится в диапазоне (13,0–18,0) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$) масс. % – (6,2–14,0) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-2} - 1,0$) масс. % – (0,3–5,4) отн. %.

Контроль правильности в разработанной методике осуществляется методом введено-найдено.

Проведено сравнение метрологических показателей разработанной методики и методики по ГОСТ 23862-79 [186] (таблица 23). Нижняя граница диапазона определяемых содержаний элементов в исследуемых оксидах для большинства элементов находится в интервале ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-4}$) масс. %, что существенно ниже, чем в действующих методиках прямого ДАЭА [186]. Также благодаря разработанной методике удалось расширить перечень определяемых элементов.

Таблица 23. Метрологические характеристики стандартизованной и разработанной методик ДАЭА Lu₂O₃ и CeO₂

Lu₂O₃				
Определяемый элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %		Допускаемое расхождение*	
	ГОСТ 23862-79	Разработанная методика	ГОСТ 23862-79	Разработанная методика
Al	–	1,0·10 ⁻⁶ –3,0·10 ⁻²	–	1,1–1,7
Bi	–	3,0·10 ⁻⁵ –7,0·10 ⁻²	–	1,3–1,6
Cd	–	6,0·10 ⁻⁶ –1,0·10 ⁻¹	–	1,6–2,1
Co	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁵ –1,0·10 ⁻¹	2,4–2,8	1,3–1,5
Cr	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻¹	2,4–2,8	1,2–1,5
Cu	1,0·10 ⁻⁵ –5,0·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁶ –3,0·10 ⁻²	2,0–4,0	1,1–2,0
Fe	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁶ –1,0·10 ⁻¹	2,8–4,0	1,0–1,7
Mg	–	3,0·10 ⁻⁶ –3,0·10 ⁻¹	–	1,5–2,3
Mn	1,0·10 ⁻⁵ –5,0·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁶ –3,0·10 ⁻¹	2,0–2,8	1,2–1,6
Mo	–	3,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻²	–	1,5–2,4
Ni	1,0·10 ⁻³ –5,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁶ –1,0·10 ⁻¹	2,4–2,8	1,4–2,2
Pb	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻¹	2,4–2,8	1,1–1,5
Sb	–	3,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻²	–	1,7–2,2
Si	5,0·10 ⁻⁴ –5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻⁵ –1,0·10 ⁻¹	2,8–4,0	1,8–2,2
Sn	–	3,0·10 ⁻⁶ –3,0·10 ⁻²	–	1,2–2,0
Ti	1,0·10 ⁻³ –5,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻⁴ –3,0·10 ⁻²	2,8–4,0	1,2–1,8
V	5,0·10 ⁻⁴ –5,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁵ –5,0·10 ⁻²	2,4–2,8	1,2–1,5
Zn	–	3,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻²	–	1,3–1,7
Ce	5,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻¹	1,6–1,9	1,1–1,7
Dy	3,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻⁴ –3,0·10 ⁻¹	1,6–2,0	1,2–1,5
Er	1,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻⁴ –3,0·10 ⁻¹	1,6–1,7	1,2–1,7
Eu	5,0·10 ⁻³ –5,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁵ –1,0·10 ⁻¹	1,6–2,0	1,2–1,6
Gd	3,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻⁵ –1,0·10 ⁻¹	1,7–1,9	1,2–1,8
Ho	1,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻⁵ –1,0·10 ⁻¹	1,6–2,1	1,1–1,4
La	5,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻⁴ –3,0·10 ⁻¹	1,5–1,9	1,2–1,6
Nd	5,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻¹	1,5–1,8	1,1–1,4
Pr	5,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻¹	1,5–1,8	1,3–1,6
Sc	–	3,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻¹	–	1,1–1,6
Sm	1,0·10 ⁻² –1,0·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻¹	1,7–1,9	1,5–1,9
Tb	5,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻⁴ –3,0·10 ⁻¹	1,8–1,9	1,4–1,6
Tm	1,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	5,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻¹	1,6–2,0	1,1–1,8
Y	1,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	5,0·10 ⁻⁴ –3,0·10 ⁻¹	1,6–2,0	1,6–1,8
Yb	1,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻¹	1,6–2,0	1,4–1,8
CeO₂				
Определяемый элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %		Допускаемое расхождение*	
	ГОСТ 23862–79	Разработанная методика	ГОСТ 23862–79	Разработанная методика
Al	–	5,0·10 ⁻⁵ –5,0·10 ⁻¹	–	1,5–1,7
Bi	–	1,0·10 ⁻⁶ –1,0	–	1,2–2,3
Cd	–	1,0·10 ⁻⁶ –5,0·10 ⁻²	–	1,5–1,9
Co	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻⁶ –1,0	2,4–2,8	1,3–1,8
Cr	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻⁶ –7,0·10 ⁻¹	2,4–2,8	1,3–1,8
Cu	1,0·10 ⁻⁵ –1,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻⁵ –5,0·10 ⁻¹	2,0–4,0	1,1–2,4
Fe	5,0·10 ⁻⁴ –5,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻⁵ –5,0·10 ⁻¹	2,8–4,0	1,2–2,8
Mg	–	5,0·10 ⁻⁵ –1,0·10 ⁻¹	–	1,2–2,5
Mn	1,0·10 ⁻⁵ –5,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁶ –1,0·10 ⁻¹	2,0–2,8	1,1–2,1
Mo	–	3,0·10 ⁻⁵ –3,0·10 ⁻²	–	1,5–2,0
Ni	1,0·10 ⁻³ –1,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻⁵ –1,0	2,4–2,8	1,4–2,3
Pb	5,0·10 ⁻⁴ –1,0·10 ⁻²	7,3·10 ⁻⁶ –3,0·10 ⁻¹	2,4–2,8	1,4–1,8

Окончание таблицы 23

Определяемый элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %		Допускаемое расхождение*	
	ГОСТ 23862–79	Разработанная методика	ГОСТ 23862–79	Разработанная методика
Sb	–	$1,0 \cdot 10^{-4}$ –1,0	–	1,1–1,5
Si	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$ –1,0	2,8–4,0	1,2–1,4
Sn	–	$4,7 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	–	1,1–1,3
Ti	$1,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	2,8–4,0	1,3–1,5
V	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	2,4–2,8	1,2–1,7
Zn	–	$1,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	–	1,2–1,9
Dy	$1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ –1,0	1,7–2,1	1,0–1,8
Er	$5,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	1,6–2,1	1,2–1,5
Eu	$3,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	1,8–2,7	1,2–1,7
Gd	$5,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$ –1,0	1,7–2,2	1,0–1,8
Ho	$3,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ –1,0	1,7–2,2	1,8–2,0
La	$5,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ –1,0	1,6–2,5	1,3–2,0
Lu	$5,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ –1,0	1,6–2,2	1,0–1,8
Nd	$3,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	1,9–2,5	1,5–1,7
Pr	$3,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$ –1,0	1,8–2,4	1,2–2,2
Sc	–	$1,0 \cdot 10^{-5}$ – $7,0 \cdot 10^{-1}$	–	1,1–2,1
Sm	$1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	1,7–2,5	1,3–1,9
Tb	$1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	1,8–2,1	1,8–2,1
Tm	$5,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$ –1,0	1,5–2,3	1,2–2,2
Y	$5,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ –1,0	1,8–2,1	1,2–1,6
Yb	$5,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-1}$	1,7–2,2	1,2–1,7

*Допускаемое расхождение рассчитывалось как отношение результатов наибольшего к наименьшему

4.1.3. Апробация методики

Контроль правильности результатов, полученных по разработанной методике, проводили сопоставлением с методом МС-ИСП (таблица 24). Сравнение полученных значений и оценка по критерию Стьюдента ($t_{\text{расч.}} < t_{\text{таблич.}} = 4,30$ для всех элементов) подтвердили, что разница между результатами не является статистически значимой.

Таблица 24. Сравнение результатов определения примесей в Lu_2O_3 и CeO_2 полученных с помощью разработанной методики ДАЭА, с МС-ИСП ($x \pm \Delta$ при $P = 0,95$, $n = 3$), масс. %

Lu₂O₃							
Элемент	ДАЭА	МС-ИСП	$t_{\text{расч.}}$	Элемент	ДАЭА	МС-ИСП	$t_{\text{расч.}}$
Al	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	1,70	V	$(5,2 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	3,08
Bi	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	2,60	Zn	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	–	–
Co	$(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	3,01	Ce	$(7,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(7,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	2,27
Cr	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	2,60	Dy	$(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	1,03
Fe	$(9,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(8,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	0,44	Er	$(3,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	1,29
Mg	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	–	–	Eu	$(7,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	$(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	2,20
Mn	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,85	Ho	$(7,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	$(7,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	3,58
Mo	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	1,67	La	$(9,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(9,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	1,39

Окончание таблицы 24

Элемент	ДАЭА	МС–ИСП	t _{расч.}	Элемент	ДАЭА	МС–ИСП	t _{расч.}
Ni	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	2,35	Nd	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	3,67
Cd	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	2,96	Pr	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	–
Cu	$(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	2,82	Sc	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	4,20
Pb	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	0,38	Sm	$(6,0 \pm 3,4) \cdot 10^{-4}$	$(6,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	4,16
Sb	$(9,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(9,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	1,17	Tb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$(7,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	3,22
Sn	$(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	2,82	Tm	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(7,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	3,46
Si	$(9,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	$(9,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	2,84	Y	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	2,56
Ti	$(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	2,55	Yb	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	1,52
CeO₂							
Элемент	ДАЭА	МС–ИСП	t _{расч.}	Элемент	ДАЭА	МС–ИСП	t _{расч.}
Al	$(5,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	1,41	Lu	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	2,07
Bi	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	1,67	Dy	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	1,58
Co	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	1,30	Er	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	2,79
Cr	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	1,74	Eu	$(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	2,56
Fe	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$<2,1 \cdot 10^{-3}$	–	Ho	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	3,30
Mn	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	2,17	La	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	3,67
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	$(7,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-6}$	–	Nd	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$(6,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	–
Cu	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	2,82	Pr	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	–
Sb	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	2,56	Gd	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	2,87
Sn	$(9,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(8,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	3,17	Sm	$(7,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(7,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	4,09
Si	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	1,84	Tb	$(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$<6,9 \cdot 10^{-2}$	–
Ti	$(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	3,17	Tm	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	1,09
V	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	–	Y	$(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(8,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	–
Zn	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	1,28	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	–

4.2. Анализ ниобатов РЗЭ

4.2.1. Выбор условий

В пункте 3.3 установлено, что в присутствии носителя NaCl существенных различий между испарением примесей из матриц ниобатов РЗЭ и смеси оксидов РЗЭ и Nd не наблюдается (рисунок 14). Исходя из полученной информации принято решение выбрать те же условия ДАЭА ErY₂YbNbO₇, что и для оксидов РЗЭ (пункт 4.1.1; [4]). Для анализа использовали камерный электрод (Ø 5 мм, ↓ 4 мм, t 0,5 мм); постоянный ток силой 20 А; массу навески 31 мг, состоящую из 24 мг пробы, 6 мг ГП (на основании пункта 3.2.5. и рисунка 15) и 1,5 г носителя NaCl; межэлектродный промежуток 3 мм. Время экспозиции составило 100 с, что достаточно для полного испарения пробы (рисунок 29).

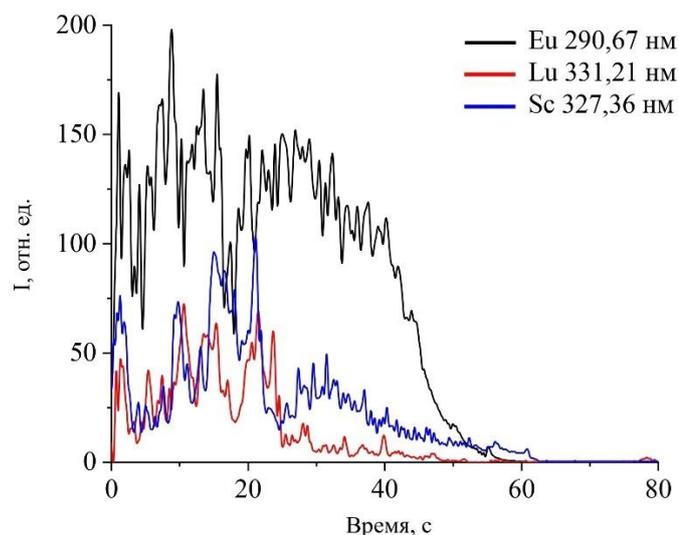


Рисунок 29. Кривые испарения РЗЭ в ErYbNbO_7

4.2.2. Разработка методики

Градуировочная зависимость для линии $\text{Eu } 272,78 \text{ нм}$ представлена на рисунке 30. Для построения градуировочной зависимости использовали смесь Er_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Nb_2O_5 , чистые по определяемым примесям, и образцы сравнения графитового порошка с известным содержанием РЗЭ.

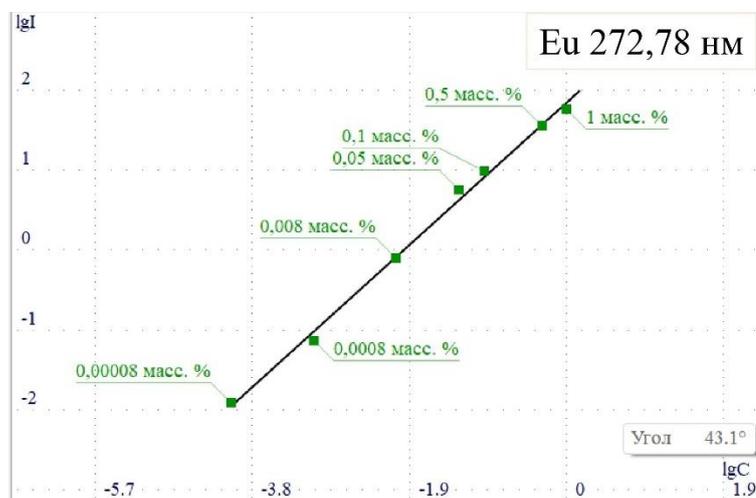


Рисунок 30. Градуировочная зависимость для определения Eu в ErYbNbO_7 (линия $\text{Eu } 272,78$)

Диапазоны определяемых содержаний РЗЭ в ErYbNbO_7 представлены в таблице 25.

Таблица 25. Диапазоны определяемых содержаний примесей в ErYbNbO₇

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %
Ce	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	Nd	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Dy	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	Sc	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Eu	$8,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	Pr	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$
Gd	$5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$	Sm	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$
Ho	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	Tb	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0$
La	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	Tm	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$
Lu	$5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$		

Метрологические показатели разработанной методики в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [280] представлены в приложении Б. Подводя итог оценке метрологических характеристик, следует отметить, что ОСКО на уровне ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$) масс. % определяемых содержаний находится в диапазоне (12,6–17,6) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$) масс. % – (6,2–16,6) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-2} - 1,0$) масс. % – (0,6–7,1) отн. %.

В разработанных методиках контроль правильности осуществляется методом введено-найдено.

4.2.3. Апробация методики

Контроль правильности результатов, полученных по разработанной методике, проводили с использованием метода МС-ИСП. Результаты представлены в таблице 26. Сравнение полученных значений и оценка по критерию Стьюдента ($t_{\text{расч.}} < t_{\text{таблич.}} = 4,30$ для всех элементов) подтвердили, что разница между результатами не является статистически значимой.

Таблица 26. Сравнение результатов определения примесей в ErYbNbO₇, полученных с помощью разработанной методики ДАЭА, с МС-ИСП ($x_i \pm \Delta_i$ при $P = 0,95$, $n = 3$), масс. %

Элемент	BAR7 30S			BAR7 10T		
	ДАЭА	МС-ИСП	$t_{\text{расч.}}$	ДАЭА	МС-ИСП	$t_{\text{расч.}}$
Ce	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	2,07	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	2,89
Dy	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	1,72	$(9,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,94
Eu	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	2,07	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	3,63
Gd	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	3,85	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	1,84

Окончание таблицы 26

Элемент	BAR7 30S			BAR7 10T		
	ДАЭА	МС-ИСП	t _{расч.}	ДАЭА	МС-ИСП	t _{расч.}
Ho	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	2,62	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	–
La	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	0,56	$(7,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	3,72
Lu	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	3,39	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,94
Nd	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,84	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(7,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	1,17
Pr	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	–	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	–
Sc	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	–	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	–
Sm	$(6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	2,01	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	–
Tb	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	2,44	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	–
Tm	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	–	$(9,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	–
Элемент	BAR7 30T1			BAR7 30T2		
	ДАЭА	МС-ИСП	t _{расч.}	ДАЭА	МС-ИСП	t _{расч.}
Ce	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	3,78	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	2,59
Dy	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	2,17	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	3,45
Eu	$(9,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	3,12	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	1,26
Gd	$(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	2,44	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	4,13
Ho	$(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	0,92	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,55
La	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	3,45	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	3,67
Lu	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	2,34	$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	2,77
Nd	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	1,87	$(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	3,45
Pr	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,98	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,38
Sc	$(8,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	2,15	$(7,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	–
Sm	$(8,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(9,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	3,45	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	3,33
Tb	$(5,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	1,11	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	2,03
Tm	$(6,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(6,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	1,09	$(7,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(6,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,91

Глава 5. Химико-спектральный ДАЭА материалов, содержащих РЗЭ

5.1. Исследование возможностей сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te и РЗЭ в водных средах

Для оценки возможностей сорбентов проведено извлечение целевых примесей из водных растворов с добавлением минеральных кислот. Присутствие кислоты обеспечивает протонирование азотсодержащих функциональных групп, что способствует их взаимодействию с атомами аналитов. В пластиковую пробирку объемом 15 мл вводили 5 мл деионизированной воды, стандартные растворы сорбируемых элементов (концентрация каждого элемента в итоговом растворе составляла 1 мг/л), HCl/HNO₃/H₂SO₄ (0,1 М в итоговом растворе). Деионизированной водой доводили до метки. В полученный раствор вводили 0,1 г сорбента. Пробирки помещали в ультразвуковую ванну, выдерживали 1 ч при 100 °С, взбалтывая растворы каждые 10 мин. Далее охлаждали в течение 10 мин и фильтровали. Фильтрат анализировали методом АЭС-ИСП. Результаты сорбционного извлечения представлены в таблице 27.

Таблица 27. Извлечение элементов из водных растворов изучаемыми сорбентами, степень сорбционного извлечения, %

Извлечение As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te										
Элемент	Сорбенты									
	Ам		ПТЭ		ЭД		Тол		ДТУК	
Кислота	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
As	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Bi	99	100	100	100	97	98	95	92	100	100
Cd	25	24	14	22	45	12	8	–	31	33
Cu	98	99	90	52	97	97	79	82	99	99
Se	99	99	100	100	99	98	76	80	97	94
Te	96	99	100	99	98	99	90	95	99	99
Mo	99	66	73	20	93	97	93	95	52	55
Sb	100	100	95	98	100	97	99	99	86	80
Sn	46	47	33	32	59	41	98	98	59	47

Окончание таблицы 27

Извлечение РЗЭ							
Элемент	Сорбенты						
	Ам	ПТЭ	ЭД	Тол	ДТУК		
Кислота	НСІ	НСІ	НСІ	НСІ	НСІ	ННО ₃	Н ₂ SO ₄
Ce	21	7	–	–	73	69	54
Pr	28	9	–	–	72	70	58
Nd	27	8	–	–	71	67	50
Sm	27	8	–	10	66	66	49
Eu	25	10	–	–	62	63	45
Gd	21	6	–	–	55	59	40
Tb	21	7	–	–	55	58	40
Dy	26	7	–	7	52	56	38
Ho	25	10	–	4	48	52	35
Er	23	–	–	–	45	51	34
Tm	23	6	–	–	42	49	32
Yb	21	–	–	–	41	47	31
Lu	25	10	–	–	35	45	28
Sc	21	8	–	–	72	34	27
Y	21	6	–	6	42	49	32
La	22	7	–	8	74	71	56

«←» – степень сорбционного извлечения составляет менее 5 %

Установлено, что для извлечения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te, Cd, Sn больше всего подходит сорбент ЭД. Он обеспечивает наибольшие степени извлечения аналитов среди остальных сорбентов, при этом не извлекая РЗЭ. Эффективнее остальных сорбентов РЗЭ извлекает ДТУК (таблица 27). Отмечено, что сорбционное извлечение из солянокислых растворов выше, чем из азотнокислых. Исходя из этого, можно сделать вывод, что при одинаковой растворимости образцов в разных минеральных кислотах, следует выбрать НСІ – хлорид-ионы соляной кислоты участвуют в комплексообразовании примесного металла и сорбента.

Оценку возможностей сорбентов также проводили в растворах, имитирующих матрицу. В пластиковую пробирку объемом 15 мл вводили стандартные растворы для имитации матрицы материала, в объемах, указанных в таблице 28, стандартные растворы сорбируемых элементов (концентрация каждого элемента в итоговом растворе составляла 1 мг/л), НСІ (0,1 М в

итоговом растворе). Деионизированной водой доводили до метки. В полученный раствор вводили 0,1 г сорбента. Пробирки помещали в ультразвуковую ванну, выдерживали 1 ч при 100 °С, взбалтывая каждые 10 мин. Далее охлаждали в течение 10 мин и фильтровали. Фильтрат анализировали методом АЭС-ИСП.

Таблица 28. Объем и концентрация вводимых стандартных растворов для создания модельных растворов

Матрица	Объем и концентрация вводимых стандартных одноэлементных растворов
ErCl ₃ /Er(NO ₃) ₃	5 мл раствора Er (10 г/л)
YCl ₃ /Y(NO ₃) ₃	5 мл раствора Y (10 г/л)
YbCl ₃ /Yb(NO ₃) ₃	5 мл раствора Yb (10 г/л)
LuCl ₃	5 мл раствора Lu (10 г/л)
ScCl ₃	5 мл раствора Sc (10 г/л)
SmCo	3 мл раствора Sm (10 г/л) и 2 мл раствора Co (10 г/л)
NdFeB	2 мл раствора Nd (10 г/л), 2,7 мл раствора Fe (10 г/л), 0,3 мл раствора B (10 г/л)

При переходе от водных растворов к редкоземельной матрице степень сорбционного извлечения снижается (таблица 29). Это связано с пространственным затруднением соединения аналитов и атомов сорбента, вследствие чего не достигаются отличные от водных растворов результаты. В связи с этим необходимо выбрать условия сорбционного концентрирования, способствующие полному извлечению примесей.

Таблица 29. Степень сорбционного извлечения элементов (%) из растворов с редкоземельной матрицей сорбентом ЭД

Элемент	Объект		
	Er(NO₃)₃·5H₂O	SmCo	NdFeB
As	100	70	19
Cu	61	95	25
Cd	65	70	27
Se	11	85	100
Te	76	93	87
Bi	65	96	100
Mo	87	100	75
Sn	85	85	84
Sb	92	62	70

Для сорбционного извлечения целевых As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te, Cd, Sn в отходах ММ на основе РЗЭ, а также гидратированных солей РЗЭ выбран сорбент ЭД. Для сорбционного извлечения целевых РЗЭ из ГА и ТКФ выбран сорбент ДТУК с учетом степени извлечения им РЗЭ более 50 %.

5.2. Химико-спектральный анализ солей РЗЭ и отходов ММ

5.2.1. Выбор условий сорбционного концентрирования

Серию экспериментов по выбору условий сорбционного извлечения проводили также с использованием модельных смесей (таблица 28), концентрация извлекаемых аналитов составляла 1 мг/л.

Добавление сорбционных реагентов. Для увеличения степени сорбционного извлечения аналитов использовали сорбционные реагенты, способствующие образованию комплексов в системе металл-сорбент-хлорид. Установлено, что As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te полностью извлекаются из модельных растворов сорбентом ЭД без введения дополнительных реагентов. В случае Sn и Cd удалось достичь степени сорбции не более 60 %. Поэтому исследовали влияние органических соединений и аммиака на извлечение этих элементов, благодаря их возможности образовывать комплексные соединения с этими элементами [289–304]. На примере модельной матрицы SmCo установлено, что полностью сорбировать Sn и Cd можно с помощью метиламина (рисунок 31) концентрацией 50 мг/л.

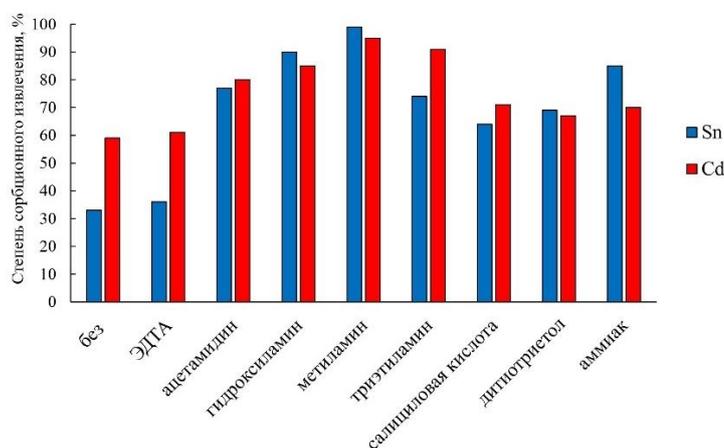


Рисунок 31. Влияние дополнительных сорбционных реагентов на извлечение Sn и Cd в модельной матрице SmCo сорбентом ЭД

Выбор концентрации соляной кислоты. Кислотность раствора оказывает существенное влияние на сорбцию, так как она определяет поверхностный заряд сорбента, а также степень ионизации аналитов. Благодаря протонированию азотсодержащих функциональных групп предполагается более высокая степень сорбционного извлечения. Но сильноокислая среда раствора может нарушать установленное сорбционное равновесие и даже разрушать функциональные группы сорбента. Влияние кислотности раствора на сорбционное извлечение исследовали при различных концентрациях соляной кислоты. На примере модельной матрицы ErCl_3 установлено, что для полного извлечения As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te сорбентом ЭД необходимая концентрация соляной кислоты составляет 0,6 М (что соответствует растворению образцов в 0,1 мл HCl с последующим разбавлением до 10 мл) (рисунок 32). С увеличением концентрации кислоты степень извлечения целевых аналитов уменьшается. Полученная закономерность объясняется разрушением сорбционных связей, функциональных групп и самого сорбента (что наблюдается по уменьшению массы сорбционного концентрата) в сильноокислых средах, и возможным образованием сульфидов, нерастворимых в водных растворах и соляной кислоте.

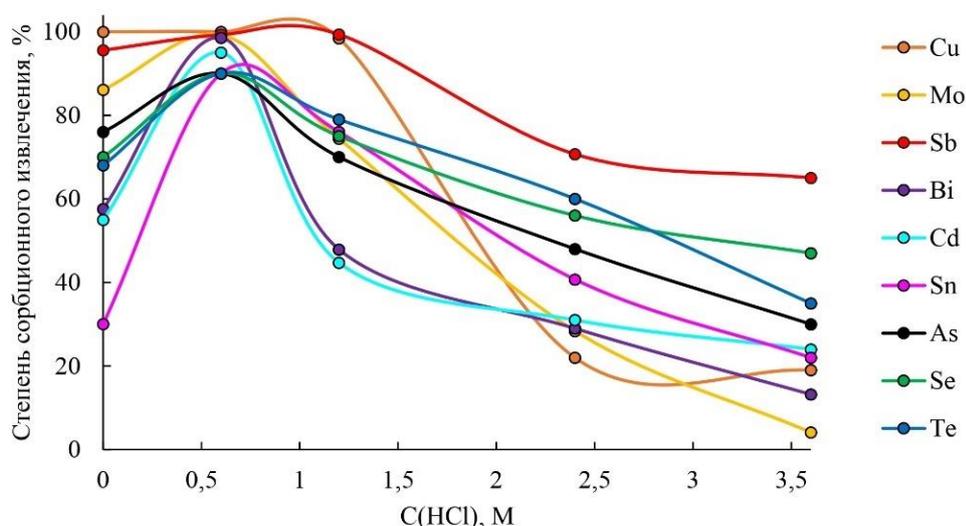


Рисунок 32. Зависимость извлечения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te, Cd, Sn из модельной матрицы ErCl_3 от кислотности раствора сорбентом ЭД

Изучение кинетики сорбционного извлечения. Результаты варьирования времени контакта фаз в модельной матрице ErCl_3 (рисунок 33) показали, что при увеличении времени сорбции степень извлечения меняется незначительно или практически не меняется, следовательно, сорбционное равновесие устанавливается в короткий период взаимодействия, для полного извлечения аналитов достаточно 1 ч.

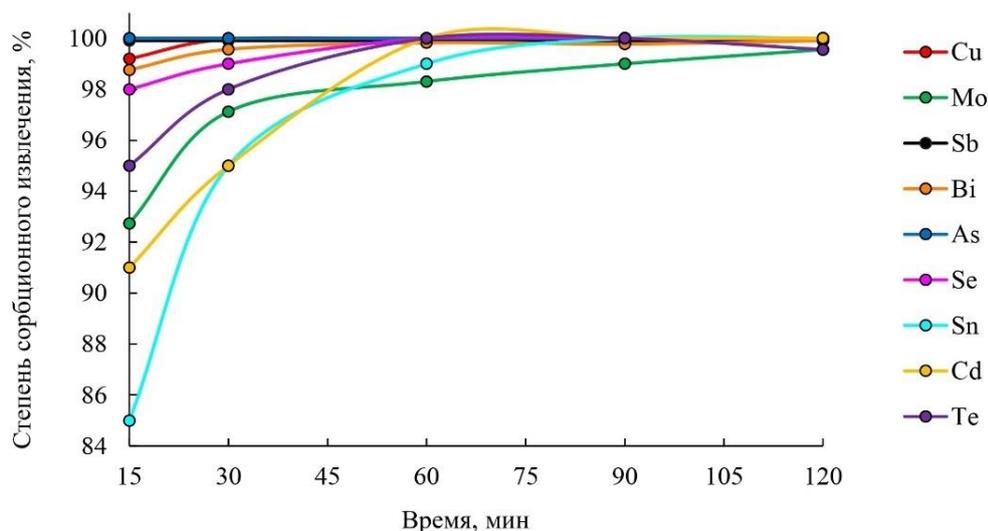


Рисунок 33. Зависимость степени извлечения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te, Cd, Sn из модельной матрицы ErCl_3 от времени контакта фаз сорбентом ЭД

Выбор температуры сорбции. Результаты изменения температуры нагревания сорбционных систем представлены на рисунке 34.

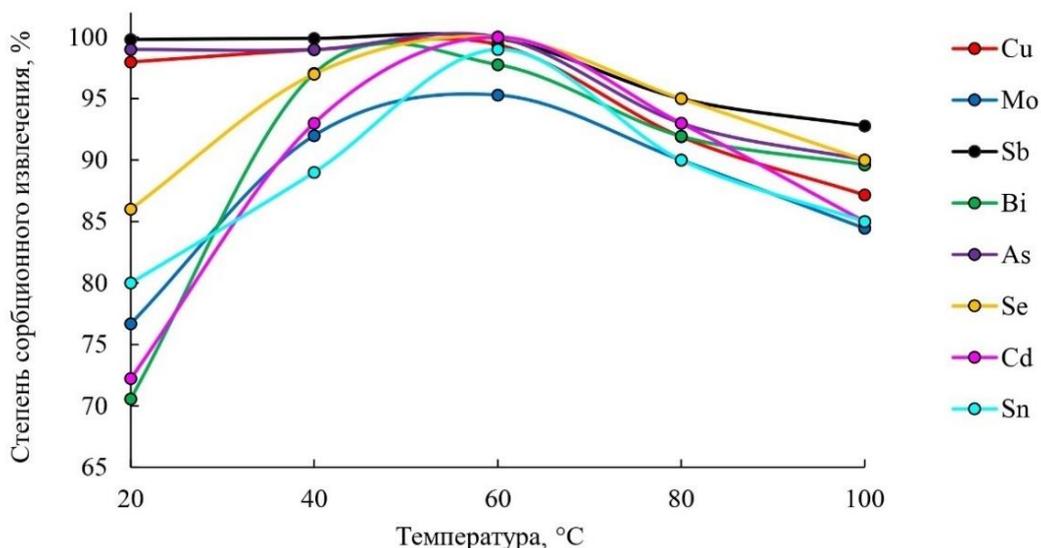


Рисунок 34. Зависимость степени извлечения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Cd, Sn из модельной матрицы ErCl_3 от температуры сорбентом ЭД

Рост температуры увеличивает энтропию, тем самым повышая число эффективных соударений, что способствует образованию новых связей. В конечном счете температура влияет на кинетику сорбции. Сорбционный процесс, предположительно, эндотермический, поэтому нагревание способствует извлечению аналитов, но, при слишком высокой температуре, могут разрушаться образующиеся при сорбционном взаимодействии комплексы. Как видно, температуры 20°C и 40°C не хватает для полного извлечения. При температуре выше 60°C степень сорбционного извлечения снижается, вероятно, из-за нарушения связей сорбента и иона металла или деструктивных изменений в структуре сорбента. Таким образом, наиболее подходящей для сорбционного извлечения является температура 60°C.

Выбор массы сорбента. Чтобы выбрать оптимальное количество сорбента, варьировалась его масса от 0,005 до 0,2 г. Чем больше масса сорбента, тем больше функциональных групп, участвующих в сорбции. Установлено, что 0,1 г сорбента достаточно для полного извлечения примесей, дальнейшее увеличение массы не целесообразно (рисунок 35).

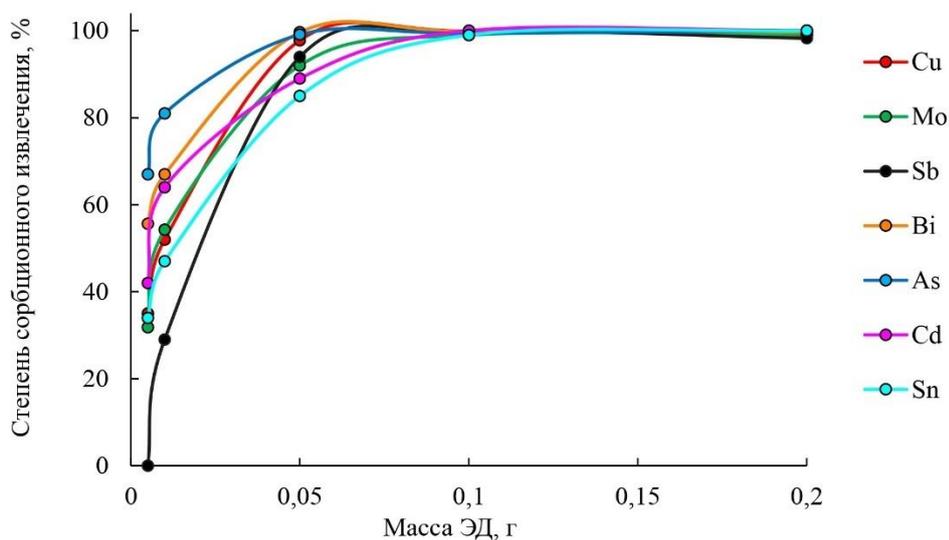


Рисунок 35. Зависимость извлечения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Cd, Sn из модельной матрицы ErCl_3 от массы сорбента сорбентом ЭД

Оценка селективности. Методом АЭС-ИСП установлено, что в растворах до и после сорбции концентрация РЗЭ одинакова, что подтверждает

перспективность сорбента ЭД для применения к матрицам на основе РЗЭ. В промытом сорбционном концентрате методом ДАЭА установлено содержание РЗЭ на уровне фонового сигнала, что не мешает определению целевых элементов.

Присутствие других элементов не мешает выделению аналитов. В модельном растворе ErCl_3 помимо целевых примесей присутствовали Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, In, Fe, Ga, Hf, K, Li, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, Pb, Sc, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Tl, V, Zn, Zr в концентрациях, близких к концентрациям аналитов. Установлено, что они не снижали степень сорбционного извлечения As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te (таблица 30).

Таблица 30. Оценка селективности извлечения As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te из модельной матрицы ErCl_3 в присутствии других элементов сорбентом ЭД

Элемент	As	Bi	Cu	Se	Sb	Mo	Sn	Cd	Te
Степень сорбционного извлечения, %	99	100	100	99	100	99	98	98	100

Обобщенные условия сорбционного извлечения представлены в таблице 31.

Таблица 31. Условия сорбционного извлечения As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te сорбентом ЭД из растворов солей РЗЭ и отходов ММ на основе SmCo, NdFeB

Условия	Параметр
Дополнительные реагенты и их концентрация	Без дополнительных реагентов As, Se, Cu, Mo, Bi, Sb, Cd, Te 50 мг/л метиламина для Cd и Sn
Масса (сорбента), г	0,1
Концентрация HCl, M	0,6
Время сорбции, мин	60
Температура сорбции, °C	60

В растворах, имитирующих матрицу изучаемых материалов и соединений, достигается полное сорбционное извлечение в выбранных условиях (таблица 32).

Таблица 32. Степень сорбционного извлечения (%) As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te из модельных растворов, имитирующих матрицу отходов магнитных материалов (SmCo, NdFeB) и солей РЗЭ при выбранных условиях сорбции

Объект	Элемент								
	As	Bi	Cu	Se	Sb	Mo	Sn	Cd	Te
SmCo	100	100	99	100	100	99	100	99	100
NdFeB	100	99	99	100	100	99	100	100	99
ErCl ₃ /Er(NO ₃) ₃	99	100	100	100	100	99	99	100	100
YbCl ₃ /Yb(NO ₃) ₃	100	99	100	100	100	100	99	100	100
YCl ₃ /Y(NO ₃) ₃	100	100	100	100	99	100	100	99	100
LuCl ₃	100	100	99	100	100	100	100	100	100
ScCl ₃	100	100	99	100	100	100	99	100	100

Возможность сорбента ЭД извлекать As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te подтверждена на реальных образцах исследуемых материалов и соединений. Для растворения гидратированных солей РЗЭ навеску массой 1 г помещали в коническую колбу вместимостью 200 мл, растворение проводили в 20 мл 1 М HCl, полученный раствор доводили до метки деионизированной водой и перемешивали.

Для растворения отходов ММ на основе NdFeB навеску массой 1 г помещали в стакан вместимостью 50 мл, добавляли 10 мл концентрированной HCl. Стакан с раствором накрывали часовым стеклом, помещали на электрическую плитку и кипятили при 200–250 °С в течение 15–20 минут. Затем снимали с плитки стакан и охлаждали раствор до комнатной температуры. После остывания раствор переводили в колбу объемом 200 мл, доводили до метки деионизированной водой и перемешивали.

Для растворения отходов ММ на основе SmCo навеску массой 1 г помещали в стакан вместимостью 50 мл, добавляли 10 мл концентрированной HCl. Стакан с раствором накрывали часовым стеклом, помещали на электрическую плитку и кипятили при 200–250 °С в течение 15–20 минут. Затем снимали с плитки стакан и охлаждали раствор до комнатной температуры. После остывания раствор переводили в колбу объемом 200 мл, доводили до

метки деионизированной водой и перемешивали. При повышенном содержании в пробах Mo, Nb и Si использовали разложение в автоклавной системе с микроволновым нагревом по методике, описанной в публикации [305].

Результаты оценки возможностей сорбента ЭД извлекать целевые примеси из матриц исследуемых объектов продемонстрированы на примере NdFeB и ScCl₃·6H₂O (таблица 33).

Таблица 33. Использование метода «введено-найдено» применительно к образцам отходов NdFeB и ScCl₃·6H₂O

Образец	Элемент	Введено, мг/л	Найдено до извлечения, мг/л	Найдено после извлечения, мг/л	Степень сорбционного извлечения, %	
NdFeB	As	0	0,112	0,001	100	
		1,0	1,115	0,005	100	
	Bi	0	0,542	0,003	100	
		1,0	1,545	0,007	100	
	Cu	0	0,874	0,003	100	
		1,0	1,879	0,005	100	
	Se	0	0,076	0,001	100	
		1,0	1,080	0,004	100	
	NdFeB	Sb	0	0,052	0,001	99
			1,0	1,057	0,006	99
Mo		0	1,276	0,005	100	
		1,0	2,279	0,007	100	
Sn		0	0,631	0,003	100	
		1,0	1,637	0,010	99	
Cd		0	0,132	0,001	99	
		1,0	1,135	0,001	100	
Te		0	0,042	0,001	98	
		1,0	1,046	0,002	100	
ScCl ₃ ·6H ₂ O	As	0	0,052	<ПОпр	–	
		1,0	1,054	0,002	100	
	Bi	0	0,071	0,001	99	
		1,0	1,076	0,003	100	
	Cu	0	0,082	0,002	98	
		1,0	1,087	0,005	100	
	Se	0	0,064	0,001	98	
		1,0	1,069	0,001	100	
	Sb	0	0,001	<ПОпр	–	
		1,0	1,002	0,003	100	
	Mo	0	0,032	<ПОпр	–	
		1,0	1,033	0,004	100	
	Sn	0	0,012	<ПОпр	–	
		1,0	1,016	0,001	100	
	Cd	0	0,055	0,001	98	
		1,0	1,060	0,005	100	
	Te	0	0,005	<ПОпр	–	
		1,0	1,009	0,006	99	

Так как сорбент ЭД в выбранных условиях сорбционного концентрирования (таблица 31) способен извлекать целевые As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Cd, Sn как из растворов, имитирующих матрицу исследуемых материалов (таблица 32), так и растворенных материалов (таблица 33), то его использование является вполне оправданным.

5.2.2. Выбор условий ДАЭА сорбционного концентрата ЭД

Отсутствие необходимости растворения сорбента и десорбции аналитов делает применение ДАЭА довольно перспективным. Установлено, что матрица сорбента не вносит значимого вклада в спектр пробы. Однако присутствие компонентов сорбента, возможно, приведет к изменению условий атомизации элементов, что требует исследования и выбора условий анализа.

Особенностью определения примесей в матрице сорбента ЭД является его строение – функциональные группы нанесены на сферы анионообменной смолы, которые выбрасывает из кратера электрода при поджиге дуги. Поэтому выбор условий ДАЭА необходим для получения достоверной спектральной информации, поддержания стабильной дуговой плазмы и равномерного испарения пробы.

Выбор спектральных линий определяемых элементов. В таблице 34 представлены выбранные аналитические линии для определения As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te в сорбционном концентрате ЭД.

Таблица 34. Выбранные спектральные линии определяемых элементов в сорбционном концентрате ЭД после извлечения из растворов солей РЗЭ и отходов ММ

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм
As	197,20; 134,98; 278,02
Bi	251,57; 289,80; 293,83; 299,33
Cd	326,11; 271,25; 340,37; 228,80
Cu	212,30; 228,66; 249,21; 282,44
Sn	284,00; 317,50; 333,06; 303,41
Mo	315,82; 320,88; 204,60; 345,64
Sb	217,58; 231,15; 259,81; 277,00
Te	214,28; 238,57; 238,6
Se	196,03; 203,99

Исследование влияния формы и размера электрода на аналитический сигнал. Органическая аминотиоэфирная матрица сорбента относится к веществам, которые довольно активно испаряются из кратера электрода. Результаты изучения влияния конфигурации электродов на интенсивность спектральных линий аналитов представлена на рисунке 36.

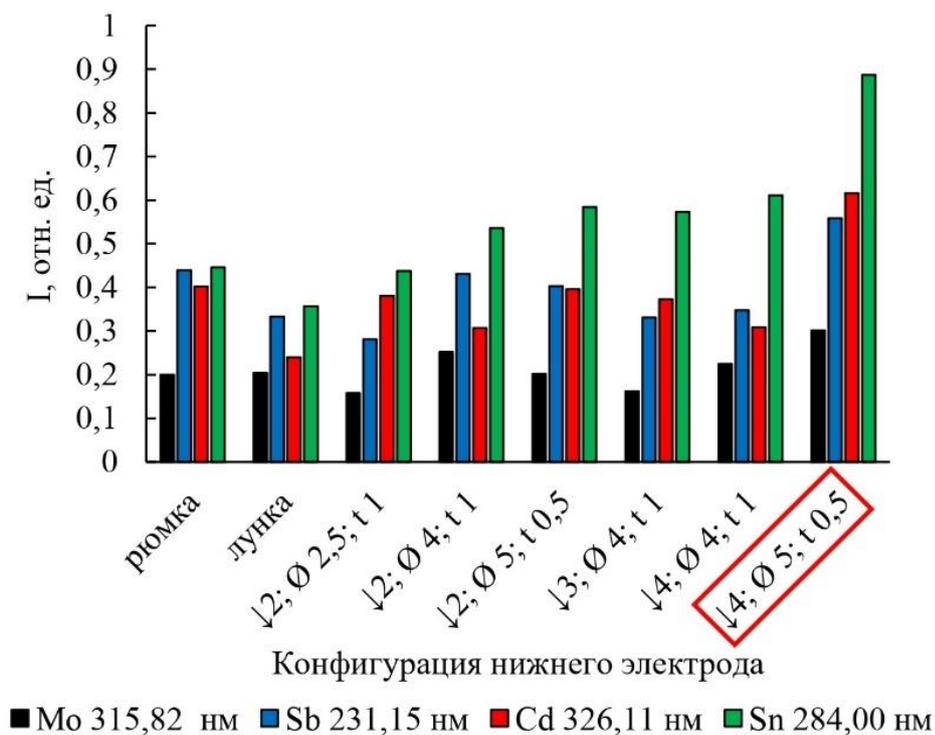


Рисунок 36. Выбор графитовых электродов для сорбционного концентрата ЭД

Установлено, что для определения редкоземельных примесей в сорбционном концентрате ЭД больше всего подходит электрод с диаметром кратера 5 мм, глубиной 4 м и толщиной стенок 0,5 мм (рисунок 36). Такие параметры кратера обусловлены тем, что органическая матрица довольно легкая и испаряется быстро, но при этом частицы анионообменника должны оставаться в кратере электрода. Наихудшие результаты показали электроды с глубиной кратера 2 мм и с кратером в виде полукруглого отверстия – лункой, так как чем меньше глубина кратера, тем более вероятен выброс сорбента из кратера.

Исследование влияния силы тока и режима работы генератора на аналитический сигнал. Одним из основных факторов, управляющих процессом поступления примесей в плазму дугового разряда, является режим работы генератора. Исследовано испарение примесей в режимах, описанных в таблице 9 (рисунок 37).

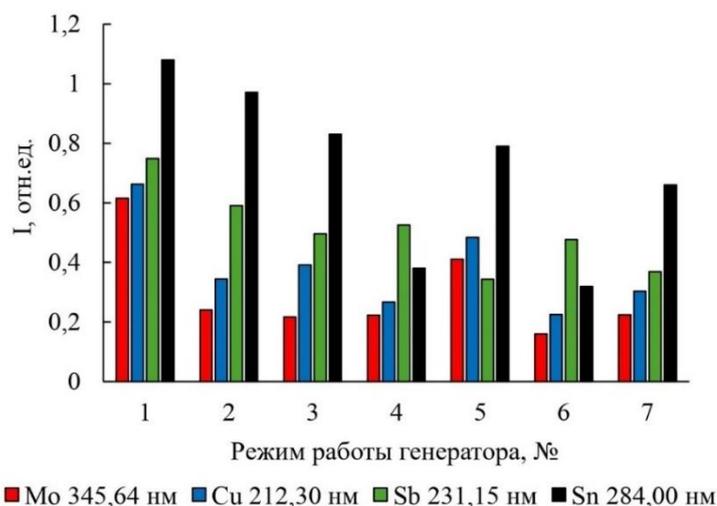


Рисунок 37. Интенсивности аналитов при испарении из сорбционного концентрата ЭД при разных режимах работы генератора

В случае анализа сорбционного концентрата ЭД оптимальным является постоянный ток силой 20 А, так как в других режимах происходит сдвиг активного испарения элемента, увеличивая время экспозиции.

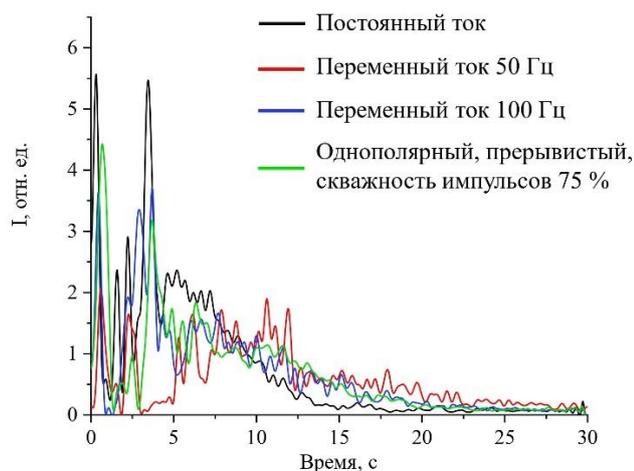


Рисунок 38. Кривые испарения Sb (217,58 нм) при анализе сорбционного концентрата ЭД при разных режимах работы генератора

Исследование влияния ГП на поведение пробы в дуговом разряде. Установлено, что для ЭД, основой которого являются сферы анионнообменной смолы, наиболее подходящим является соотношение сорбента к ГП 1:5. При всех остальных соотношениях (1:2, 1:1, 2:1, 5:1) в процессе горения дугового разряда пробу выбрасывает из кратера электрода.

Исследование влияния носителей на кинетику парообразования примесей. В качестве носителя для ЭД выбран GeO. При его добавлении к пробе наблюдалось повышение интенсивностей определяемых элементов, в отличие от присутствия галогенидов (рисунок 39). У оксида GeO самый высокий потенциал ионизации среди элементов остальных носителей – он даст меньше электронов, влияющих на поведение атомов аналитов в дуге.

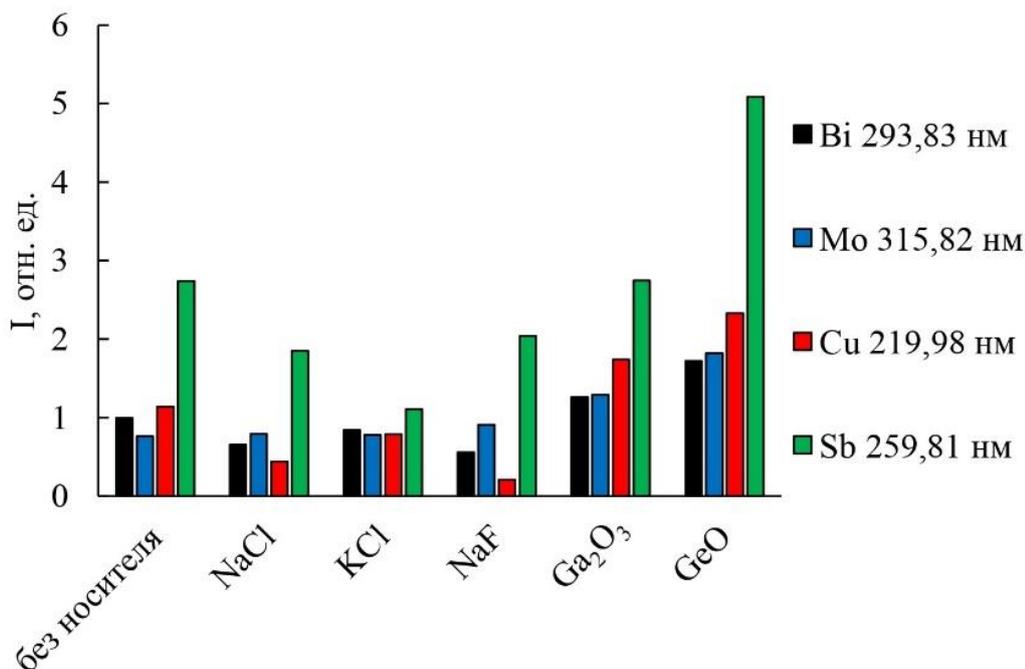


Рисунок 39. Выбор носителя для сорбционного концентрата ЭД

Выбор межэлектродного расстояния. Варьирование межэлектродного расстояния (3 мм, 4 мм, 5 мм) показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако, расстояние 3 мм является оптимальным с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги.

Выбор экспозиции. Для выбора времени экспозиции анализа съемка образцов сорбционного концентрата ЭД проходила в выбранных выше условиях в течение 30 с. Установлено, что время испарения НРЗЭ в сорбционном концентрате ЭД составляет 25 с (рисунок 40).

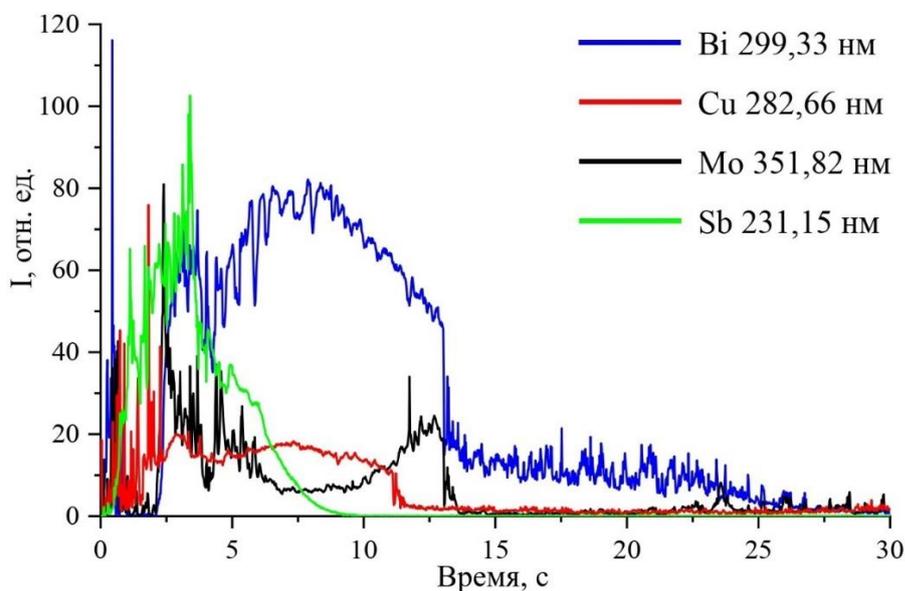


Рисунок 40. Кривые испарения примесей в сорбционном концентрате ЭД

Обобщенные условия ДАЭА сорбционного концентрата ЭД представлены в таблице 35.

Таблица 35. Выбранные условия дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата ЭД.

Условия	Параметр
Режим измерения	Постоянный ток
Сила тока, А	20
Носитель	GeO
Масса и состав навески, мг	31,5 (5 мг сорбционного концентрата + 25 мг ГП + 1,5 мг GeO)
Экспозиция, с	25
Межэлектродный промежуток, мм	3
Электрод: внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), толщина стенок (t), мм	Ø 5, ↓ 4, t 0,5

5.2.3. Разработка методики

Градуировочные зависимости для ДАЭА сорбционного концентрата ЭД строились на смеси соответствующего сорбента и образцов сравнения ГП с известными значениями концентраций вводимых примесей.

При разработке химико-спектральной методики были оценены диапазоны определяемых содержаний примесей (таблица 36).

Таблица 36. Диапазоны определяемых содержаний целевых примесей в гидратированных солях РЗЭ и отходах ММ на основе РЗЭ

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %
Гидратированные соли РЗЭ			
As	$5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Bi	$5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$	Se	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$
Cd	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0$	Sn	$5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Cu	$5,0 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-1}$	Te	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Mo	$1,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$		
Отходы ММ на основе РЗЭ			
As	$1,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Bi	$5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$	Se	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-1}$
Cd	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-1}$	Sn	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-1}$
Cu	$7,0 \cdot 10^{-6} - 1,0$	Te	$1,0 \cdot 10^{-5} - 6,0 \cdot 10^{-1}$
Mo	$1,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-1}$		

Метрологические характеристики разработанной методики в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [280] представлены в приложении В. Обобщая информацию по метрологическим показателям, следует отметить, что в случае гидратированных солей РЗЭ ОСКО: на уровне ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$) масс. % определяемых содержаний находится в диапазоне (12,6–18,4) отн. %; для уровня ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$) масс. % – (5,2–13,1) отн. %; для уровня ($n \cdot 10^{-2} - 1,0$) масс. % – (0,9–7,8) отн. %. В случае отходов ММ ОСКО для уровня ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$) масс. % определяемых содержаний находится в диапазоне (12,4–17,7) отн. %; для уровня ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$) масс. % – (6,3–13,6) отн. %; для уровня ($n \cdot 10^{-2} - 1,0$) масс. % – (1,3–6,5) отн. %.

В разработанных методиках контроль правильности осуществляется методом введено-найдено.

5.2.4. Апробация методики

Правильность результатов, полученных по разработанной методике, контролировали анализом образцов с аттестованными значениями, а также сравнением с другими методами анализа (ИСП-МС). Как видно из данных таблицы 37, сравнение полученных значений и оценка по критерию Стьюдента ($t_{расч.} < t_{таблич.} = 4,30$ для всех элементов) подтвердили, что разница между результатами не является статистически значимой.

Таблица 37. Сравнение результатов (масс. %), полученных с помощью разработанной химико-спектральной методики ДАЭА, с аттестованными значениями элементов (для отходов ММ); и с результатами, полученными методом МС-ИСП (для солей РЗЭ) ($x \pm \Delta$ при $P = 0,95$, $n = 3$)

Отходы ММ на основе РЗЭ			
Элемент	ДАЭА	Аттестованное значение	$t_{расч.}$
	SmCo		
Cu	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	2,82
Mo	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	3,72
Sb	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	2,17
Bi	$(6,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	2,22
Элемент	NdFeB		
Cu	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(8,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	3,72
Mo	$(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(7,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	1,43
Sb	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	2,57
Bi	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	2,15
Соли РЗЭ			
Элемент	ДАЭА	МС-ИСП	$t_{расч.}$
	Er(NO₃)₃·5H₂O		
As	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$< 2,3 \cdot 10^{-4}$	–
Cu	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	2,40
Mo	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$< 6,0 \cdot 10^{-5}$	–
Sb	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,24
Bi	$(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$< 9,5 \cdot 10^{-5}$	–
Cd	$(6,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	1,23
Se	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,4 \cdot 10^{-4}$	–
Sn	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$< 2,5 \cdot 10^{-5}$	–
Te	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$< 1,7 \cdot 10^{-4}$	–

Окончание таблицы 37

Элемент	ДАЭА	МС-ИСП	$t_{расч.}$
	YCl ₃ ·6H ₂ O		
As	$(8,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	1,10
Cu	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	–
Mo	$(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$<1,6 \cdot 10^{-4}$	–
Sb	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	–
Bi	$(8,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	–
Cd	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	1,82
Se	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	1,70
Sn	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	–
Te	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	–

5.3. Химико-спектральный анализ ГА и ТКФ, легированных РЗЭ

5.3.1. Выбор условий сорбционного концентрирования

Как было отмечено в пункте 5.1., больше всего для извлечения РЗЭ подходит сорбент ДТУК. Выбор условий извлечения РЗЭ сорбентом ДТУК проходил в водном растворе. В отличие от ЭД, ДТУК синтезирован впервые. Необходимо оценить его сорбционные возможности в водных растворах.

Добавление сорбционных реагентов. Степень сорбционного извлечения РЗЭ сорбентом ДТУК из водных растворов и растворов кислот не превышала 73 % (таблица 27). Для интенсификации процессов извлечения РЗЭ в растворы вводили дополнительные реагенты. Добавление галогенидов способствует извлечению РЗЭ и образованию комплексов металлов с сорбентами [306], ионы натрия способствуют взаимодействию аналитов с сорбентом [5д]. Предложено введение в раствор фторид- и натрий-ионов. Установлено, что для полного извлечения РЗЭ сорбентом ДТУК необходимо добавлять фтороводородную кислоту или фториды щелочных металлов, так как, предположительно, ионы фтора участвуют в комплексообразовании в качестве лигандов и образующиеся комплексы являются более стабильными (таблица 38).

Таблица 38. Степень сорбционного извлечения (%) РЗЭ из водных растворов с добавлением сорбционных реагентов

Элемент	Без реагентов	Na ⁺	HF	NaF
Ce	73	63	99	100
Pr	72	63	100	98
Nd	71	58	99	97
Sm	66	56	99	95
Eu	62	53	99	95
Gd	55	48	99	100
Tb	55	49	98	93
Dy	52	47	97	92
Ho	48	42	96	98
Er	45	41	95	92
Tm	42	39	94	94
Yb	41	37	93	91
Lu	35	34	92	94
Sc	72	69	65	81
Y	42	39	95	93
La	74	64	99	99

Варьирование концентрации HF. Необходимо подобрать концентрацию фторид-анионов, чтобы добиться полного извлечения, не допустить перерасхода реагентов или разрушения сорбционных связей (рисунок 41).

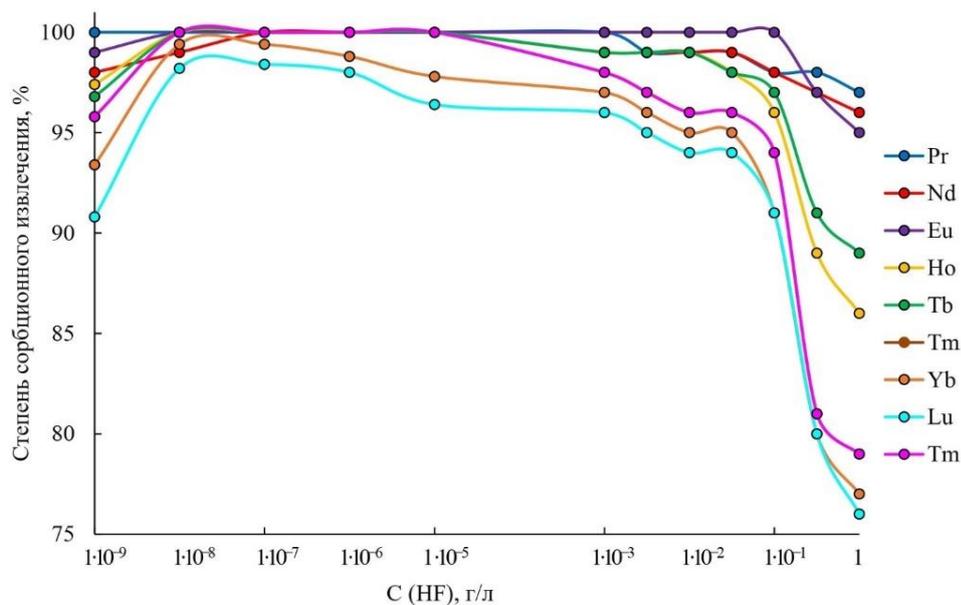


Рисунок 41. Зависимость степени извлечения РЗЭ из водных растворов от концентраций HF сорбентом ДТУК

Установлено, что добавление фтороводородной кислоты способствует полной сорбции РЗЭ. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что для 100% извлечения достаточно $1 \cdot 10^{-8}$ г/л HF в раствор для извлечения всех РЗЭ концентрацией 1 мг/л. Так как в растворах ГА и ТКФ концентрация РЗЭ может быть в диапазоне 0,1 – 100 мг/л, для дальнейших исследований выбрано $1 \cdot 10^{-6}$ г/л HF в растворе.

Концентрация HCl. Аминотиоэфирные сорбенты характеризуются быстрым образованием донорно-акцепторных связей между атомами азота и металла и формированием комплекса между серой и извлекаемым элементом. Такая связь оказывается очень прочной, а при добавлении хлорид анионов, которые являются лигандами, комплекс становится еще стабильнее, по причине того, что у атома РЗЭ заполняются все валентные положения. Межмолекулярные взаимодействия обуславливают устойчивость комплексов, что приводит к образованию комплекса сорбента с РЗЭ (рисунок 42).

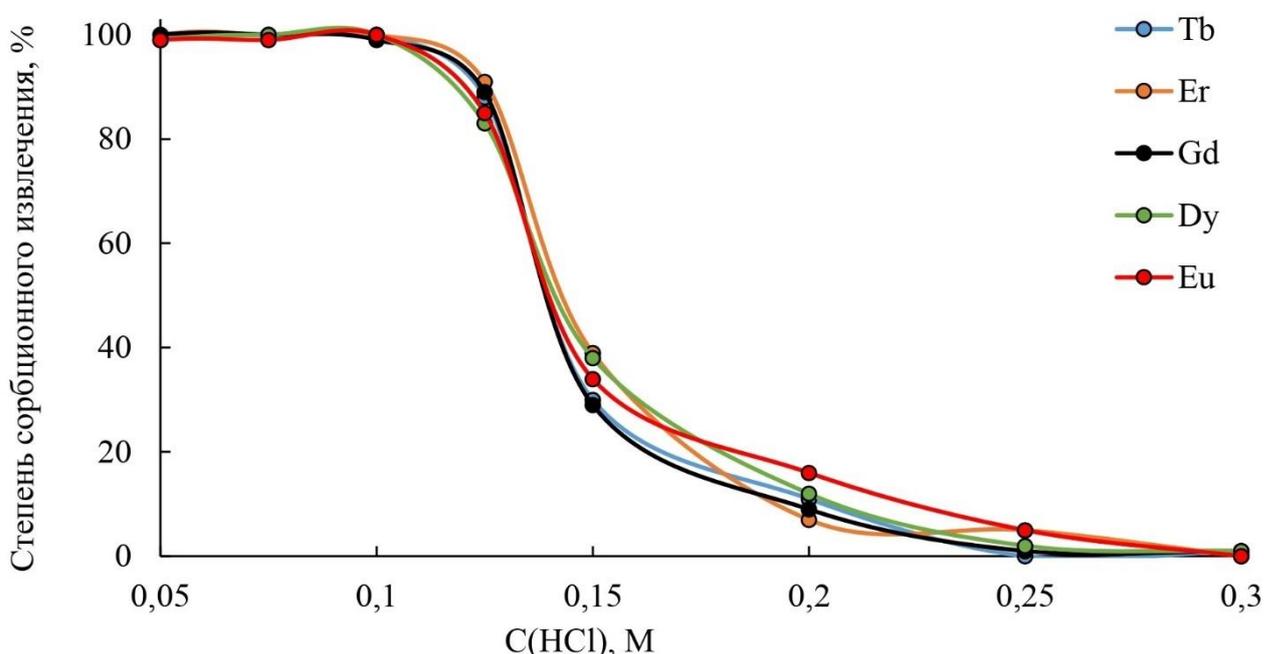


Рисунок 42. Зависимость степени извлечения РЗЭ из водных растворов от концентраций HCl сорбентом ДТУК

На рисунке 42 видно, что при концентрации HCl выше 0,1 М происходит снижение степени сорбционного извлечения РЗЭ. Вероятно, это связано с разрушением комплекса сорбента с металлом. При дальнейшем увеличении

кислотности сорбент растворяется (при повышении концентрации HCl уменьшалась масса сорбента). Концентрации меньше 0,1 М не хватает для растворения ТКФ и ГА. Установлено, что для полного извлечения РЗЭ сорбентом ДТУК необходимая концентрация HCl в растворе составляет 0,1 М.

Предполагаемый механизм реакции представлен на рисунке 43. Мономолекулярная структура сорбента ДТУК, благодаря своему гетероциклическому строению, и, соответственно, близкому нахождению атомов серы и азота, способствует геометрически правильному донированию электронов для образования более прочной связи при комплексообразовании. Атом азота либо является лигандом и непосредственно участвует в образовании комплексов, либо кватернизуется, тем самым стабилизируя наиболее подходящую геометрическую форму сорбента.

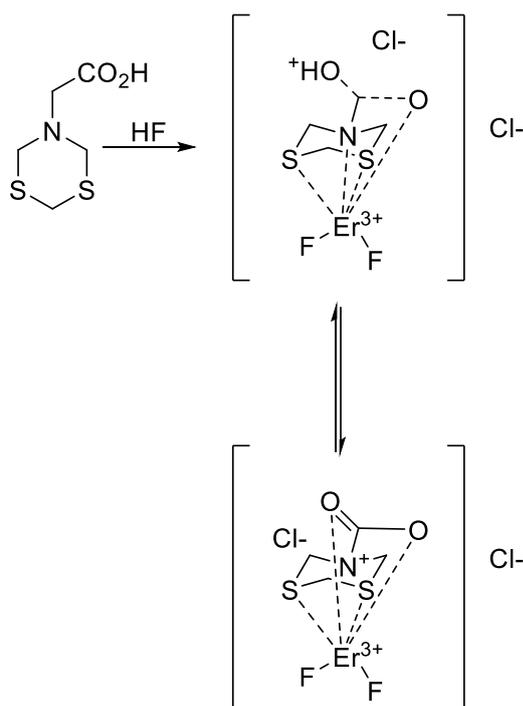


Рисунок 43. Предполагаемый механизм взаимодействия сорбента ДТУК с ионом РЗЭ в присутствии фторид-анионов

Изучение кинетики сорбционного извлечения. Изучение кинетики сорбции показало, что для полного извлечения РЗЭ достаточно 90 минут (рисунок 44), в течение этого времени устанавливается сорбционное равновесие.

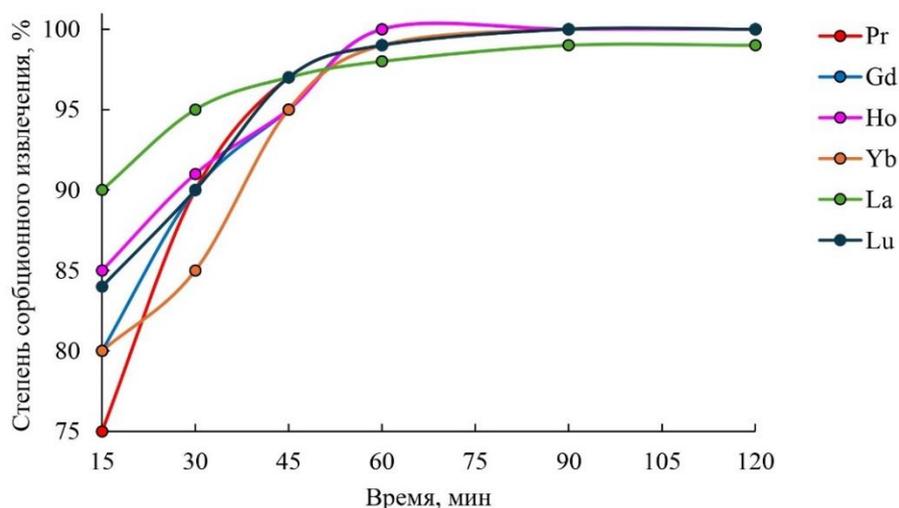


Рисунок 44. Зависимость степени извлечения РЗЭ из водных растворов от времени контакта фаз сорбентом ДТУК

Выбор температуры сорбции. Выбор температуры сорбции осуществлялся от 20 до 100 °С. Результат варьирования температуры сорбционного извлечения представлен на рисунке 45.

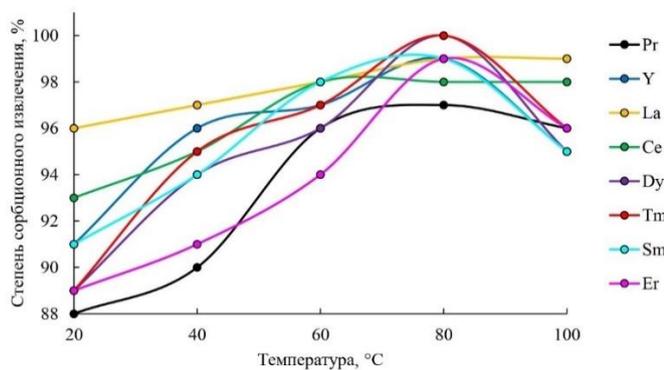


Рисунок 45. Зависимость степени извлечения РЗЭ из водных растворов от температуры сорбентом ДТУК

Установлено, что для полного извлечения РЗЭ необходима температура 80 °С. Стоит отметить, что комплексы РЗЭ с сорбентом ДТУК более устойчивы при температуре от 80 °С, чем комплексы НРЗЭ с сорбентом ЭД. Возможно, присутствие фторид-анионов обуславливает эту устойчивость.

Выбор массы сорбента. Чтобы установить необходимое количество сорбента, варьировалась его масса от 0,005 до 0,2 г. Результат выбора массы сорбента ДТУК аналогичен сорбенту ЭД, для полного извлечения 1 мг/л примесей достаточно 0,1 г (рисунок 46).

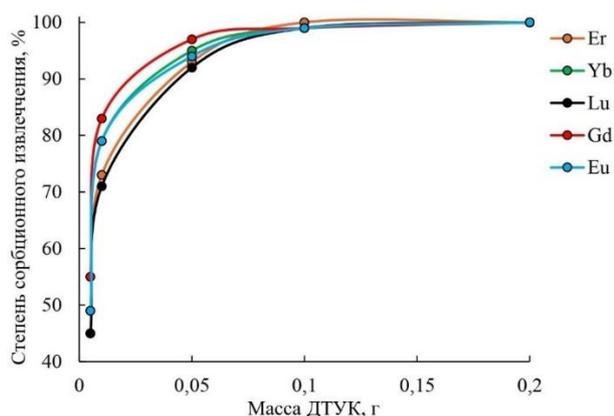


Рисунок 46. Зависимость сорбционного извлечения РЗЭ из водного раствора от массы сорбентом ДТУК

В таблице 39 обобщены выбранные условия сорбционного извлечения целевых примесей.

Таблица 39. Выбранные условия сорбционного извлечения РЗЭ сорбентом ДТУК

Параметр	Значение
Дополнительные реагенты и их концентрация	$1,0 \cdot 10^{-6}$ г/л HF
Масса (сорбента), г	0,1
Концентрация HCl, М	0,1
Время сорбции, мин	90
Температура сорбции, °С	80

В растворах, имитирующих матрицу фосфата кальция, достигается полное сорбционное извлечение в выбранных условиях (таблица 40). Для имитации матрицы использовали раствор, содержащий 3 мл стандартного раствора Ca (10 г/л), стандартного 2 мл раствора P (10 г/л), 1 мг/л каждой РЗЭ-примеси, $1 \cdot 10^{-6}$ г/л HF, 0,1 М HCl (объем раствора 10 мл).

Таблица 40. Степень сорбционного извлечения (%) РЗЭ из модельного раствора, имитирующего матрицу ТКФ

Элемент	Степень сорбционного извлечения, %	Элемент	Степень сорбционного извлечения, %	Элемент	Степень сорбционного извлечения, %
Ce	100	Gd	99	Tm	98
Pr	100	Tb	99	Yb	99
Nd	99	Dy	99	Lu	100

Окончание таблицы 40

Элемент	Степень сорбционного извлечения, %	Элемент	Степень сорбционного извлечения, %	Элемент	Степень сорбционного извлечения, %
Sm	99	Ho	98	Y	98
Eu	99	Er	99	La	100

Возможность сорбента ДТУК извлекать РЗЭ подтверждена на примере реальных образцов ГА и ТКФ, содержащих Eu и Tm (таблица 41). Для растворения ГА и ТКФ навеску массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 200 мл, растворяют в 5 мл концентрированной HCl и доводят до метки деионизированной водой.

Таблица 41. Использование метода «введено-найденно» применительно к образцам ГА и ТКФ

Образец	Элемент	Введено, мг/л	Найдено до извлечения, мг/л	Найдено после извлечения, мг/л	Степень сорбционного извлечения, %
ТКФ Eu 0,1	Eu	0	0,674	0,009	99
		1,0	1,681	0,010	99
ГА Eu 0,1	Eu	0	0,558	0,011	98
		1,0	1,560	0,015	99
ГА Eu 0,25	Eu	0	0,866	0,013	98
		1,0	1,869	0,008	100
ГА Eu 0,5	Eu	0	1,246	0,005	100
		1,0	2,243	0,009	100
ТКФ Eu 0,5	Eu	0	2,634	0,011	100
		1,0	3,640	0,010	100
ТКФ Tm 0,1	Tm	0	0,233	0,005	98
		1,0	1,235	0,010	99
ТКФ Tm 0,25	Tm	0	0,562	0,011	98
		1,0	1,570	0,012	99
ТКФ Tm 0,5	Tm	0	1,191	0,015	99
		1,0	2,195	0,010	100
ТКФ Tm 1	Tm	0	2,310	0,008	100
		1,0	3,318	0,013	100

Так как сорбент ДТУК в выбранных условиях сорбционного концентрирования (таблица 39) способен извлекать целевые РЗЭ как из растворов, имитирующих матрицу исследуемых материалов (таблица 41), так и растворенных материалов (таблица 41), то его использование является вполне оправданным.

5.3.2. Выбор условий ДАЭА сорбционного концентрата ДТУК

Выбор спектральных линий определяемых элементов. В таблице 42 представлены аналитические линии, позволяющие определять РЗЭ в сорбционном концентрате ДТУК. Данные линии являются наиболее интенсивными и свободными от спектральных наложений.

Таблица 42. Выбранные спектральные линии определяемых РЗЭ в сорбционном концентрате ДТУК

Элемент	Спектральные линии, нм	Элемент	Спектральные линии, нм
Ce	320,17; 322,12	Ho	271,37; 303,87; 341,65
Pr	317,23; 422,29	Er	322,33; 326,48
Nd	314,15; 425,24	Lu	290,03; 296,33
Eu	272,78; 290,67	Yb	289,14; 300,58
Sm	304,69; 336,59; 428,08	Tm	325,81; 326,66; 328,56; 329,10
Gd	302,76; 335,05	Y	242,22; 298,43
Tb	276,95; 322,00; 329,31	La	280,84; 261,03
Dy	315,65; 331,99; 338,50		

Исследование влияния формы и размера электродов на аналитический сигнал. В ходе эксперимента по выбору конфигурации электрода установлено, что для определения РЗЭ в сорбционном концентрате ДТУК нужен электрод с кратером в виде полукруглого отверстия – лункой. Также замечена тенденция, что чем глубже кратер электрода, тем ниже интенсивность линий определяемых элементов (рисунок 47). Этот процесс можно связать с тем, что при увеличении глубины кратера электрода возрастает число атомов примесей, поступающих в единицу времени в плазму дуги, скорость испарения повышается, а значит, снижается продолжительность выгорания РЗЭ. В качестве верхнего электрода выбран электрод, заточенный на форму конуса с углом 60° . При его использовании наблюдался более стабильный и равномерный разряд по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения дуги.

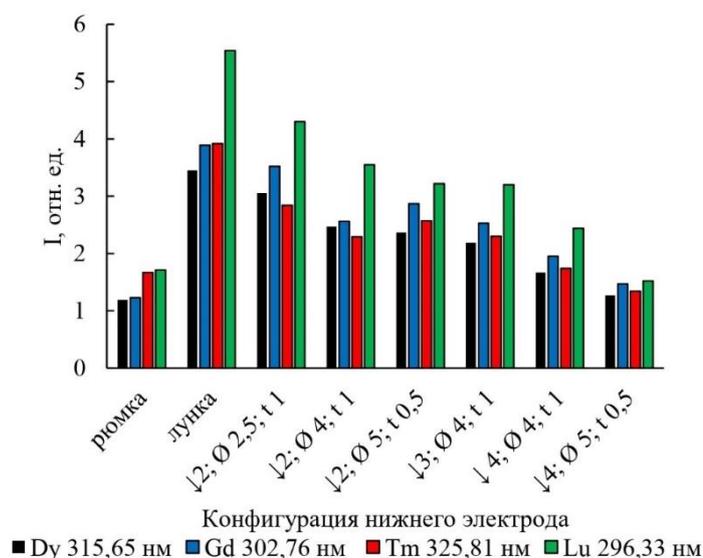


Рисунок 47. Выбор графитовых электродов для сорбционного концентрата ДТУК (↓ – глубина кратера электрода, мм; Ø – диаметр кратера электрода, мм; t – толщина стенок электрода, мм)

Выбор режима работы генератора. Исследовали испарение РЗЭ из матрицы сорбционного концентрата ДТУК при режимах постоянного и переменного тока (режимы 1 и 2, таблица 9), так как остальные виды тока в предыдущих исследованиях не дали приемлемых для анализа результатов. При анализе сорбционного концентрата оптимальным является постоянный ток силой 13–15 А (рисунок 48), так как при более высоких значениях легкая матрица сорбента испаряется нестабильно.

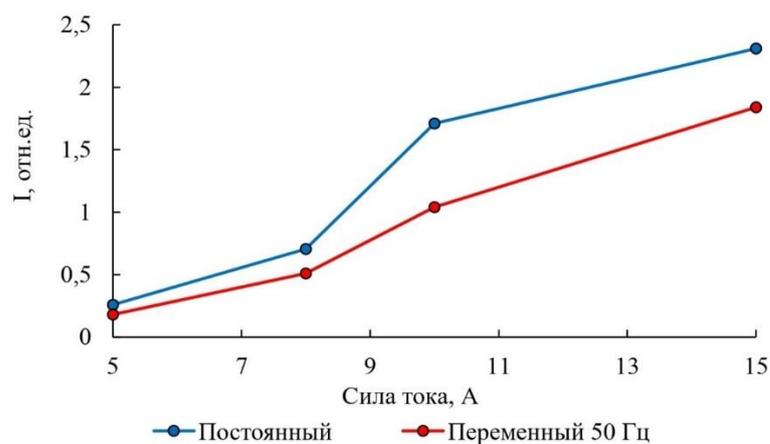


Рисунок 48. Зависимость интенсивности от силы тока на примере спектральной линии Gd 335,05 нм

Выбор соотношения сорбционного концентрата и ГП Полученные результаты показали, что для ДТУК оптимальным оказалось массовое соотношение 1:1 (5 мг сорбционного концентрата ДТУК + 5 мг ГП). Такие соотношение и масса выбраны, чтобы смесь поместилась в кратер в форме «лунки» (не более 80–90 % объема), а также именно такое соотношение обеспечивает наиболее стабильное и струйное поступление пробы в дуговой разряд.

Выбор носителя. Введение в пробу сорбционного концентрата ДТУК NaCl способствует увеличению температуры в дуговом разряде на 2000 градусов, в то время как введение Ga₂O₃ практически не меняет температуру плазмы дугового разряда по сравнению с пробой без носителей (рисунок 49). Это обусловлено увеличением времени пребывания примесей в зоне разряда, при этом наблюдается повышение интенсивности аналитических линий. Причиной увеличения концентрации атомов РЗЭ в зоне разряда при введении в пробу NaCl может являться возрастание струйности течения паров в связи с высокой упругостью атомного пара Na [4]. Помимо этого, соприкосновение с горячей плазмой дугового разряда паров NaCl приводит к их диссоциации. Атомы Cl обладают большим сродством к электрону, и их наличие в плазме, вероятнее всего, приводит к увеличению времени пребывания атомов РЗЭ в зоне разряда.

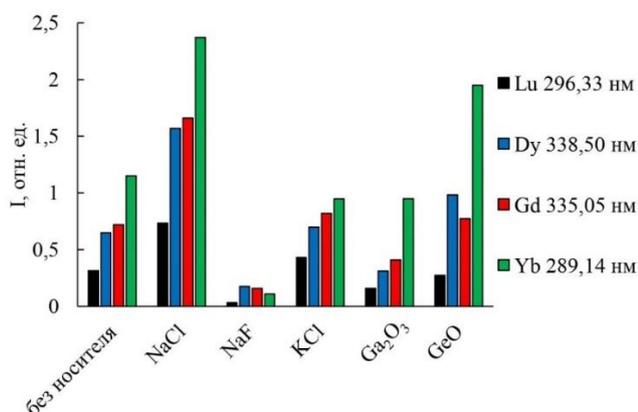


Рисунок 49. Выбор носителей для определения РЗЭ в сорбционном концентрате ДТУК

Выбор межэлектродного расстояния. Варьирование межэлектродного расстояния показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако, расстояние 3 мм оптимально с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги также, как и в случае сорбционного концентрата ЭД.

Выбор экспозиции. Установлено, что время испарения РЗЭ в сорбционном концентрате ДТУК составляет 15 с (рисунок 50).

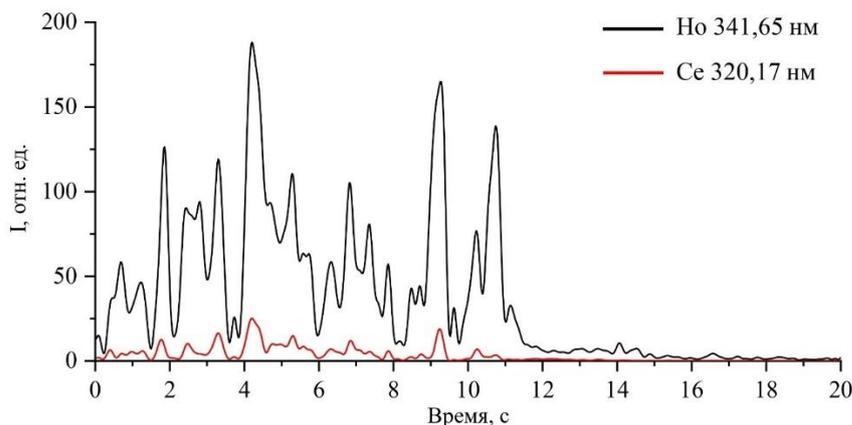


Рисунок 50. Кривые испарения РЗЭ в сорбционном концентрате ДТУК.

Выбранные условия дугового атомно-эмиссионного определения РЗЭ в сорбционном концентрате ДТУК представлены в таблице 43.

Таблица 43. Выбранные условия ДАЭА сорбционного концентрата ДТУК

Условия	Параметр
Режим работы генератора	Постоянный ток
Сила тока, А	15
Масса и состав навески, мг	11 (5 мг ГП + 5 мг сорбционного концентрата + 1 мг носителя)
Носитель	NaCl
Экспозиция, с	15
Межэлектродный промежуток, мм	3
Электрод	лунка

5.3.3. Разработка методики

Градуировочные зависимости для ДАЭА сорбционного концентрата ДТУК строились на смеси соответствующего сорбента и образцов сравнения ГП с известными значениями концентраций вводимых примесей.

При разработке химико-спектральной методики оценены диапазоны определяемых содержаний примесей, представленные в таблице 44.

Таблица 44. Диапазоны определяемых содержаний разработанной химико-спектральной методики определения РЗЭ в ТКФ и ГА

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, масс. %
Ce	$1,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$	Nd	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$
Dy	$1,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$	Pr	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$
Er	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$	Sm	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$
Eu	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$	Tb	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$
Gd	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$	Tm	$7,0 \cdot 10^{-6} - 3,0$
Ho	$5,0 \cdot 10^{-6} - 3,0$	Y	$1,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$
La	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$	Yb	$5,0 \cdot 10^{-6} - 3,0$
Lu	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,0$		

Метрологические характеристики разработанной методики в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [280] представлены в приложении Г. Обобщая информацию по оценке метрологических характеристик, следует отметить, что для определения РЗЭ в ГА и ТКФ на уровне содержаний ($n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$) масс. % ОСКО находится в диапазоне (7,8–10,4) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$) масс. % – (5,0–8,8) отн. %; на уровне ($n \cdot 10^{-2} - 1,0$) масс. % – (1,1–6,7) отн. %.

В разработанных методиках контроль правильности осуществляется методом введено-найдено.

5.3.4. Апробация методики

Правильность результатов, полученных по разработанной методике, контролировали сравнением с другими методами анализа (АЭС-ИСП). Как видно из данных таблицы 45, сравнение полученных значений и оценка по критерию Стьюдента ($t_{расч.} < t_{таблич.} = 4,30$ для всех элементов) подтвердили, что разница между результатами не является статистически значимой.

Таблица 45. Сравнение результатов (масс. %) анализа ТКФ и ГА, по разработанной химико-спектральной методике ДАЭА, с результатами, полученными методом АЭС-ИСП ($x \pm \Delta$, при $P = 0,95$, $n = 3$)

Образец Элемент	Разработанный подход		АЭС-ИСП		$t_{расч.}$	
	Eu	Yb	Eu	Yb	Eu	Yb
ТКФ Eu, Yb 0,1	0,25±0,03	0,15±0,02	0,25±0,01	0,14±0,01	0,96	1,48
ТКФ Eu, Yb 0,25	0,65±0,06	0,38±0,04	0,64±0,03	0,37±0,01	1,08	1,22
ТКФ Eu, Yb 0,5	1,25±0,10	0,68±0,04	1,26±0,04	0,69±0,02	0,60	1,38
ТКФ Eu, Yb 1	2,17±0,14	1,44±0,04	2,19±0,07	1,43±0,05	3,29	0,84
Элемент	Gd		Gd		$t_{расч.}$	
ГА Gd 0,1	0,21±0,02		0,20±0,01		1,21	
ГА Gd 0,25	0,27±0,02		0,28±0,01		0,94	
ГА Gd 0,5	1,01±0,06		1,01±0,03		0,67	
ГА Gd 1	1,39±0,05		1,40±0,03		1,06	

Глава 6. Результаты внедрения разработанных методик в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН

Разработанная методика определения примесей в CeO_2 применена для определения Mg и Ni в твердом растворе $\text{Ce}_{0,9}(\text{Mg,Ni})_{0,1}\text{O}_2$, который применяется для адсорбции CO и CO_2 (в качестве сорбента или газового сенсора). Обоснованием применения разработанной методики к этому материалу является то, что его основой является CeO_2 (что было подтверждено методом рентгенофазового анализа [бд]). Проанализировано 3 образца материала, синтезированных при разных условиях: гидротермальная обработка в кислой (HCl), щелочной (NaOH) и нейтральной средах (H_2O). Результаты анализа, представлены в таблице 46.

Таблица 46. Результаты определения Mg и Ni, масс. %.

Обработка в среде	Элемент	Разработанная методика		АЭС-ИСП	Ожидаемые значения
		Введено	Найдено		
HCl	Mg	0	$0,070 \pm 0,005$	$0,071 \pm 0,003$	0,749
		0,010	$0,081 \pm 0,007$		
	Ni	0	$0,079 \pm 0,003$	$0,077 \pm 0,003$	1,809
		0,100	$0,184 \pm 0,005$		
NaOH	Mg	0	$0,085 \pm 0,008$	$0,087 \pm 0,003$	0,749
		0,010	$0,094 \pm 0,009$		
	Ni	0	$0,121 \pm 0,004$	$0,125 \pm 0,004$	1,809
		0,100	$0,125 \pm 0,005$		
H_2O	Mg	0	$0,082 \pm 0,006$	$0,084 \pm 0,003$	0,749
		0,010	$0,093 \pm 0,008$		
	Ni	0	$0,184 \pm 0,004$	$0,186 \pm 0,005$	1,809
		0,100	$0,287 \pm 0,005$		

Из данных таблицы 46 видно, что содержание Mg и Ni в образцах ниже, чем ожидалось. Вероятно, это связано с потерями при прокаливании. Полученные результаты способствовали оптимизации методики синтеза и получению материала с ожидаемыми характеристиками. При проведении ДАЭА последующих образцов содержание Mg и Ni превышало значения верхней границы определения, что отвечало ожидаемым содержаниям этих элементов в образцах. Но благодаря возможностям аппаратуры и программного обеспечения удалось установить, что исследуемые спектральные линии не

подвержены самопоглощению, что наблюдалось в аналогичных образцах с содержанием Mg и Ni более 5 масс. %. Это помогло дать оценку содержания Mg и Ni на уровне массовых процентов [6д].

Общий методический подход, представленный в работе, применен для анализа наноразмерных феррогранатов иттрия состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, используемых в качестве материалов для интегральной оптики и магнитной микроэлектроники. Целевыми являются Mg, Al, Si, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Y, Cd, Sn, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, влияющие на магнитные и оптические свойства конечного продукта. Применение метода ДАЭА обеспечило контроль примесного состава феррогранатов иттрия в диапазонах от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1,0 масс. % [7д].

Разработанные методики применены для разработки образцов среднеэнтропийной керамики на основе $ErYbNbO_7$ (рисунок 51).

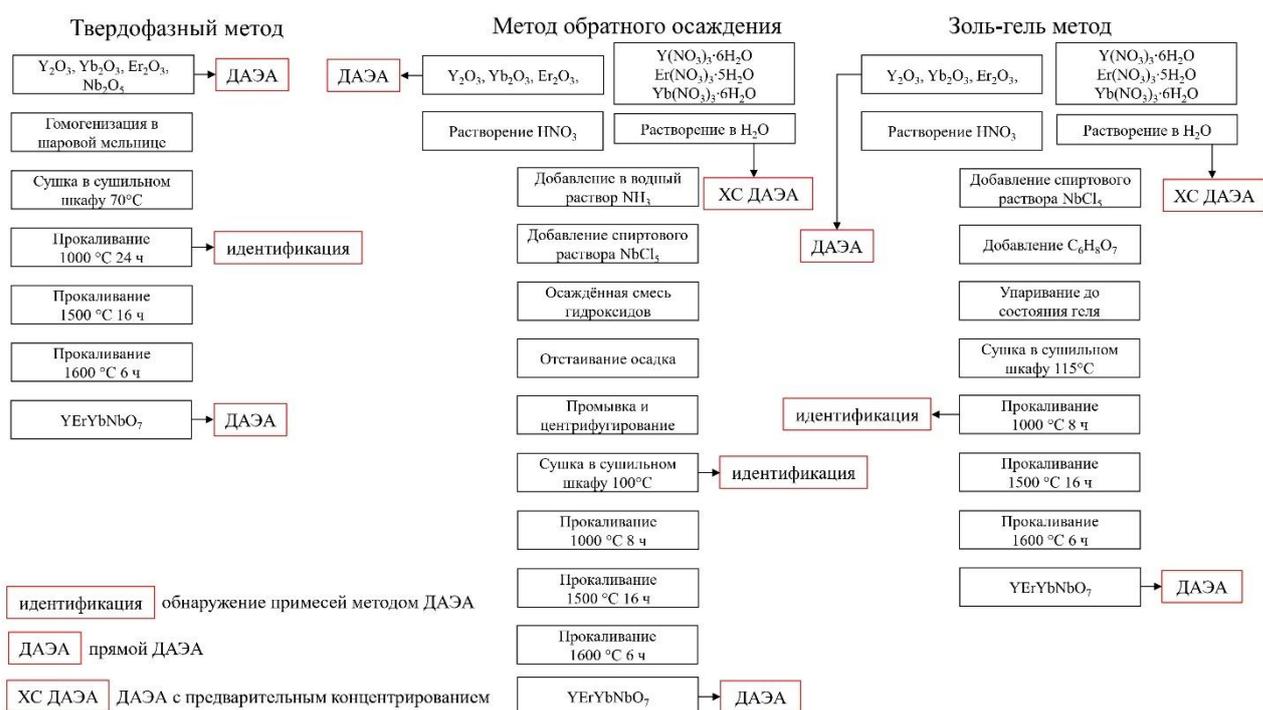


Рисунок 51. Процессы создания $ErYbNbO_7$ с использованием ДАЭА в качестве контрольного метода

В первую очередь, проводили анализ исходных соединений. При твердофазном методе синтеза анализу подвергались оксиды РЗЭ. Подход по выбору условий к анализу оксидов РЗЭ аналогичен подходу, описанному в

данной диссертации. Синтез по методу обратного осаждения и золь-гель методом требуют растворенной формы РЗЭ. Растворяли или оксиды, или соли РЗЭ, которые также анализировали по разработанной методике. ДАЭА применили также для обнаружения загрязнений на этапе синтеза после первой процедуры прокаливания. Итоговый материал анализировали с помощью разработанной методики определения РЗЭ в ErYbNbO_7 . С помощью этих результатов установлено, что образцы, полученные методом обратного осаждения и золь-гель методом, чище по РЗЭ, чем образцы, полученные твердофазным методом.

Разработанная методика **определения РЗЭ в ГА и ТКФ** применялась для образцов, синтезированных в ИМЕТ РАН. Материал не проявлял ожидаемых люминесцентных свойств, необходимо было выяснить причину и установить состав образцов. Установлено, что содержание РЗЭ в образцах отличается от ожидаемого, что исказило люминесцентные свойства (таблица 47).

Таблица 47. Результаты определения РЗЭ в ГА и ТКФ, масс. %.

Шифр образца	Определяемый элемент	Ожидаемое значение, масс. %.	ДАЭА, масс. %.	АЭС-ИСП, масс. %.
ТКФ Tb 0,1 Ce 0,25	Tb	0,10	$0,14 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$
	Ce	0,23	$0,28 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,01$
ТКФ Er 0,25	Er	0,27	$0,31 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$
ТКФ Nd 0,25	Nd	0,23	$0,27 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,01$
ТКФ Tb 0,25	Tb	0,26	$0,32 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$
ТКФ Gd 0,25	Gd	0,25	$0,27 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,01$
ТКФ Ce 0,1	Ce	0,09	$0,15 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
ТКФ Ce 0,25	Ce	0,27	$0,48 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,02$
ТКФ Ce 0,5	Ce	0,45	$0,65 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,02$
ГА Ce 0,5	Ce	0,46	$0,35 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$
ГА Nd 0,25	Nd	0,24	$0,16 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$
ГА Nd 0,5	Nd	0,48	$0,38 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,01$

Благодаря проведенному анализу улучшена процедура синтеза, что помогло достичь ожидаемых свойств.

Было принято участие в **разработке высокочистых Lu_2O_3 и CeO_2** для получения кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем (рисунок 52). Определяли примеси, предусмотренные разработанной

методикой, в исходном Lu_2O_3 и конечных продуктах Lu_2O_3 и CeO_2 . Также использовали ДАЭА для оценки степени очистки.

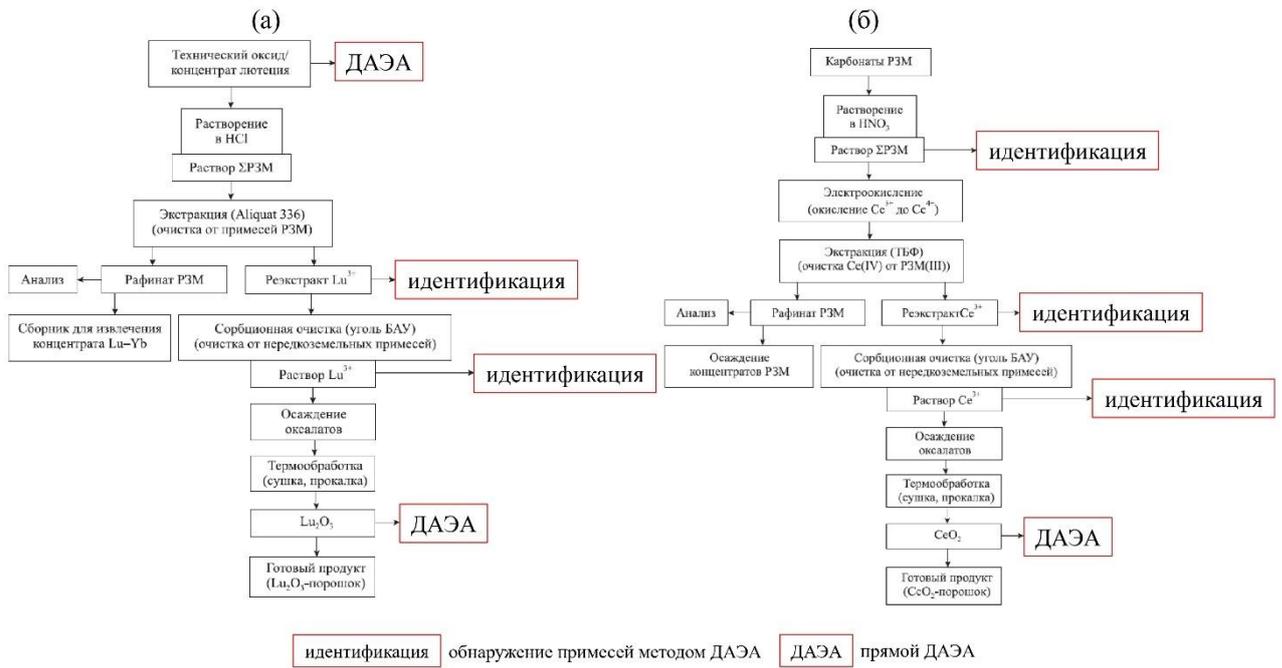


Рисунок 52. Принципиальные технологические схемы получения высокочистых Lu_2O_3 и CeO_2 [307] и роль ДАЭА в этих процессах

Выводы

1. Разработан подход к ДАЭА, основанный на исследовании кинетики испарения примесных элементов, закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы (параметров дугового разряда, формы электродов и характеристик носителя), что позволило выбрать условия проведения анализа, индивидуальные для каждого объекта, разработать способы уменьшения матричного влияния, повышения селективности и точности анализа, расширения границ определяемых содержаний.

2. Исследованы возможности сорбционного извлечения примесей (степень сорбции, перечень извлекаемых элементов) из матриц материалов, содержащих РЗЭ. Предложен и разработан способ группового извлечения примесей с последующим анализом в фазе сорбционного концентрата.

3. Предложен и разработан подход к определению примесей с предварительным сорбционным концентрированием и дуговым атомно-эмиссионным определением аналитов непосредственно в сорбционном концентрате для солей РЗЭ, отходов ММ (SmCo и NdFeB), ГА и ТКФ, содержащих РЗЭ. Показана эффективность извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te полиаминотиоэфиром на основе этилендиамина (ЭД); извлечения РЗЭ 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусной кислотой (ДТУК).

4. Разработаны и аттестованы методики прямого спектрального анализа:

– дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в Lu_2O_3 и CeO_2 в диапазоне $1,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– дугового атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm в ниобатах РЗЭ (ErYbNbO_7) в диапазоне $4,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %.

5. Разработаны и аттестованы методики химико-спектрального анализа:

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в гидратированных солях РЗЭ (хлориды и нитраты) в диапазоне $1,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в отходах ММ на основе РЗЭ (SmCo и NdFeB) в диапазоне $5,0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в ГА и ТКФ в диапазоне $4,0 \cdot 10^{-6}$ – 3,0 масс. %.

6. Разработанные методики метрологически аттестованы и внедрены в практику работы Центра коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов ИОНХ РАН, и апробированы как на объектах, аналогичных исследуемым в работе, так и для наноразмерных феррогранатов иттрия состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, твердого раствора $Ce_{0,9}(Mg,Ni)_{0,1}O_2$, керамики на основе ниобатов РЗЭ и других перспективных материалов.

Авторские публикации

Работы, опубликованные по теме диссертации

1а. Кошель Е.С., **Архипенко А.А.**, Барановская В.Б. Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксида лютеция // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – №. 2. – С. 70-83.

2а. **Архипенко А.А.**, Кошель Е.С., Барановская В.Б. Разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа оксида церия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – № 11. – С. 19-25.

3а. Petrova K.V., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Korotkova N.A., **Arkhipenko A.A.** Separation and Preconcentration of Impurities in Rare-Earth-Based Materials for Spectrometric Methods // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2022. – V. 63. – № 5. – P. 510–525

4а. 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. № 4. – С. 268-279.

5а. **Архипенко А.А.**, Доронина М.С., Короткова Н.А., Шевченко А.С., Барановская В.Б., Дальнова Ю.С. S,N-содержащие сорбенты для дугового атомно-эмиссионного анализа соединений редкоземельных элементов // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78. – № 10. – С. 929–941.

6а. **Архипенко А.А.**, Барановская В.Б., Иванов В.Н., Ксенофонтова Т.Д., Котцов С.Ю., Доронина М.С. Дуговое атомно-эмиссионное определение редкоземельных элементов после сорбционного извлечения из растворов, содержащих кальций и фосфор // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – № 11. – С. 5-16.

7а. **Архипенко А. А.**, Дальнова Ю. С., Барановская В. Б., Доронина М. С., Петрова К. В., Короткова Н. А. Способ сорбционного извлечения

редкоземельных элементов в присутствии фторид-ионов. RU. Патент № 2824510. С1. 2024.

А также тезисы конференций:

1. Короткова Н.А., **Архипенко А.А.** Аналитические возможности дугового спектрального и масс-спектрального методов для контроля чистоты Lu_2O_3 // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции / г. Москва (апрель 2021 г.). – М.: Издательство ООО «МЕСОЛ», 2021. – С. 209.

2. **Архипенко А.А.** Возможности дугового атомно-эмиссионного спектрального метода анализа Lu_2O_3 // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / г. Москва (апрель 2021 г.). – М.: МАКС Пресс, 2021.

3. **Архипенко А.А.**, Петрова К.В., Короткова Н.А., Барановская В.Б. Сорбционное концентрирование целевых примесей в оксиде неодима // Материалы VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием / г. Краснодар (октябрь-сентябрь 2021 г.). – Краснодар: Типография ООО «ТД Алоста», 2021. – С. 38.

4. **Архипенко А.А.**, Кошель Е.С., Барановская В.Б. Исследование возможностей атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Глобула» при анализе оксида церия // Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 84-91.

5. **Архипенко А.А.**, Кошель Е.С., Барановская В.Б. Новый этап развития дугового атомно-эмиссионного анализа материалов на основе редкоземельных элементов // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения»): Сборник тезисов. / М.:АО «Гиредмет», 2021. – С. 108-110.

6. **Архипенко А.А.** Определение примесей в оксиде эрбия химико-спектральным методом анализа с дуговым источником возбуждения // XII

Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции / г. Москва (апрель 2022 г.). – М.: Издательство ООО «МЕСОЛ», 2022. – С. 12.

7. **Архипенко А.А.**, Барановская В.Б., Петрова К.В., Дальнова Ю.С. Химико-спектральное определение примесей в оксидах редкоземельных элементов // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России / г. Москва (сентябрь 2022 г.). – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 16.

8. **Архипенко А.А.**, Короткова Н.А., Шевченко А.С., Барановская В.Б. S-,N-содержащие сорбенты для дугового атомно-эмиссионного анализа соединений редкоземельных элементов // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции / г. Краснодар (сентябрь 2023 г.). – Краснодар: Типография ООО «ТД Алоста», 2023. – С. 105.

Другие публикации

1д. Филатова Д.Г., Архипенко А.А., Статкус М.А., Еськина В.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбция Se (IV) из водных растворов и его определение рентгенофлуоресцентным методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86. – №10. – С. 5–9.

2д. Arkhipenko A.A., Petrova, K.V., Baranovskaya V.B. Sorption Preconcentration and Analytical Determination of Cu, Zr and Hf in Waste Samarium–Cobalt Magnet Samples // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – № 16. – 5275.

3д. Arkhipenko A.A., Marina G.E., Ryumin M.A., Doronina M.S., Korotkova N.A., Ksenofontova T.D., Baranovskaya V.B. Rapid and Precise Approaches for XRF Analysis of Rare Earth Niobates // *Analytica*. – 2024. – V.5. – № 3. – P. 343–357.

4д. Arkhipenko A.A., Marina G.E., Doronina M.S., Korotkova N.A., Baranovskaya V.B. X-ray Fluorescence Analysis of Waste Sm-Co Magnets: A Rational Approach // *Recycling*. – 2023. – V.8. – № 6. – 84.

5д. Филатова Д.Г., Архипенко А.А., Статкус М.А., Михеев И.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбция As (III) и Se (IV) из водных растворов для определения методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным

внешним отражением // Заводская лаборатория, Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – № 8. – С. 19-22.

бд. Смирнова М.Н., Нипан Г.Д., Копьева М.А., Г. Е. Никифорова, Бузанов Г.А., Кожухова Е.И., Козерожец И.В., Япрынцеv А.Д., Архипенко А.А., Доронина М.С. $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg,Ni})_{0.1}\text{O}_2$: композит или твердый раствор? // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68. – № 7. – С. 896–903

7д. Korotkova N.A., Arkhipenko A.A., Smirnova M.N., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Ketsko V.A., Marina G.E. Development of spectral methods for the analysis of nanocized ferrogarnets of the $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ composition. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.– 2024. – V. 15. – № 6. – P. 855–66.

Список используемых источников

1. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. – Донецк: ДонНУ, 2000. – 356 с.
2. Отмахов В. И., Петрова Е. В., Кускова И. С., Черепанова И. С. Исследование содержания токсичных элементов в составе клещей методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с целью оценки их влияния на заражённость возбудителями природно-очаговых инфекций // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2020. – № 18. – С. 47–62
3. Савинов С. С., Дробышев А. И., Зверьков Н. А. Способ спектрального определения микроэлементного состава вязких органических жидкостей. RU. Патент № 2638586 С1. 2017.
4. Барановская, В. Б. Кошель Е.С. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов. — М.: Рекламно-издательский центр «Техносфера», 2005. — 132 с.
5. Долбич В.А., Савинов С.С. дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ картофеля и сублимированных продуктов на основе картофеля // Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017 / г. Иркутск (май 2017). – Иркутск: ООО "Издательство Отгиск", 2017. – С. 294–296.
6. Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замощина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. – № 2. – С. 35–44.
7. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа Руд и минералов. – М.: Недра, 1971. – 360 с.
8. Домбровская М.А., Лисиенко Д. Г., Бекмансурова Л.И. Разработка методики анализа топливной композиции на основе фторидов лития и бериллия

методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – № 1–2. – С. 58–62.

9. Зильберштейн Х.И., Сёмов М.П., Никитина О.Н., Фраткин З.Г. Спектральный анализ чистых веществ. Спб.: Издательство «Химия». Ленинградское отделение. 1971. – 416 с.

10. Чумакова Н.Л, Смирнова Е.В. Определение лантана, церия, неодима, иттербия и иттрия в геологических пробах с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 2010. – Т. 76. – № 3. – С. 3–8.

11. Kantor T., Hassler J., Forster O. Determination of trace metals in industrial boron carbide by solid sampling optical emission spectrometry. Optimization of DC arc excitation (current, atmosphere and chemical modifier) // Microchim Acta. – 2007. – Vol. 156. – P. 231–243.

12. Петров А.М. Определение примесного состава чистых цветных и редких металлов методом дугового атомно-эмиссионного анализа с применением МАЭС: дис. ... канд. Хим. Наук: 02.00.02 / Петров Александр Михайлович. – М.: Гиредмет, 2012.

13. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю. В. Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамики моделированием физико-химических процессов в источниках возбуждения спектров // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 9. – С. 931–935.

14. Карякин А.В., Аникина Л.И., Павленко Л.И., Лактионова Н.В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. – М.: «Наука», 1974. – 146 с.

15. Чумакова Н. Л., Зарубина О. В. Совершенствование дугового атомно-эмиссионного метода определения редкоземельных элементов, иттрия и скандия в геологических объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 8. – С. 10–14.

16. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Романова Д.О. Совершенствование методики спектрального анализа оксида скандия с

использованием МАЭС// Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 80–81.

17. Бабенков Д.Е., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Повесьма Ю.А., Салосина Ю.Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1(II). – С. 77–81.

18. Лебедева Р.В., Вышинский Н.Н., Туманова А.Н., Машин Н.И. Определение примесей токсичных элементов в диметиламинборане при их концентрировании для атомно-эмиссионного анализа // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71. – № 3. – С. 403–406

19. Пелевина Н.Г., Жарликова Т.Н., Геращенко Е.А. Опыт применения анализатора МАЭС для определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах и продуктах их переработки. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1(II). – С. 35–37..

20. Гуаль О.И., Путенихина А.В., Кочергина Г.Р. Определение массовых долей микропримесей в готовой продукции и легирующих материалах металлургического производства // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». ООО «ВМК-Оптоэлектроника» / г. Новосибирск (август 2013 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2013. – С. 74–83.

21. Савинова Е.Н., Сукач Ю.С., Колесов Г.М., Тюрин Д.А. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением излучения в исследовании микроэлементного состава донных отложений // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 2. – С. 140–144.

22. Хамдеев М.И., Васильева О.Н., Чистяков В.М., Ерин Е. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе ренерации облученного ядерного топлива // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1. – С. 65–68.

23. Отмахов В.И., Адамова Е.П., Кульков С.Н. Атомно-эмиссионный анализ циркониевой нанокерамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 3. – С. 9–13.

24. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Использование химически активных добавок для определения бора в графите дуговым атомно-эмиссионным методом // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 2. – С. 124–129.

25. Золотарева Н.И., Гражулене С.С., Редькин А.Н. Влияние химически активных добавок на прецизионность результатов определения треднолетучих элементов в дуге постоянного тока // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – № 12. – С. 19–23.

26. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Влияние химически активных добавок на характер испарения труднолетучих примесей при их дуговом атомно-эмиссионном определении в алюминии и его оксиде // Журнал аналитической химии. – 2024. – Т. 79. – № 3. – С. 237–243.

27. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю.В. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа оксидно-силикатных материалов // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 8. – С. 799–804.

28. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Бабенков Д.Е., Кускова И.С. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа тугоплавких керамик на содержание регламентируемых примесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. – № 4. – С. 28–32.

29. Джугашвили А.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение примесей в трихлорсилане методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Материалы X Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2009 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2009. – С. 50.

30. Мандрик Е.М., Гаранин В.Г. Программируемый генератор возбуждения «Шаровая молния» // Материалы VIII международного

симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2007 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2007. С. 26.

31. Ращенко В.М., Гаранин В.Г.. Спектроаналитические генераторы «Шаровая молния» // Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2011 г.). – г. Новосибирск: НГТУ, 2011. – С. 103–104.

32. Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Изучение влияния матрицы на интенсивность линий элементов при атомном эмиссионном спектральном анализе // Химическая физика и мезоскопия. – 2018. – Т. 20. – № 1. – С. 130–135.

33. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А. Новые возможности определения примесного состава металлов и порошковых проб с учетом фракционного поступления элементов в дуговой разряд // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1. – С. 55–61.

34. Шевелев Г.А., Василенко Л.И., Каменская Э. Н, Турмагамбетов Т.С., Каменский Н.Г., Поярель А.А., Айбеков К.Ж.. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана // Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2018 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2018. – С. 38–47.

35. Черняева Е.А., Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Машин Н.И.. Матричные влияния при атомно-эмиссионном анализе селена с концентрированием примесей // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 6 (1). – С. 119–121.

36. Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Влияние состава буферных смесей на интенсивность спектральных линий элементов в условиях испарения проб в дуге постоянного тока // Наука и современное общество: взаимодействие и развитие. – 2017. – Т. 1. – № 1 (4). – С. 32–34.

37. Падалкин П.А., Кравченко Л.А., Нащенко Д. С. Спектрометрические методы измерений в аналитическом обеспечении производства МОКС-топлив

// Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2018 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2018. – С. 87–89.

38. Hegde G.N., Acharyulu N.G.K., Balakrishnan S.P., Naidu P.V.S. A direct current arc spectrographic method for the analysis of lithium ores and minerals // Journal of Atomic Mineral Science. – 1995. – V. 3. – P. 81–86.

39. Якименко Н.В., Каратаева А.В. Оптимизация метода определения силикатного анализа, железа в пробах металлургического производства (шлак гранулированный отражательной плавки, шлак конвертерный, штейн) на предприятии ОАО «Святогор» // Материалы XIV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2014 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2014. – С. 136-145.

40. Вернидуб О.Д., Якимова Н.Ю. Атомно-эмиссионный метод анализа в аналитическом контроле материалов черной металлургии: современное состояние, задачи и возможные пути их решения // Материалы VI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2005 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2005. – С. 4–10.

41. Василенко Л.И., Пелевина Н.Г. Применение многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС на предприятиях цветной металлургии восточного Казахстана // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9. – № 2. – С. 203–207.

42. Книжник А.В., Липко С.В., Кюн А.В. Опыт использования анализатора МАЭС в алюминиевой промышленности // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9. – № 2. – С. 193–199.

43. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Мандрыгин В.В. Анализ высоколегированных сплавов НАДФС-51 с МАЭС // Материалы VIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2007 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2007. – С. 60-61.

44. Лейфер И.Б., Солодовникова Т.П., Садрисламова И.Д., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение ниобия в высоколегированных сталях при проведении входного контроля // Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2016 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2016. – С. 142-143.

45. Дурнова И.А., Алексашина О.В., Ковалёв И.Б. Особенности метода рекалибровки при анализе сталей на оптико-эмиссионном спектрометре // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности: сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. Часть 2. / г. Москва (апрель 2021 г.). – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2021. –С. 150-154.

46. Коваленко М.Н., Чекан В.Л., Маркова Л.В., Коледа В.В., Турутин А.Ф. Аналитический контроль в металлургическом производстве // Литье и металлургия. – 2001. – № 4. – С. 127–130.

47. Григорьев, Л. И. Силькис, Э. Г. Применение фотоэлектронных кассет (ФЭК) для анализа свинца. Аналитика и контроль. 2002. – № 3. – С. 295-297.

48. Кохановский А.Э. Отработка методики анализа химического состава металлов и сплавов, применяемых в криогенном машиностроении // Материалы IV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2003 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2003. – С. 34–37.

49. Лёвочкина Н.В., Козин В.А. Спектральный анализ лигатур на алюминиевой основе // Материалы IV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2003 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2003. – С. 40–41.

50. Золотарева Н.М., Мещерякова Е.В., Онучина Ю.А., Петрова Т.П. Дифференцированное определение компонентов в рутиловом концентрате // Материалы V Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2004 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2004. – С. 84-85.

51. Макарова, Т.А., Макаров Д.Ф., Юдин Е.В. Сертификационный анализ никеля катодного: роль МАЭС // Материалы VI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2005 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2005. – С. 11–12.

52. Пелевина Н.Г. Совершенствование аналитического контроля цветных металлов и их сплавов с помощью анализатора МАЭС // Материалы VI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2005 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2005. – С. 57–58.

53. Горбунова А.В., Ситникова Н.В., Ощепкова Е.В. Опыт применения глобульной дуги при анализе нержавеющей стали на предприятии ОАО «ИЭМЗ «КУПОЛ» // Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2011 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2011. – С. 125-128.

54. Пелевина Н.Г., Василенко Л.И. Новые возможности анализа продуктов свинцово-цинкового производства с применением атомно-эмиссионного комплекса «ГРАНД» // Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2003 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2011. – С. 129-130.

55. Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Анализ чистых цветных и редких металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с фотодиодной регистрацией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – № 9. – С. 4-11.

56. Ощепкова Е.В., Ситникова Н.В., Трофимова Е.Г. // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2012 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 76-81.

57. Гаранин В.Г., Борисов А.В. Современное оборудование для спектрального анализа металлической меди // Материалы XII Международного

симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2012 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 72–75.

58. Багаев Д.В., Мазгалин С.В., Самарцева Т.В. Опыт применения спектрометра МФС-8 с анализатором МАЭС для анализа катодной меди, катанки медной // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2012 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 82–83.

59. Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Исследование неопределенности результатов анализа цветных и редких металлов дуговым атомно-эмиссионным методом с МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 1-2. – С. 104-107.

60. Лебедева Р.В., Черняева Е.А., Туманова А.Н., Машин Н.И. Влияние матричного компонента при атомно-эмиссионном определении примесей в никеле и его соединениях // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 1 (1). – С. 96–99

61. Трофимова Е. Г. Изучение условий возбуждения спектров меди и свинца с поверхности медных сплавов // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. – 2013. – № 1. – С. 48-51.

62. Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Оценка метрологических характеристик при разработке и аттестации методик дугового атомно-эмиссионного анализа цветных и редких металлов с фотодиодной регистрацией // Измерительная Техника. – 2011. – № 9. – С. 65-69.

63. Wang H., Xiao-min MA, Zheng W., Wang K. Determination of 10 trace impurity elements in titanium and titanium alloys with DC arc atomic emission spectrometry // Rock and Mineral Analysis. – 2014. – № 33(4). – С. 506-511.

64. Сергиенко Д.А. Разработка и изготовление набора государственных стандартных образцов состава титана // Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2018 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2018. – С. 124–128.

65. Филинкова Е.И., Демин И.П., Мазгалин С.В., Патрушев А.Ю. Измерение массовой доли примесей в пробах селена технического и серебра аффинированного // Материалы IV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2003 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2003. – С. 42–43.

66. Максимова В.Н., Кошкина Е.В., Стешенко В.А. Определение примесей в чистых благородных металлах с использованием МАЭС // Материалы IV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2003 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2003. – С. 18–19.

67. Землянко Т.П., Ильюша Т.Г., Подорожняк К.В., Сорокатый Э.В. Анализатор МАЭС. Анализ чистой платины // Материалы IV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2003 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2003. – С. 63–68.

68. Курбатова И.Б., Лисиенко М.Д., Петреева Е.Ю. Разработка методики анализа платинородиевых сплавов с использованием МАЭС // Материалы V Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2004 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2004. – С. 40–41.

69. Землянко Т.П., Ильюша Т.Г., Подорожняк К.В., Сорокатый Э.В. Аналитический контроль производства готовой продукции платины, палладия и золота с применением анализатора МАЭС // Материалы V Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2004 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2004. – С. 55–58.

70. Шаповаленко И.И. Применение МАЭС для проведения анализа аффинированных драгоценных металлов // Материалы V Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2004 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2004. – С. 79–83.

71. Воропай Е.С., Зажогин А.П., Червяковский К.И. Аналитическое описание процесса поступления вещества пробы в плазму дугового разряда

переменного тока // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71. – № 3. – С. 383-388.

72. Избаш О.А., Кобелевская Т.В., Шведов С.Н., Байрачная О.В. Особенности атомно-эмиссионного спектрального анализа золота, серебра и сплавов на их основе с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9. – № 2. – С. 182-186.

73. Лисиенко М.Д., Горбатова Л.Д. Применение анализатора МАЭС при подтверждении статуса «GOOD DELIVERY» LBMA // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2013 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2013. – С. 60–61.

74. Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Кубрина Е.Д., Казаков А.С. Валидация аттестованной методики для анализа наноструктурного иридия // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2013 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2013. – С. 87.

75. Пивоварова О.А., Светличная О.О., Алексеева Е.А., Исхакова Г.Р. Применение МАЭС для количественного атомно-эмиссионного анализа элементов-примесей в иридии. // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2013 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2013. – С. 88–92.

76. Пухова О.В., Васекина Т.Ф. Унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84. – № 4. – С. 22-26.

77. Pukhova O.E., Gavrillov S.A., Shilyaeva Y.I., Levchenko S.D. Mechanism of Oxidative Refining of Platinum Group Metals at the Temperature Gradient // IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconRus) / Saint Petersburg and Moscow, Russia, 2019. – P. 1956–1959.

78. Лисиенко М.Д., Климова Н.А. Опыт применения комплексов атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС при производстве стандартных образцов // Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – с. 99–101.

79. Обухова А.В., Махортова Т.В., Отмахов В.И. Элементный состав волос как биогеохимический индикатор экологической обстановки // Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» / г. Томск (май 2019 г.). – Томск: «Офсет Центр», 2019. – С. 165-167.

80. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Пушкарева Т.Н., Островерхова Г.П. Атомно-эмиссионная методика анализа грибов на содержание тяжелых металлов и использование ее для целей экомониторинга // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 6. – С. 44-48.

81. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9. – № 3. – С. 245-249.

82. Гладких Э.А., Полякова Е.В., Шуваева О.В., Бейзель Н.Ф. Методы применения атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока для оценки средних уровней содержания макро- и микроэлементов в волосах человека // Микроэлементы в медицине. – 2003. – Т. 4. – № 3. – С. 20-23.

83. Дробышев А.И., Рядчикова Н.А., Савинов С.С. Атомно-эмиссионное спектральное определение микроэлементов в волосах человека с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – №. 1. – С. 63-67.

84. Громова О.А., Торшин И.Ю., Волков А.Ю., Носиков В.В. Нормативы при диагностике дефицита магния в различных биосубстратах // Медицинский алфавит. – 2014. – Т. 2. – № 12. – С. 34-43.

85. Бабенков Д.Е., Кускова И.С., Обухова А.В., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Рабцевич Е.С. Атомно-эмиссионный спектральный анализ объектов растительного и животного происхождения // Вестник томского государственного университета. Химия. – 2019. – № 14. – С. 26–39.

86. Пыхтеева Е.Г., Большой Д.М. Сравнение методов количественного определения металлотиионеина с атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной детекцией // Здоровье и окружающая среда. – 2011. – № 18. – С. 191–194.

87. Кускова И.С., Батанина А.А., Обухова А.В. Элементный анализ на различных стадиях разработки лекарственных препаратов // Материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» / г. Томск (май 2015 г.). – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2015. – С. 269–271.

88. Отмахов В.И., Обухова А.В., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В. Применение МАЭС в медицине и биологии // Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2018 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2018. – С. 99–102.

89. Рабцевич Е.С., Отмахов В.И., Обухова А.В., Петрова Е.В., Саркисов Ю.С. Аналитические подходы к определению элементного состава биологических объектов методом ДАЭС с анализатором МАЭС // Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 92–94.

90. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Шилова И.В., Батанина А.А., Кускова И.С., Рабцевич Е.С. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1 (II). – С. 145-148

91. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23. – № 3. – С. 298-313.

92. Отмахов В. И., Рабцевич Е. С., Петрова Е. В., Шилова И. В., Шелег Е. С., Бабенков Д.Е. Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1 (II). – С. 60-66.

93. Савинов С.С., Титова А.Д., Зверьков Н.А., Дробышев А.И. Определение микроэлементов в жидких пробах с органической основой методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Материалы XVII симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 95-98.

94. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Петрова Е.И., Шилова И.В., Гиндуллина Т.М., Шелег Е.С., Бабенков Д.Е. Методика обнаружения и количественного определения макро- и микроэлементов в растительном сырье методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // Химико-фармацевтический журнал. – 2022. – Т. 56. – № 2. – С. 50-54.

95. Дробышев А.И. Применение МАЭС для атомно-эмиссионного спектрального определения свинца в крови // Материалы V симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2004 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2004. – С. 38–39.

96. Дробышев А.И., Савинов С.С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1 (II). – С. 142-145.

97. Бурлаков Р.Б., Байсова Б.Т. Определение количественного содержания элементов в золе крови человека методом атомного эмиссионного спектрального анализа // Наука и образование: проблемы и стратегии развития. – 2017. – Т. 1. – № 1 (3). – С. 108-111

98. Савинов С.С., Анисимов А.А., Зверьков Н.А., Разживин А.В., Дробышев А.И. Определение элементов в слюне человека методом дуговой

атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием МАЭС. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Том: 85. №1 ч2. 2019.

99. С. С. Савинов, Анисимов А.А., Зверьков Н.А., Разживин А.В., Дробышев А.И. Определение элементов в слюне человека методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1 (II). – 327–332.

100. Булойчик Ж.И., Зажогин А.П., Фадаиян Ахмад Реза. Атомно-эмиссионный спектральный анализ биологических объектов с возбуждением спектров сдвоенными лазерными импульсами и электрической дугой // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2007. – № 2. – С.35-38

101. Патапович М.П., Дашевская Ю.В., Булойчик Ж.И., Минько А.А., Зажогин А.П. Атомно-эмиссионная многоканальная спектрометрия для оценки метаболизма макро- и микроэлементов в организме человека // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния» / г. Минск (май 2017 г.). – Минск, «Ин-т приклад. физ. проблем им. А. Н. Севченко», 2017. – С. 117-119.

102. Короткевич О.С., Нарожных К.Н., Коновалова Т.В., Петухов В.Л., Себежко О.И., Солошенко В.А., Бирюля И.К., Зайко О.А. Способ определения содержания кадмия в печени крупного рогатого скота. RU. Патент № 2591825. 2016.

103. Дробышев А.И., Рядчикова Н.А., Савинов С.С. Атомно-эмиссионный анализ волос человека на содержание микроэлементов // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71. – № 7. – С. 745–750.

104. Tsygankova A.R., Kuptsov A.V., Saprykin A.I., Narozhnykh K.N., Konovalova T.V., Sebezko O.I., Korotkevich O.S., Petukhov V.L., Osadchuk L.V. Analysis of trace elements in the hair of farm animals by atomic emission spectrometry with dc arc excitation sources // Journal of pharmaceutical sciences and research. – 2017. – Vol. 9. – № 5. – P. 601-605.

105. Савинов С.С., Будаляева Р.М., Дробышев А.И. Атомно-эмиссионный анализ ногтей человека на содержание микроэлементов // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 2. – С. 106–112.

106. Отмахов В.И., Обухова А. В., Ондар С.А., Омельченко М.В., Рабцевич Е.С., Петрова Е. В. Оценка достоверности проведения химического анализа волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестник томского государственного университета. – 2018. – № 12. – С. 25-36.

107. Обухова А.В., Ондар С.А., Омельченко М.В. Создание стандартных образцов предприятия для оценки правильности проведения спектрального анализа волос // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых / г. Томск (апрель 2018 г.). – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – С. 231-233.

108. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1 (II). – С. 73-76.

109. Савинов С.С., Шарыпова Р.М., Дробышев А.И. Особенности определения микроэлементного состава ногтей человека // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 3. – С. 273-280.

110. Савинов С.С., Рядчикова Н.А., Пикалова Т.М., Дробышев А.И. Особенности определения микроэлементного состава волос человека // Медицинский академический журнал. – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 23–32

111. Башилов А. Микроволновая подготовка проб к элементному анализу – вчера, сегодня, завтра // Аналитика. – 2011. – № 1. – С. 6–15.

112. Савинов С. С. Новые возможности дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии для прямого анализа жидких биопроб: дис. ... канд. химич. наук: 02.00.02 / Савинов Сергей Сергеевич; СПбГУ. – Санкт-Петербург, 2014 – 166 с.

113. Радыш И.В., Скальный А.В. Введение в медицинскую элементологию. – М.: РУДН, 2015. – 200 с.

114. Заякина, С. Б. Аношин Г.Р. Дуговой двухструйный плазматрон в аналитической спектрометрии. – Германия: OmniScriptum Publishing KS, 2013. – 268 с.
115. Фролова Н.А., Лыгина Т.З., Матвеева И.С., Тазетдинов В.Н. Новые возможности эмиссионного спектрального анализа для решения комплекса геологических задач // Разведка и охрана недр. – 2009. – № 7. – С. 49-51.
116. Ваганов И.Н. Новые интегрально-сцинтилляционные методики для массовых определений содержания благородных металлов в пробах горных пород, руд, почв // Разведка и охрана недр. – 2013. – № 9. – С. 35-38.
117. Томшина А.А., Воронкова Е.А. Разработка методики определения микро- и макроэлементов горных пород с использованием атомно-эмиссионного спектрометра «СПАС-01» // Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017 / г. Иркутск (май 2017 г.). – Иркутск: ООО "Издательство Оттиск", 2017. – С. 357-359.
118. Баландина Н.П., Захарова М.Л. Итоги модернизации приближенно-количественного спектрального анализа горных пород // Материалы XVII симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 51-57.
119. Кошель Е.С., Петрова К.В., Барановская В.Б., Куминова Я.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ исходного сырья для получения металлургического глинозема // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86. – № 4. – С. 5-11.
120. Пелевина Н.Г., Жарликова Т.Н., Вода А.А. Опыт применения анализатора МАЭС для определения редких и рассеянных элементов в рудах и продуктах их обогащения // Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2016 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2016. – С. 55-56.

121. Чумакова Н.Л., Зарубина О.В., Халбаев В.Л. Определение фтора в почвах г. Иркутска методом атомно-эмиссионного анализа // Вестник ИрГТУ. – 2013. – №1 (72). – С. 53-58.

122. Абдуалиева Э.Т., Садыков Ш.Ш., Анарбаев А.А. Методы исследование ртути спектральным методом // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. – 2018. – № 1 (45). – С. 3-8.

123. Wan M., Hu W., Qu M., Tian K., Zhang H., Wang Y., Huang B. Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils // Ecological Indicators. – 2019. – Vol. 101. – P. 583-594,

124. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А. Аналитические возможности спектрального комплекса "Гранд-Поток" при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21. – № 1. – С. 6-15

125. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А. Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения сухой лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59. – № 8. – С. 1238—1253.

126. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Многомерная градуировка в методе атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом. Применение анализаторов МАЭС в промышленности // Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 67-79.

127. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. – 2021. – Т.25. – № 4. – С. 280-295.

128. Гурьянов А.Н., Яшков М.В., Абрамов А.Н., Шатайло Е.Д., Мелькумов М.А., Торсунов М.Ф., Каченюк М.Н. Взаимодействие между

частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размерами $\sim 1\text{--}0.7$ мкм и SiO_2 при высокотемпературном спекании // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 417–422.

129. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Бабенков Д.Е., Варламова Н.В. Метрологический подход к оптимизации условий атомно-эмиссионного анализа тугоплавких керамик // Материалы Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» / г. Томск (ноябрь 2013 г.). – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – С. 210-211.

130. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в оптической керамике и ее прекурсорах методами атомной спектроскопии // Вестник ННГУ. – 2013. – №4 (1). – С. 98–102.

131. Бабенков Д.Е., Отмахов В.И. Разработка методик дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа для физико-химических методов исследования стекловидных и керамических материалов // XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» / г. Томск (апрель 2016 г.). – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет 2016. – С. 44–46.

132. Отмахов В.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ бакоровых огнеупоров // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 3. – С. 247-252.

133. Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Шафар О.Ю. Определение гафния в циркониевых материалах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1 (II). – С. 56–59.

134. Пименов В.Г., Бондаренко А.В. Анализ высокочистого мышьяка атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 1. – С. 33–39.

135. Пименов В.Г. Концентрирование примесей отгонкой матрицы в анализе высокочистых веществ атомно-эмиссионным и атомно-

адсорбционными методами // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 7. – С. 736-737.

136. Шелпакова И.Р., Чаяшсва Т.А., Цыганкова А.Р., Родионов С.Г., Троицкий Д.К., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с концентрированием примесей реакционной отгонкой основы пробы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 8. – С. 15-20.

137. Шевелев Г.А., Василенко Л.И. Определение содержания примесей в индии методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием анализатора МАЭС и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) // Материалы VIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2007 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2007. – С. 49–55.

138. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Определение вольфрама в оксиде молибдена прямым атомно-эмиссионным методом в дуге постоянного тока // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 6. – С. 12-15.

139. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Косяков В.И., Цыганкова А.Р. Физико-химическое моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 2. – С. 130-139.

140. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 1. – С. 7-10.

141. Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. АЭС-анализ триоксида молибдена с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы // Материалы X Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2009 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2009. – С. 60–61.

142. Шестаков В.А., Шелпакова И.Р., Цыганкова А.Р. Моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12. – № 3-4. – С.101–106.

143. Комиссарова Л.Н., Моисеенко Е.П., Сапрыкин А.И. Прямой АЭС анализ оксида вольфрама с использованием генератора «Шаровая молния 25» и анализатора МАЭС // Материалы X Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2009 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2009. – С. 57–58.

144. Комиссарова Л.Н., Моисеенко Е.П., Заксас Н.П., Сапрыкин А.И. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 73-81.

145. Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И. Методика анализа триоксида вольфрама с концентрированием примесей отгонкой основы пробы и физико-химическое моделирование поведения примесей в этом процессе // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 3. – С. 157-163.

146. Лебедева Р.В., Пименов В.Г. Определение кремния в трисульфиде димышьяка и прекурсорах атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей в электроде // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 4. – С. 409-412.

147. Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Студенок В.В. Разработка методик анализа гафниевых материалов // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2012 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 99.

148. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Голик Е.С. Совершенствование методики атомно-эмиссионного анализа фторцирконата калия // Материалы XIV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2014 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2014. – С. 89.

149. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1(II). – С. 50-55.

150. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Сравнение аналитических возможностей методов АЭС-ДПТ и АЭС-ИСП при анализе высокочистого германия // Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» / г. Томск (май 2019 г.). – Томск: «Офсет Центр», 2019. – С. 149–151.

151. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Поведение и фракционирование труднолетучих примесей в дуге постоянного тока при анализе циркония атомно-эмиссионным методом // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 78. – № 2. – С. 144–150.

152. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В., Пройдакова О.А., Непомнящих А.И., Васильев И.Л., Финкельштейн А.Л. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5. – № 1. – С. 24-34.

153. Florian, K., Hassler J., Foerster O. A long-term validation of the modernized DC-Arc-OES solid-sample method // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 2001. – Vol. 371 (8). – P. 1047–1051.

154. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 3. – С. 353 – 362.

155. Кравченко В.В., Минаева Л.А. Применение атомно-эмиссионного спектрального анализа на ООО «Усолье Сибирский силикон» // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2012. – № 3. – 49.

156. Шабанова Е.В., Джугашвили А.А., Васильева И.Е., Струневич С.К., Пройдакова О.А. Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане

и четырёххлористом кремнии // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. – № 1. – С. 14-22.

157. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Сокольникова Ю.В., Фереферова Т.Т. Аналитические исследования сырья и продуктов кремниевого производства // Журнал СФУ. Химия. – 2017. – Т. 10. – № 1. – С. 37–48.

158. Хамдеев М.И, Васильева О.Н., Чистяков В.М., Ерин Е.А. Атомно-эмиссионный анализ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1 (II). – С. 65-68.

159. Хамдеев М.И., Васильева О.Н., Кубасова Л.А., Ерин Е.А. Определение Ru, Pd, Rh, Ag, Tc и Mo в азотнокислых растворах облученного ядерного топлива атомно-эмиссионным спектральным методом // Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2016 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2016. – С. 100

160. Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Бекмансурова Л.И. Разработка методики анализа топливной композиции на основе FLiBe методом атомной эмиссии с дуговым разрядом // Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 82–83.

161. Нуреева И.Р. Опыт применения анализатора МАЭС для аналитического контроля урановой продукции в центральной заводской лаборатории ПАО «НЗХК» // Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2021 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2021. – С. 126–129.

162. Буренко Н.Д., Соколова Т.Е. Три в одном! Спектральный анализ нефтепродуктов и металлов // Материалы IV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2003 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2003. – С. 33.

163. Буренко Н.Д. Анализатор МАЭС в лабораториях РЖД // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2012 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 121–122.

164. Добровская М.А., Лисиенко Д.Г., Гильмуллина Ч.Г., Кубрина Е.Д. Совершенствование атомно-эмиссионной методики анализа графитового коллектора микропримесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1 (II). – С. 51 – 54.

165. Антонов Д.О., Силькис Э.Г., Зувев Б.К. Прямой атомно-эмиссионный метод определения серы в углеродных материалах с дуговым источником излучения // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 5. – С. 413–420.

166. Бухарова Е.С., Цыганкова А.Р., Логашенко Е.Б., Гусельникова Т.Я. Элементный состав неорганических нано- и микрочастиц воздуха рабочей зоны угольных шахт // Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» / г. Севастополь (октябрь-ноябрь 2021 г.). – Севастополь: Издательский дом "Граница", 2021. – С. 332-333.

167. Antonov D., Silkis E., Shilo D., Krasheninnikov V., Zuev B. A direct dc arc emission spectrometry determination of chlorine impurities in nuclear grade graphite // Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy. – 2022. – Vol. 187. – 106332.

168. Antonov D., Silkis E., Shilo D., Zuev B. Direct emission spectrometry determination of fluorine in carbon materials: Argon dc arc and spark radiation sources // Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy. – 2023. – Vol. 199. – 106598.

169. Субботина Т.И. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров в судебной экспертизе // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в

промышленности» / г. Новосибирск (август 2012 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2012. – С. 123–125.

170. Василенко Д.Г. Опыт внедрения анализаторов «МАЭС» в ГУ Воронежский региональный центр судебной экспертизы и особенности исследования объектов судебной экспертизы на приборах с анализатором «МАЭС» // Материалы VI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2005 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2005. – С. 67–68.

171. Дробышев А.И., Аладышкина А.Е. Применение МАЭС в судебно-медицинской экспертизе для спектрального анализа металлизации кожи // Материалы VI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2005 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2005. – С. 69.

172. Черноиванова Т.М., Бессонов В.В. Применение МАЭС в экспертизе следов продуктов выстрела // Материалы VI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2005 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2005. – С. 63–66.

173. Дегтярева А.Д., Шуваева О. В. Химико-металлургическая характеристика медного инвентаря ямной культуры Южного Приуралья // Вестник археологии, антропологии и этнографии. – 2004. – № 4. – С. 71–76.

174. Кохановский А.Э. Применение многоканального анализатора МАЭС для идентификации марок резиновых смесей готовых резинотехнических изделий // Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2011 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2011. – С. 93–95.

175. Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Гаранин В.Г. Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – № 4. – С. 262–272.

176. Официальный сайт компании ООО «ВМК-Оптоэлектроника». – Режим доступа: <https://www.vmk.ru>.

177. Zhou K., Hou X., Kou X., Feng Y. Direct current arc atomic emission detected by a handheld spectrometer based on a charge coupled device // *Applied Spectroscopy Reviews.* – 2003. – V. 38. – № 3. – P. 295–305.

178. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2019. – Т. 85. – № 1 (II). – С. 96-102.

179. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. современное состояние и аналитические возможности // *Журнал аналитической химии.* – 2012. – Т. 67. – № 7. – С. 697–707.

180. Гаранин В.Г. Ращенко В.В. Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров "Шаровая молния" // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2012. – Т. 78. – № 1 (II). – С. 54-58.

181. Химический анализ в геологии и геохимии / науч. ред. Г. Н. Аношин. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2016. – 622 с.

182. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семенов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа атом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2015. – Т. 81. – № 1 (II). – С. 121-127

183. Goldik R., Ron A., Yarnitzky C.N. A novel source for spectrochemical analysis // *Instrumentation Science & Technology.* – 2000. – Vol. 28. – P 29-42.

184. Лабусов В.А., Дзюба А.А., Гаранин В.Г., Пелипасов О.В., Зарубин И.А., Борисов А.В., Болдова С.С., Григорьева С.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О., Бабин С.А., Саушкин М.С. Спектрометры оптические Гранд – новое средство измерения массовых долей определяемых элементов // *Аналитика и контроль.* – 2024. – Т. 28. – № 3. – С. 259–269.

185. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2017. – Т. 83. – № 1. – С. 15–20.

186. Редкоземельные металлы и их оксиды. Методы анализа. ГОСТ 23862.0-17 - ГОСТ 23862.36-79. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 276 с.
187. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Новые возможности дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1 (II). – С. 54-57.
188. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Губанова Т.Ю. Прямой дуговой атомно-эмиссионный анализ оксидов иттрия, гадолиния и неодима // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 12. – 8-13
189. Поляков П.М., Русанов А.К. Спектрографический анализ редкоземельных элементов // Заводская лаборатория. – 1957. – №5. – С. 564 – 569
190. Osumi, Y., Kato A., Miyake, Y. Emission-spectrometric determination of trace rare-earth elements in yttrium oxide using CsCL-graphite buffer // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1971. – V. 255. – P. 264–268.
191. Osumi Y., Miyake Y., Imahara, K. Emission-spectrometric determination of trace rare earth elements in europium oxide // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1971. – Vol. 256. – P. 182–187.
192. Osumu Y., Kato A., Miyake Y. Emission-spectrometric determination of trace non-rare earth elements in yttrium oxide using AgF-Ga₂O₃ mixed carrier // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1971. – Vol. 255. – P. 103–109.
193. Dekalb E.L., Fassel V.A. Optical atomic emission and absorption methods. – Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. North-Holland Publishing Company. -Chapter 3719. – 1979. – P. 405–438.
194. Joshi B.D., Bangia T.R., Dalvi A.G.I. Spectrographic estimation of impurities in selenium // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1972. – V. 260. – P. 107–110.

195. Bangia T.R., Joshi B.D. Spectrographic estimation of Ga, In and Tl in semiconductor grade selenium // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.* – 1977. – Vol. 283. – P. 191–193.
196. Спектральный анализ кремния высокой чистоты / Х.И. Зильберштейн и [др.] // *Заводская лаборатория.* 1959. Т. 25, № 12. С. 1474-1476.
197. Зильберштейн Х.И., Пирютко М.М., Никитина О.Н. Спектральное определение примесей в полупроводниковом кремнии после химического обогащения // *Журнал аналитической химии.* – 1962. – Т. 17. – № 5. – С. 614-620.
198. Зильберштейн Х.И., Легеза С.С., Семов М.П. Химико-спектральный анализ тонких пластин полупроводникового кремния // *Журнал аналитической химии.* – 1973. – Т. 28. – № 7. – С. 1323-1329.
199. Василевская Л.С., Кондрашина А.И., Шифрина Г.Г. Химико-спектральный метод определения бора в кремнии и его соединениях // *Заводская лаборатория.* – 1962. – Т. 28. – № 6. – С. 674–676.
200. Najafi N. M., Eidizadeh M., Seidi S., Ghasemi E., Alizadeh R. Developing electrodeposition techniques for preconcentration of ultra-traces of Ni, Cr and Pb prior to arc-atomic emission spectrometry determination. // *Microchemical Journal.* – 2009. – V. 93. – № 2. – P. 159–163.
201. Oskolok K.V., Dmitrienko S.G. Direct atomic-emission determination of metals on polyurethane foam sorbents with use of multichannel analyzer of emission spectra “MAES“ // *Материалы VIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / г. Новосибирск (август 2007 г.). – Новосибирск: НГТУ, 2007. – С. 77–78.*
202. Otruba V., Strnadová M., Skalníková B. Determination of platinum in plants by emission spectrometry after preconcentration on modified silicagel // *Talanta.* – 1993. – Vol. 40. – № 2.– P. 221-224.
203. Лапова Т. В. Общий аналитический подход к выбору условий атомно-эмиссионного анализа объектов окружающей среды: автореферат дис.

... канд. хим. наук: 02.00.02 / Лапова Татьяна Викторовна. – Томский политехнический университет, 2000.

204. Сафронова Н.С., Мазо Г.Н., Шепелева Е.С., Фабелинский Ю.И., Авгуль Т.В. Методы атомной спектрометрии в анализе геологических объектов // Всероссийская конференция «Химический анализ веществ и материалов» / г. Москва (апрель 2000 г.). – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2000. – С. 174.

205. Zolotov Yu.A., Petrukhin O.M., Malofeeva G.I., Marcheva E.V., Shiryaeva O.A., Shestokov V.A., Miskar'yants V.G., Nefedov V.I., Murinov Y.I., Nikitin Yu.E. Determination of platinum metals by X-ray fluorescence, atomic emission and atomic absorption spectrometry after preconcentration with a polymeric thioether // *Analytica Chimica Acta*. – 1983. – V. 148. – P. 135-157.

206. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Дорониная М.С. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов с предварительным сорбционным концентрированием примесей // Заводская лаборатория. Диагностика Материалов. – 2018. – Т. 84. – № 11. – С. 9-14.

207. Петров А.М., Климова О.И., Дальнова О.А., Карпов Ю.А. Определение золота и платиновых металлов во вторичном и техногенном сырье сорбционно-атомно-эмиссионным методом с МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 2. – С. 14-18.

208. Дорониная М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Петров А.М., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение As, Bi, Sb, Se и Te в возвратном металлсодержащем сырье // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 11. – С. 3-7.

209. Morrison G.H., Rupp R. Determination of traces of boron in silicon // *Analytical Chemistry*. – 1957. – V. 29. – No. 6. – P. 892-895.

210. Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // *Аналитика и контроль*. – 2010. – Т. 14. – № 1. – С. 16– 24.

211. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение мышьяка, кадмия, селена и теллура в техногенном сырье после сорбционного концентрирования на гидроксидах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 8. – С.3-7.

212. Дальнова О.А., Еськина В.В. Химическая пробоподготовка и концентрирование при атомно-абсорбционном определении платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах. Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография. – Москва: Сер. "Мир химии". Под редакцией Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. Москва, 2019.

213. Еськина В.В., Дальнова О.А., Карева Е.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение примесей в высокочистом оксиде ниобия(V) методом атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра после предварительного сорбционного концентрирования // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 6. – С. 562-568.

214. Дальнова О.А. Сорбционно-атомно-абсорбционный анализ вторичного и техногенного сырья на содержание платиновых металлов: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.02 / Дальнова Ольга Александровна. – М.: Гиредмет, 2009.

215. Доронина М.С. Многокомпонентный анализ возвратного металлосодержащего сырья методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.02 / Доронина Марина Сергеевна. – М.: Гиредмет, 2014.

216. Дальнова О.А., Дальнова Ю.С., Барановская В.Б., Тертышный И.Г., Донцова Г.А., Хуснутдинов О.Р. Способ получения сорбента редкоземельных металлов. RU. Патент № 2579133 С1. 2016.

217. Tamulaitis G., Auffray E., Gola A., Korzhik M., Mazzi A., Mechinski V., Nargelas S., Talochka Y., Vaitkevicius A., Vasil'ev A. Improvement of the timing

properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2020. – V. 139. –109356/

218. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Кошель Е.С., Карпов Ю.А. Получение и контроль качества высокочистых оксидов редкоземельных металлов для кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2022. – Т. 28. – № 1. – С. 27-38.

219. Nikl, M., Yoshikawa A. Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection // *Advanced Optical Materials*. – 2015. – V. 3. – No. 4. – P 463–481.

220. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. *Металлургия редкоземельных металлов*. – М: Металлургия, 2018. – 731с

221. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Федулова Т.В. Экстракционная технология получения высокочистого оксида лютеция для кристаллов-сцинтилляторов ортосиликатов лютеция // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2019. – № 11-1 (89). – С. 79 – 82.

222. Halimah M.K., Asyikin A.S., Nazrin S.N., Faznny M.F. Influence of erbium oxide on structural, physical, elastic and luminescence properties of rice husk biosilicate zinc borotellurite glasses for laser application // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – V. 553. – 120467.

223. Shen H.H., Huang G., Zhang W.G., Ding W., Wang W.D., Zhou X.S., Shi L.Q., Peng S.M. Influencing factors of helium bubble growth in erbium tritides: Grain size and impurity element // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 860. – 157911.

224. Zeng H., Liu Z., Li W., Zhang J., Guo B. Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr–Al–Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 4711. – P. 97—104.

225. Тарасенко Т.Н., Линник А.И., Вальков В.И., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф., Каменев В.И., Мазур А.С. Особенности микроструктуры и

магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ при слабом легировании висмутом ($x = 0,025 \div 0,1$) // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – Т. 9. – № 2. – С. 743—748.

226. Cao R., Liao C., Xiao F., Zheng G., Hu W., Guo Y., Ye Y. Emission enhancement of $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by co-doping with Bi^{3+} and Sm^{3+} ions // Dyes and Pigments. – 2018. – Vol. 149. – P. 574—580.

227. Urse M., Grigoras M., Lupu N., Chiriac H. Structural and magnetic properties of NdFeB and NdFeB/Fe films with Mo addition // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 303. – 012009.

228. Walters A., Lusty P. Rare earth elements. – British Geological Survey, 2011.

229. Ege A., Özkan A. Thermoluminescence kinetic parameters of yttrium niobate // Optik. – 2022. – V. 250. – 168983/

230. Doi Y., Harada Y., Hinatsu Y. Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln_3NbO_7 ($\text{Ln}=\text{lanthanides}$) // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – No. 4. – P. 709-715.

231. Abe R., Higashi M., Zou Z., Sayama K., Abe Y., Arakawa H. Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over R_3TaO_7 and R_3NbO_7 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Gd}, \text{La}$): Effect of crystal structure on photocatalytic activity // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – No. 3. – P. 811–814.

232. Cai L, Nino J.C. Structure and dielectric properties of Ln_3NbO_7 ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Y) // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – V. 27. – № 13–15. – P. 3971-3976.

233. Wu F., Wu P., Zong R., Feng J. Investigation on thermo-physical and mechanical properties of $\text{Dy}_3(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_7$ ceramics with order-disorder transition // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – P. 15705–15710.

234. Priscillal, I.J.D., Wang S.-F. Nanoengineered lanthanum niobate nanocaviar anchored carbon nanofibers for trace level detection of menadione in environmental samples // Environmental Research. – 2023. – Vol. 227. – 115794.

235. Chen L., Wang Y., Hu M., Zhang L., Wang J., Zhang Z., Liang X., Guo J., Feng J. Achieved limit thermal conductivity and enhancements of mechanical properties in fluorite RE_3NbO_7 via entropy engineering // *Applied Physics Letters*. – 2021. – Vol. 118. – No. 7. – 071905.

236. Wright A. J., Wang Q., Ko S. T., Chung K. M., Chen R., Luo J. M. Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlores // *Scripta Materialia*. – 2020. – Vol. 181. – P. 76–81.

237. Кульметьева В.Б., Вохмянин Д.С. Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{--}7\text{Y}_2\text{O}_3$. / *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2019. – Т. 1. – С. 42-51.

238. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V., Zaitsev V.P., Kuznetsov V.A., Novikov A.Y. Synthesis, thermodynamic properties, and ionic conductivity of compounds based on bismuth niobates doped by rare-earth elements (A review) // *Russian journal of inorganic chemistry*. – 2023. – V. 68. – № 11. – P. 1632-1649.

239. Chen L., Wang Y., Hu M., Zhang L., Wang J., Zhang Z., Liang X., Guo J., Feng J. Achieved limit thermal conductivity and enhancements of mechanical properties in fluorite RE_3NbO_7 via entropy engineering / *Applied Physics Letters*. – 2021. – Vo 118. –071905.

240. Zhao Z., Chen H., Xiang H., Dai F.-Z., Wang X, Xu W., Sun K., Peng Z., Zhou Y. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications / *Journal of Advanced Ceramics*. – 2020. – V. 9. – P. 303–311.

241. Chen L., Wang Y., Zheng Q., Feng J. Structures, and thermophysical properties characterizations of $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{NbO}_7$ solid solutions as thermal barrier coatings / *Frontiers in Materials*. – 2021. – V. 8. – 703098.

242. Chen L., Wu P., Song P., Feng J. Potential thermal barrier coating materials: RE_3NbO_7 (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics / *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – V. 101. – P. 4503–4508.

243. Tian L, Fan P., Song X., Zheng W., Liu Z., Huang Y., Zeng Y. Enhancing the thermodynamic properties of rare-earth niobates through high-entropy and composite engineering // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – №. 11. – P. 19488-19501.
244. Liao J., Nie L., Liu S., Liu B., Wen H. Yb³⁺ concentration dependence of upconversion luminescence in Y₂Sn₂O₇:Yb³⁺/Er³⁺ nanophosphors / *Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 49. – P. 6081–6086.
245. Marques A. P. de A., Künzel R., Umisedo N. K., Latini R. M., Yoshimura E. M., Okuno E. Tm³⁺ doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor / *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 735. – P. 707-717.
246. Li B., Huang X., Guo H., Zeng Y. Energy transfer and tunable photoluminescence of LaBWO₆:Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors for near-UV white LEDs / *Dyes and Pigments*. – 2017. – V. 150. – P. 67-72.
247. Yadav R., Singh S.K., Verma R.K., Rai S.B. Observation of multi-mode: Upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ phosphor. / *Chemical Physics Letters*. – 2014. – V. 599. – P. 122–126.
248. Yang Z., Zhu J., Yan D., Wu H., Wang R., Song Z., Yu X., Yang Y., Zhou D., Yin Z., Qiu, J. Preparation and upconversion emission properties of Yb, Er co-doped Y₂Ti₂O₇ upconversion inverse opal / *Optical Materials*. – 2012. – V. 34. – P. 1771–1775.
249. Neacsu I. A., Stoica A. E., Vasile B. S., Andronescu E. Luminescent hydroxyapatite doped with rare earth elements for biomedical Applications. // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. – №. 2. – P. 1–21.
250. Nikitina Y.O., Petrakova N.V., Maksimenko E.I., Chizhevskaya S.V., Andreev S.M., Sadovnikova M.A., Murzakhanov F.F., Mamin G.V., Gafurov M.R., Komlev V.S. Synthesis and study of the cerium doped hydroxyapatite powders / *Magnetic resonance in solids, electronic journal*. – 2024. – V. 26. – № 1. – P. 24103.
251. Radulescu D.E., Vasile O.R., Andronescu E., Ficai A. Latest Research of Doped Hydroxyapatite for Bone Tissue Engineering / *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – V. 24. – № 17. – P. 13157.

252. Matsuura Y. Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 303. – № 2. – P. 344-347.

253. Zhou X.; Huang A.; Cui B., Sutherland J.C. Techno-economic assessment of a novel SmCo permanent magnet manufacturing method // *Procedia CIRP*. – 2021. – V. 98. – P. 127–132.

254. Yi H. Development of samarium–cobalt rare earth permanent magnetic materials // *Rare Met.* – 2014. – V. 33. – № 6. – P. 633–640.

255. Strnat K., Hoffer G., Olson J., Ostertag W., Becker J.J. A family of new cobalt-base permanent magnet materials // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – V. 38. – P. 1001–1002.

256. Gutfeisch O., Willard M.A., Bruck E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J.P. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – № 7. – P. 821–842.

257. Кучумов В.А., Шумкин С.С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // *Глобальная энергия*. – 2017. – №1. – С. 219-225.

258. Shumkin S.S., Prokof'ev P.A., Semenov M.Y. Production of permanent magnets for magnetically hard alloys using rare-earth metals // *Metallurgist*. 2019. – Vol. 63. – P. 462–468.

259. Shen H.H., Huang G., Zhang W.G., Ding W., Wang W.D., Zhou X.S., Shi L.Q., Peng S.M. Influencing factors of helium bubble growth in erbium tritides: Grain size and impurity element // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 860. – 157911.

260. Urse M., Grigoras M., Lupu N., Chiriac H. Structural and magnetic properties of NdFeB and NdFeB/Fe films with Mo addition // *Journal of Physics: Conference Series*, – 2010, – V. 303. – 012009.

261. Luo C., Qiu X., Ruan Y., Lu Y., Xing F. Effect of Bi addition on the corrosion resistance and mechanical properties of sintered NdFeB permanent

magnet/steel soldered joints // Materials Science and Engineering: A. – 2020, – Vol. 792. – 139832.

262. Багрянцева О.В., Хотимченко С.А. Токсичность неорганических и органических форм мышьяка // Вопросы питания. – 2021. – Т. 90. – №6. – С. 6–7.

263. Меметова Е.Д. Ртуть и висмут в живых организмах // Достижения вузовской науки 2019: сборник статей IX Международного научно-исследовательского конкурса. В 2 ч. Том 1. / г. Пенза (май 2019 г.). – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2019. – С. 171-173.

264. Курсков С.Н., Растегаев О.Ю. Селен в природной воде. нахождение оптимальных концентраций // Теоретическая и прикладная экология. – 2013. – № 3. – С. 70-75.

265. Дальнова О.А., Еськина В.В., Дальнова Ю.С., Рубцов В.Н., Скрипников В.Н., Шевченко Е.В. Способ получения сорбента для извлечения селена, теллура. RU. Патент № 2660148 С1. 2018.

266. Третьяк Л. Н., Герасимов Е. М. Специфика влияния селена на организм человека и животных (применительно к проблеме создания селеносодержащих продуктов питания) // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2007. – №12 (79). – С. 136–145.

267. Щербаков Г.Г. К токсикологии металлической сурьмы // Гигиена и санитария. – 1963. – №11. – С. 39–44.

268. Борисов Е.В. Физиологическая роль и токсичность молибдена для микроорганизмов // Старт в науку. Материалы LXVI научной студенческой конференции Биологического института / г. Томск (апрель 2017 г.). – Томск: Издательство ТГУ, 2017. – С. 88.

269. Геворгян А.М., Дадоматов А.Л. Экологическая безопасность, связанная с токсичностью олова, и его аналитическое определение // Научные труды Дальрыбвтуза. – 2013. – Т. 30. – С. 15-18.

270. Фазлыева А. С., Даукаев Р. А., Каримов Д. О. Влияние кадмия на здоровье населения и способы профилактики его токсических эффектов // Медицина труда и экология человека. – 2022. – №1. – С. 220-235.
271. Николаева Н.И., Филин А.С., Гусева Е.А., Иванова Л.Г. Биологическое действие твёрдых растворов (на примере сплава кадмий-ртуть-теллур) // Здравоохранение РФ. – 2020. – №3. – С. 158-162.
272. Дерябина Т.Д. Токсичность ионов, нано- и микрочастиц меди в биотестах различного уровня организации // Микроэлементы в медицине. – 2013. – Т. 14. – № 2. – С. 47-49.
273. Wang J.-Z., Hsieh Y.-H., Tang Y.-C., Shen, Y.-H. Separation of cobalt, samarium, iron, and copper in the leaching solution of scrap magnets // Metals. – 2023. – Vol. 13. – No. 1. – P. 90.
274. Wang J.-Z., Tang Y.-C., Shen Y.-H. Experimental study on the separation of selected metal elements (Sm, Co, Fe, and Cu) from nitric acid leachate using specific precipitants // Recycling. – 2024. – V. 9. – № 6. – P. 111.
275. Fujita Y., McCall S.K., Ginosar D. Recycling rare earths: Perspectives and recent advances // MRS Bulletin. – 2022. – V. 47. – No. 4. – P. 283–288.
276. Önal, M.A.R., Borra C.R., Guo M., Blanpain B., Van Gerven T. Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis // Journal of Rare Earths. – 2017. – V. 35. – № 6. – P. 574-584.
277. Bai Y., Xie W., Yu G., Wang F., Xu B., Yang B. Selective recovery of Sm from Sm-Co magnet scrap by vacuum distillation // Separation and Purification Technology. – 2024. – V. 348. – P. 127746.
278. Vemic M., Bordas F., Comte S., Guibaud G., Lens P.N.L., van Hullebusch E.D. Recovery of molybdenum, nickel and cobalt by precipitation from the acidic leachate of a mineral sludge // Environmental Technology. – 2016. – V. 37. – № 17. – 2231.
279. Saito S., Ohno O., Igarashi S., Kato T., Yamaguchi H. Separation and recycling for rare earth elements by homogeneous liquid-liquid extraction (HoLLE)

using a pH-responsive fluorine-based surfactant // *Metals*. – 2015. – Vol. 5. – No. 3. – P. 1543-1552.

280. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 33 с.

281. Дальнова О.А., Барановская В.Б., Дальнова Ю.С., Карпов Ю.А. Новые комплексообразующие полимерные аминотиоэфирные сорбенты в аналитическом контроле возвратного металлсодержащего сырья редких и благородных металлов // *Журнал аналитической химии*. – 2018. – Т. 73. – № 3. – С. 181–188.

282. Дальнова О.А., Еськина В.В., Дальнова Ю.С., Рубцов В.Н., Скрипников В.Н., Шевченко Е.В. Способ получения сорбента для извлечения селена, теллура. RU. Патент № 2660148 С1. 2018.

283. 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*. – 2022. – V. 15. – № 1. – 103501.

284. Лонцих Н.Л., Смирнова Е.В., Райхбаум Я.Д. Об одном эффекте влияния состава проб на интенсивность линии элемента примеси // *Прикладная спектроскопия*. – 1977. – С. 216 – 218.

285. Шпольский Э.В. Атомная физика. - Москва: «Наука», 1974. – 571 с,

286. Штенке А.А. Усовершенствование спектрального метода определения примесей РЗЭ в оксидах редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. / Штенке Андрей Андреевич. – Москва, 1980.

287. Швангирадзе Р.Р. (и др.) Способы стабилизации дугового разряда при спектральном анализе порошковых материалов // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1965. – Т. 3. – С. 397-401.

288. Зайдель А.Н., Калитиевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. Спектральный анализ атомных материалов. – М.-Л.: Физматгиз, 1960. – 686 с.

289. Воронков М.Г., Болгова Ю.И., Беляева В.В., Емельянов А.И., Трофимова О.М., Прозорова Г.Ф. Комплексы 1-(метиламинометил)силатрана с

хлоридами переходных металлов // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 483-485.

290. Мишустин А.И. Теоретическая оценка констант стабильности комплексов катионов металлов с алифатическими и гетероциклическими аминами в водных растворах // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 9. – С. 1475-1482.

291. Ibarra-Rodríguez M., Muñoz-Flores B.M., Rasika Dias H.V., Hernández-Ahuactzi I.F., Sánchez M., Víctor M. Jiménez-Pérez V.M. Amine adduct with tin (II) chloride: Synthesis, molecular structure characterization, and DFT computational studies // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 12. – №. 8. – P. 5120-5124.

292. Yimthachote S., Chumsaeng P., Phomphrai K. Complexity of imine and amine Schiff-base tin(II) complexes: drastic differences of amino and pyridyl side arms // Dalton Transactions. – 2022. – V. 51. – № 2. – P. 509-517.

293. Boidachenko K., Liberka M., Wang J., Tokoro H., Ohkoshi S., Chorazy S. Chiral cadmium–amine complexes for stimulating non-linear optical activity and photoluminescence in solids based on aurophilic stacks // Journal of Materials Chemistry C. – 2024. – V. 12. – P. 14964-14977.

294. Guinesi, L.S., Ribeiro C.A., Crespi M.S., Veronezi A.M. Tin(II)-EDTA complex: kinetic of thermal decomposition by non-isothermal procedures // Thermochemica Acta. – 2004. – V. 414. – № 1. – P. 35-42.

295. Dunstan P.O. Thermochemistry of adducts of tin (IV) chloride with ligands containing amide or thioamide groups // Thermochemica Acta. – 2001. – V. 376. – № 1. – P. 17-23.

296. Hughes M.N., Shrimanker K. Metal complexes of hydroxylamine // Inorganica Chimica Acta. – 1976. – V. 18. – P. 69-76.

297. Han S.H., Agbenyeke R.E., Lee G.Y., Park B.K., Kim C.G., Eom T., Son S.U., Han J.H., Ryu J.U., Chung T.M. Novel heteroleptic tin (II) complexes capable of forming SnO and SnO₂ thin films depending on conditions using chemical solution deposition // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – No. 1. – P. 1232-1243/

298. Iravani E., Nami N., Nabizadeh F., Bayani E., Neumüller B. Synthesis and structures of two lanthanide complexes containing a mixed ligand system: $[\text{Ln}(\text{Phen})_2(\text{L})_3(\text{HL})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Ln = La, Ce; Phen = Phenanthroline; HL = Salicylic Acid] // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2013. – V. 34. – №. 11. – P. 3420-3424.
299. Kr zel A., Lesniak W., Jezowska-Bojczuk M., Mlynarz P., Brasuñ J., Kozlowski H., Bal W. Coordination of heavy metals by dithiothreitol, a commonly used thiol group protectant // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2001. – V. 84. – № 1-2. – P. 77-88.
300. Bannister E., Fowles G.W.A. 146. Reactions of tin(IV) halides with ammonia derivatives. Part I. The reaction of tin(IV) chloride with liquid ammonia // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1958. – P. 751–755.
301. Jawaid M. On the complex-formation between Cd(II) and EDTA // *Talanta*. – 1980. – V. 27. – № 2. – P. 95–100.
302. Hu C., Englert U. Coordination polymers based on cadmium(II) pyridine complexes: synthesis, range of existence, and structure // *CrystEngComm*. – 2002. – V. 4. – P. 20–25.
303. Zhang Y., Xu S., Yang S., Chen Y. Salicylic acid alleviates cadmium-induced inhibition of growth and photosynthesis through upregulating antioxidant defense system in two melon cultivars (*Cucumis melo* L.) // *Protoplasma*. – 2015. – V. 252. – №. 3. – P. 911–24.
304. Takahashi O., Sotowa C., Saito K., Ahmed O., Yamamoto S. Theoretical study of cadmium– and mercury–ammonia exciplexes: comparison with experiment // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1995. – V. 91. – P. 3795–3798.
305. 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. – V. 12. – № 8. – 1308.
306. Дальнова Ю.С., Ковтуненко С.В., Иващенко А.А., Алексеев С.В., Орехов С.В. Способ интенсификации сорбционного процесса благородных

металлов на сорбентах типа тиоэфиров и аминотиоэфиров. RU. Патент № 2205239 С2. 2003.

307. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Кошель Е.С., Карпов Ю.А. Получение и контроль качества высокочистых оксидов редкоземельных металлов для кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2022. – Т. 28. – № 1. – С. 27-38.

Приложение А

Метрологические характеристики методики определения примесей в Lu₂O₃ и CeO₂

Метрологические характеристики разработанной методики прямого ДАЭА Lu₂O₃ и CeO₂, рассчитанные в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002, представлены в таблице 1А, где S_r – стандартное отклонение повторяемости, S_{I(ТО)} – стандартное отклонение промежуточной прецизионности; ±Δ – границы интервала, в котором погрешность анализа находится с вероятностью P = 0,95, CR_{0,95(3)} – значения критического диапазона, I(ТО) – предел промежуточной прецизионности (для доверительной вероятности P=0,95).

Таблица 1А. Метрологические характеристики разработанной методики определения примесей в Lu₂O₃ и CeO₂

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Lu₂O₃						
Al	1,0·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁶	2,0·10 ⁻⁶	3,8·10 ⁻⁶	5,4·10 ⁻⁶	6,5·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	3,8·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,5·10 ⁻⁵	7,8·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴
	3,0·10 ⁻²	1,1·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	4,2·10 ⁻³
Bi	3,0·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁶	5,6·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵	4,4·10 ⁻⁵	5,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	3,4·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,2·10 ⁻⁴	5,1·10 ⁻⁴	9,9·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻²	2,0·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	4,7·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³
Cd	6,0·10 ⁻⁶	1,0·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁶	2,4·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	4,0·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶	3,2·10 ⁻⁶	4,5·10 ⁻⁶	5,4·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,6·10 ⁻⁵	9,1·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,4·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	7,9·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,4·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	3,2·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³	5,4·10 ⁻³
Co	3,0·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁶	5,8·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁵	5,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	9,4·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,7·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁴	8,6·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,5·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³	6,0·10 ⁻³

Продолжение таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95(3)}$	$I(ТО)$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Mg	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Mo	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Sb	3,0·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁶	5,4·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	5,2·10 ⁻⁵	6,3·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴
	3,0·10 ⁻²	6,8·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻³	2,3·10 ⁻³	2,7·10 ⁻³
Si	5,0·10 ⁻⁵	7,1·10 ⁻⁶	8,5·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁵	2,3·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,4·10 ⁻⁵	8,9·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,4·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	5,1·10 ⁻³	6,1·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²	1,7·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²
Sn	3,0·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁷	6,0·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	2,0·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,4·10 ⁻⁶	4,8·10 ⁻⁶	5,8·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,2·10 ⁻⁵	7,4·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	3,0·10 ⁻²	8,6·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	3,4·10 ⁻³
Ti	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁶	6,0·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻⁵	5,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	5,1·10 ⁻⁵	6,1·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴
	3,0·10 ⁻²	7,9·10 ⁻⁴	9,5·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	3,1·10 ⁻³
V	3,0·10 ⁻⁵	4,7·10 ⁻⁶	5,6·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,3·10 ⁻⁵	8,7·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,1·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴	7,3·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻²	7,1·10 ⁻⁴	8,5·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³
Zn	3,0·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁶	4,8·10 ⁻⁶	9,5·10 ⁻⁶	1,3·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,8·10 ⁻⁵	5,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,3·10 ⁻⁵	8,8·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴
	3,0·10 ⁻²	7,3·10 ⁻⁴	8,8·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³
Ce	3,0·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁵	9,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	9,5·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,4·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,7·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	3,9·10 ⁻³	5,5·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³
Dy	1,0·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,8·10 ⁻⁵	5,7·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	4,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,6·10 ⁻⁴	5,4·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	3,8·10 ⁻³	4,6·10 ⁻³	8,9·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²
Er	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵	4,4·10 ⁻⁵	5,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	8,7·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴	3,4·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,2·10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	8,3·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	2,7·10 ⁻²	3,3·10 ⁻²
Eu	3,0·10 ⁻⁵	5,1·10 ⁻⁶	6,1·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	3,8·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,2·10 ⁻⁵	8,6·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,8·10 ⁻⁴	4,6·10 ⁻⁴	9,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	3,9·10 ⁻³	4,7·10 ⁻³

Продолжение таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Gd	3,0·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁶	6,0·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	3,6·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,7·10 ⁻⁵	8,0·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁴	7,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,9·10 ⁻³	2,3·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³	6,3·10 ⁻³	7,5·10 ⁻³
Ho	3,0·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁶	5,4·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵	4,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,1·10 ⁻⁵	8,5·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,3·10 ⁻⁴	5,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,2·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	5,1·10 ⁻³	7,2·10 ⁻³	8,6·10 ⁻³
La	3,0·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁵	9,0·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	8,3·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,2·10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	7,1·10 ⁻³	8,6·10 ⁻³	1,7·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²	2,8·10 ⁻²
Nd	3,0·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁵	5,3·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	3,4·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,1·10 ⁻⁴	6,1·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,9·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	6,2·10 ⁻³	7,4·10 ⁻³
Pr	5,0·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁵	5,3·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	8,4·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,2·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴	9,9·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,8·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³	4,2·10 ⁻³	5,8·10 ⁻³	7,0·10 ⁻³
Sc	3,0·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁶	5,4·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	8,9·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,4·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	7,9·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,2·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	5,2·10 ⁻³	7,3·10 ⁻³	8,7·10 ⁻³
Sm	3,0·10 ⁻⁴	4,7·10 ⁻⁵	5,6·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁴	4,8·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,1·10 ⁻⁴	6,1·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,5·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	5,8·10 ⁻³	8,1·10 ⁻³	9,8·10 ⁻³
Tb	3,0·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵	8,4·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	9,3·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,1·10 ⁻⁴	4,9·10 ⁻⁴	9,7·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	4,8·10 ⁻³	5,8·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²
Tm	5,0·10 ⁻⁵	7,3·10 ⁻⁶	8,8·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	5,3·10 ⁻⁵	6,3·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,2·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁴	7,5·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	4,7·10 ⁻³	5,6·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²
Y	5,0·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵	9,8·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁵	7,5·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁴	7,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	4,0·10 ⁻³	4,8·10 ⁻³	9,4·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²

Продолжение таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Yb	5,0·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁶	9,5·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵	5,2·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻⁴	6,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,9·10 ⁻³	2,3·10 ⁻³	4,5·10 ⁻³	6,3·10 ⁻³	7,5·10 ⁻³
CeO₂						
Al	5,0·10 ⁻⁵	8,2·10 ⁻⁶	9,9·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	3,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	3,8·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	8,9·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,4·10 ⁻⁴	5,2·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,3·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	5,4·10 ⁻³	7,6·10 ⁻³	9,1·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻¹	5,6·10 ⁻³	6,7·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²	2,2·10 ⁻²
Bi	1,0·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻⁷	3,9·10 ⁻⁷	5,5·10 ⁻⁷	6,6·10 ⁻⁷
	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	5,6·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵	5,2·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁵	7,6·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,5·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,0·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	4,7·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³
	1,0	9,1·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	3,0·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²
Cd	1,0·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁷	2,1·10 ⁻⁷	4,1·10 ⁻⁷	5,7·10 ⁻⁷	6,9·10 ⁻⁷
	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	4,6·10 ⁻⁶	5,6·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	9,9·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁵	2,3·10 ⁻⁵	3,3·10 ⁻⁵	3,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,1·10 ⁻⁵	8,6·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,5·10 ⁻⁴	4,3·10 ⁻⁴	8,3·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻²	1,1·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	3,6·10 ⁻³	4,3·10 ⁻³
Co	1,0·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁷	2,2·10 ⁻⁷	4,2·10 ⁻⁷	6,0·10 ⁻⁷	7,1·10 ⁻⁷
	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	4,6·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁵	3,6·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,2·10 ⁻⁵	7,4·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,7·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁴	8,8·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,1·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³	7,0·10 ⁻³	8,3·10 ⁻³
	1,0	7,0·10 ⁻³	8,4·10 ⁻³	1,6·10 ⁻²	2,3·10 ⁻²	2,8·10 ⁻²
Cr	5,0·10 ⁻⁶	8,5·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻⁶	2,0·10 ⁻⁶	2,8·10 ⁻⁶	3,4·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁶	3,7·10 ⁻⁶	5,3·10 ⁻⁶	6,3·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	9,4·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,0·10 ⁻⁴	4,8·10 ⁻⁴	9,4·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	3,2·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	7,5·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	1,3·10 ⁻²
	7,0·10 ⁻¹	8,8·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²	3,5·10 ⁻²

Продолжение таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_f	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95(3)}$	$I(ТО)$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Mo	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Sb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95(3)}$	$I(ТО)$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Sn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ti	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
V	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Dy	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Er	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Eu	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Eu	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Gd	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁶	3,5·10 ⁻⁶	4,9·10 ⁻⁶	5,8·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,4·10 ⁻⁵	7,6·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,5·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,7·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	4,0·10 ⁻³	5,6·10 ⁻³	6,7·10 ⁻³
	1,0	9,0·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	3,0·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²
Ho	1,0·10 ⁻³	7,4·10 ⁻⁵	8,9·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,3·10 ⁻⁴	5,2·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,9·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	6,8·10 ⁻³	9,6·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²
	1,0	8,1·10 ⁻³	9,7·10 ⁻³	1,9·10 ⁻²	2,7·10 ⁻²	3,2·10 ⁻²
La	1,0·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,9·10 ⁻⁴	5,9·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,7·10 ⁻³	3,3·10 ⁻³	6,4·10 ⁻³	9,0·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²
	1,0	8,9·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²	3,5·10 ⁻²
Lu	5,0·10 ⁻⁵	7,8·10 ⁻⁶	9,4·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵	5,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	9,9·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,5·10 ⁻⁴	5,4·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,8·10 ⁻³	3,3·10 ⁻³	6,5·10 ⁻³	9,1·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²
	1,0	1,1·10 ⁻²	1,3·10 ⁻²	2,6·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	4,4·10 ⁻²
Nd	1,0·10 ⁻³	9,7·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,9·10 ⁻⁴	5,8·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	3,5·10 ⁻³	4,2·10 ⁻³	8,3·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²	1,4·10 ⁻²
	5,0·10 ⁻¹	9,5·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	2,2·10 ⁻²	3,1·10 ⁻²	3,8·10 ⁻²
Pr	1,0·10 ⁻²	4,2·10 ⁻⁴	5,1·10 ⁻⁴	9,9·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,1·10 ⁻³	2,6·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³	7,1·10 ⁻³	8,5·10 ⁻³
	1,0	1,0·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	2,4·10 ⁻²	3,4·10 ⁻²	4,1·10 ⁻²
Sc	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁶	5,1·10 ⁻⁶	6,1·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁵	3,6·10 ⁻⁵	4,4·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	8,2·10 ⁻⁵	9,8·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,8·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁴	8,8·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,1·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³	7,0·10 ⁻³	8,3·10 ⁻³
	7,0·10 ⁻¹	8,7·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²	2,9·10 ⁻²	3,5·10 ⁻²
Sm	5,0·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻⁵	7,7·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	8,2·10 ⁻⁵	9,8·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,4·10 ⁻⁴	5,3·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,9·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	6,9·10 ⁻³	9,7·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²
	5,0·10 ⁻¹	6,4·10 ⁻³	7,7·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²
Tb	1,0·10 ⁻³	8,2·10 ⁻⁵	9,8·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,2·10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,4·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³	5,7·10 ⁻³	8,1·10 ⁻³	9,7·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻¹	5,5·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	2,2·10 ⁻²

Окончание таблицы 1А

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Тm	5,0·10 ⁻⁵	8,0·10 ⁻⁶	9,6·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻⁵	4,4·10 ⁻⁵	5,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	9,3·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻⁴	5,9·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,7·10 ⁻³	3,2·10 ⁻³	6,4·10 ⁻³	8,9·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²
	5,0·10 ⁻¹	7,9·10 ⁻³	9,4·10 ⁻³	1,8·10 ⁻²	2,6·10 ⁻²	3,1·10 ⁻²
Y	5,0·10 ⁻⁴	4,8·10 ⁻⁵	5,8·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	6,6·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	2,7·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻⁴	9,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	2,7·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	4,6·10 ⁻³
	1,0	4,2·10 ⁻³	5,0·10 ⁻³	9,9·10 ⁻³	1,4·10 ⁻²	1,7·10 ⁻²
Yb	1,0·10 ⁻⁴	6,8·10 ⁻⁵	8,2·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻³	8,9·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,6·10 ⁻⁴	5,5·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,9·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	6,2·10 ⁻³	7,4·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻¹	3,5·10 ⁻³	4,2·10 ⁻³	8,3·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²	1,4·10 ⁻²

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_v - A_n}{C_v - C_n},$$

где X – результат анализа; C_н, C_в – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_н, A_в – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_x – значение показателя точности для результата анализа X.

Приложение Б

Метрологические характеристики методики определения примесей в ErYbNbO₇

Метрологические характеристики разработанной методики прямого ДАЭА ErYbNbO₇, рассчитанные в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002, представлены в таблице 1Б, где S_r – стандартное отклонение повторяемости, $S_{I(ТО)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности; $\pm\Delta$ – границы интервала, в котором погрешность анализа находится с вероятностью $P = 0,95$, $CR_{0,95}(3)$ – значения критического диапазона, $I(ТО)$ – предел промежуточной прецизионности (для доверительной вероятности $P=0,95$).

Таблица 1Б. Метрологические характеристики разработанной методики определения примесей в ErYbNbO₇

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95}(3)$	$I(ТО)$
Ce	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
Dy	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Eu	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
Gd	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 1Б

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95(3)}$	$I(ТО)$
Ho	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
La	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Lu	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
Nd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Pr	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
Sc	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Sm	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$

Окончание таблицы 1Б

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Тб	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁵	3,9·10 ⁻⁵	4,7·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	8,2·10 ⁻⁵	9,8·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,0·10 ⁻⁴	6,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	3,4·10 ⁻³	4,0·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³	1,1·10 ⁻²	1,3·10 ⁻²
	1,0	1,8·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	4,1·10 ⁻²	5,8·10 ⁻²	7,0·10 ⁻²
Тm	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	5,6·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,2·10 ⁻⁵	8,7·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,1·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴	9,7·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,6·10 ⁻³	3,1·10 ⁻³	6,1·10 ⁻³	8,6·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²
	1,0	1,5·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	5,1·10 ⁻²	6,1·10 ⁻²

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_e - A_n}{C_e - C_n},$$

где X – результат анализа; C_н, C_в – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_н, A_в – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_x – значение показателя точности для результата анализа X.

Приложение В

Метрологические характеристики методики определения примесей в гидратированных солях РЗЭ и отходах ММ на основе SmCo и NdFeB с предварительным сорбционным извлечением

Метрологические характеристики разработанной методики химико-спектрального анализа гидратированных солей РЗЭ и отходов ММ на основе SmCo и NdFeB, рассчитанные в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002, представлены в таблице 1В, где S_r – стандартное отклонение повторяемости, $S_{I(ТО)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности; $\pm\Delta$ – границы интервала, в котором погрешность анализа находится с вероятностью $P = 0,95$, $CR_{0,95}(3)$ – значения критического диапазона, $I(ТО)$ – предел промежуточной прецизионности (для доверительной вероятности $P=0,95$).

Таблица 1В. Метрологические характеристики разработанной методики определения примесей в гидратированных солях РЗЭ и отходах ММ на основе SmCo и NdFeB с предварительным сорбционным извлечением

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95}(3)$	$I(ТО)$
Гидратированные соли РЗЭ						
As	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
Bi	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Cd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 1В

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Cu	5,0·10 ⁻⁶	8,0·10 ⁻⁷	9,7·10 ⁻⁷	1,9·10 ⁻⁶	2,7·10 ⁻⁶	3,2·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	4,6·10 ⁻⁶	5,5·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	3,6·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,2·10 ⁻⁵	7,5·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,2·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁴	7,5·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,3·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	5,5·10 ⁻³	7,8·10 ⁻³	9,3·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻⁵	5,1·10 ⁻³	6,1·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²	1,7·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²
Mo	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁶	6,0·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,2·10 ⁻⁵	8,6·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,2·10 ⁻⁴	5,1·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,8·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	4,3·10 ⁻³	6,0·10 ⁻³	7,2·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻¹	5,5·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	2,2·10 ⁻²
Sb	1,0·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁶	3,7·10 ⁻⁶	5,2·10 ⁻⁶	6,2·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	3,8·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁵	7,6·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	2,6·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴	6,2·10 ⁻⁴	8,7·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,6·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	5,3·10 ⁻³	6,4·10 ⁻³
Se	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁶	5,1·10 ⁻⁶	6,1·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	9,4·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,2·10 ⁻⁴	6,2·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	3,7·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	8,6·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²
	1,0	1,9·10 ⁻²	2,2·10 ⁻²	4,4·10 ⁻²	6,1·10 ⁻²	7,3·10 ⁻²
Sn	5,0·10 ⁻⁶	7,8·10 ⁻⁷	9,4·10 ⁻⁷	1,8·10 ⁻⁶	2,6·10 ⁻⁶	3,1·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,4·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	5,7·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	5,2·10 ⁻⁵	6,2·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,2·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴	9,9·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³	4,1·10 ⁻³	4,9·10 ⁻³
Te	1,0·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁶	3,0·10 ⁻⁶	4,2·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	9,2·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	3,7·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	5,9·10 ⁻⁵	7,1·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,6·10 ⁻⁴	4,3·10 ⁻⁴	8,4·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	1,8·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	4,3·10 ⁻³	6,0·10 ⁻³	7,2·10 ⁻³
Отходы ММ на основе РЗЭ						
As	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁶	5,1·10 ⁻⁶	6,1·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	3,1·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵	5,2·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	1,6·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,9·10 ⁻⁴	7,1·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,3·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	5,5·10 ⁻³	7,7·10 ⁻³	9,3·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻¹	1,0·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	1,2·10 ⁻²	3,3·10 ⁻²	4,0·10 ⁻²

Продолжение таблицы 1В

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S _r	S _{I(ТО)}	±Δ	CR _{0,95(3)}	I(ТО)
Bi	5,0·10 ⁻⁶	8,5·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻⁶	2,0·10 ⁻⁶	2,8·10 ⁻⁶	3,4·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶	3,4·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	5,7·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,7·10 ⁻⁵	8,0·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,6·10 ⁻⁴	5,5·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,4·10 ⁻³	2,8·10 ⁻³	5,5·10 ⁻³	7,8·10 ⁻³	9,3·10 ⁻³
	1,0	1,5·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	5,1·10 ⁻²	6,1·10 ⁻²
Cd	5,0·10 ⁻⁵	7,4·10 ⁻⁶	8,9·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	3,8·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	9,0·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,9·10 ⁻⁴	7,1·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	2,0·10 ⁻³	2,3·10 ⁻³
	2,0·10 ⁻¹	5,5·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	2,2·10 ⁻²
Cu	7,0·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁶	2,8·10 ⁻⁶	4,0·10 ⁻⁶	4,8·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁶	2,9·10 ⁻⁶	4,1·10 ⁻⁶	4,9·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁵	3,6·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,5·10 ⁻⁵	9,0·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	5,3·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,4·10 ⁻³	2,9·10 ⁻³	5,7·10 ⁻³	8,0·10 ⁻³	9,6·10 ⁻³
	1,0	1,5·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	5,1·10 ⁻²	6,1·10 ⁻²
Mo	1,0·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁶	1,9·10 ⁻⁶	3,7·10 ⁻⁶	5,2·10 ⁻⁶	6,3·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵	4,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	6,3·10 ⁻³	7,5·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	3,2·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴	7,6·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,3·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,0·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	4,7·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³
	5,0·10 ⁻¹	7,9·10 ⁻²	9,5·10 ⁻³	1,9·10 ⁻²	2,6·10 ⁻²	3,2·10 ⁻²
Sb	1,0·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁶	5,1·10 ⁻⁶	6,1·10 ⁻⁶
	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	7,7·10 ⁻⁵	9,2·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,8·10 ⁻⁴	5,8·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,9·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	6,8·10 ⁻³	9,6·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²
Se	5,0·10 ⁻⁵	7,0·10 ⁻⁶	8,4·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁵	2,3·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	8,7·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	4,8·10 ⁻⁴	5,8·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	2,3·10 ⁻³	2,7·10 ⁻³	5,3·10 ⁻³	7,5·10 ⁻³	8,9·10 ⁻³
	3,0·10 ⁻¹	5,8·10 ⁻³	7,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻²	1,9·10 ⁻²	2,3·10 ⁻²
Sn	5,0·10 ⁻⁵	8,8·10 ⁻⁶	1,1·10 ⁻⁵	2,1·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁵	1,6·10 ⁻⁵	3,2·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁵	5,4·10 ⁻⁵
	1,0·10 ⁻³	9,2·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴
	1,0·10 ⁻²	6,3·10 ⁻⁴	7,6·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³
	1,0·10 ⁻¹	3,5·10 ⁻³	4,2·10 ⁻³	8,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻²	1,4·10 ⁻²

Окончание таблицы 1В

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95}(3)$	$I(ТО)$
Te	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_v - A_n}{C_v - C_n},$$

где X – результат анализа; C_n , C_v – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_n , A_v – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_x – значение показателя точности для результата анализа X .

Приложение Г

Метрологические характеристики методики определения примесей в ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, с предварительным сорбционным извлечением

Метрологические характеристики разработанной методики химико-спектрального анализа ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, рассчитанные в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002, представлены в таблице 1Г, где S_r – стандартное отклонение повторяемости, $S_{I(ТО)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности; $\pm\Delta$ – границы интервала, в котором погрешность анализа находится с вероятностью $P = 0,95$, $CR_{0,95}(3)$ – значения критического диапазона, $I(ТО)$ – предел промежуточной прецизионности (для доверительной вероятности $P=0,95$).

Таблица 1Г. Метрологические характеристики разработанной методики определения примесей в ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, с предварительным сорбционным извлечением

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95}(3)$	$I(ТО)$
Ce	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Dy	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Er	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
	3,0	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

Продолжение таблицы 1Г

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(TO)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95(3)}$	$I(TO)$
Eu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	3,0	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$
Gd	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
	3,0	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Ho	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
La	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
Lu	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Nd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$

Окончание таблицы 1Г

Определяемый элемент	Массовая доля, %					
	Содержание определяемого элемента	S_r	$S_{I(TO)}$	$\pm\Delta$	$CR_{0,95(3)}$	$I(TO)$
Pr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
	3,0	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Sm	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Tb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Tm	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$
3,0	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	
Y	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$
	3,0	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Yb	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
	3,0	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_v - A_n}{C_v - C_n},$$

где X – результат анализа; C_n , C_v – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_n , A_v – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа; A_x – значение показателя точности для результата анализа X .