

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

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

**об основных результатах подготовленной научно-квалификационной  
работы (диссертации)**

**Тема: Атомно-эмиссионный и масс-спектральный с индуктивно  
связанной плазмой анализ функциональных материалов на основе  
редкоземельных металлов**

**Направление подготовки:** *04.06.01 Химические науки*

**Профиль (направленность):** *02.00.02 Аналитическая химия*

**Форма обучения:** очная

Аспирант  /Короткова Наталья Александровна/

Научный руководитель  /д.х.н. Барановская Василиса Борисовна/

Зав.НОЦ-зав.аспирантурой  /Терехова Анна Николаевна/

Москва  
2023 г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Редкоземельные металлы (РЗМ), сплавы и соединения на их основе являются одними из важнейших функциональных материалов современной науки и различных сфер производства. Области применения функциональных материалов на основе РЗМ обширны и включают в себя магнитные материалы, оптические материалы, люминофоры, керамические материалы, катализаторы [1а, 2а]. При разработке и производстве функциональных материалов на основе РЗМ, важным этапом является контроль примесного и основного состава исходных соединений, промежуточных и конечных продуктов. Кроме того, в настоящее время актуальным является контроль состава отходов производства и отработанных функциональных материалов с целью возвращения ценных компонентов в технологический и научный циклы [3а].

Анализ РЗМ и функциональных материалов на их основе остается одним из наиболее трудоемких и сложных в аналитической химии. Проблема связана тем, что редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют близкие физические и химические свойства. Особенно трудоемкой задачей является определение индивидуальных РЗЭ в смеси с другими РЗМ [1]. Кроме того, состав готовых продуктов и отходов функциональных материалов на основе РЗМ может значительно отличаться от заданного [2]. Для контроля состава данных материалов актуальными являются спектральные методы анализа, а именно масс-спектрометрия (МС-ИСП) и атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС-ИСП) с индуктивно связанной плазмой [1]. Однако, несмотря на неоспоримые преимущества (одновременное определение до 70 элементов, высокая точность, низкие пределы определения (ПО)), данные методы имеют ряд недостатков основными из которых являются матричный эффект и спектральные помехи различного типа, которые усложняют определение примесных элементов, особенно при анализе материалов на основе РЗМ [3-

4]. Перспективным подходом для решения проблемы наличия спектральных помех при анализе функциональных материалов на основе РЗМ является комбинирование методов МС-ИСП и АЭС-ИСП. Комбинированный подход к совместному взаимодополняющему применению атомно-эмиссионного и масс-спектрального методов анализа может обеспечить высокоточное и достоверное определение целевых примесей в чистых редкоземельных металлах, химических соединениях и функциональных материалах на их основе, а также позволяет расширить границы определения и перечень определяемых примесей, обеспечить многоэлементность и селективность анализа, улучшить метрологические характеристики оценки целевой химической чистоты.

### **Цель работы**

Разработка комплекса масс-спектральных и атомно-эмиссионных с индуктивно связанной плазмой методик анализа функциональных материалов на основе редкоземельных металлов.

В рамках поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- Разработка способа микроволнового разложения функциональных материалов на основе РЗМ, а именно отработанных магнитов на основе сплава Sm-Co; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $Gd_{3-x}Ce_xSc_yAl_{5-y}O_{12}$ , где  $x = 0.01 - 0.16$ ,  $y = 0.25 - 1.75$ ; поликристаллических оксидов на основе феррограната состава  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$ , где  $x = 0.4 - 0.5$ ,  $y = 2.4 - 2.6$ ; люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Eu$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ ;
- Исследование и выбор условий масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа функциональных материалов на основе РЗМ, а именно: выбор изотопов и аналитических линий определяемых элементов; оценка влияния содержания матричных элементов на уровень сигнала определяемых элементов в методе МС-ИСП и АЭС-ИСП; исследование и выбор рабочих параметров масс-спектрометра (глубина плазмоотбора, потенциал на линзе-экстракторе, скорость распылительного потока, скорость подачи образца) и атомно-эмиссионного



спектрометра (мощность высокочастотного генератора, скорость распылительного потока) для снижения матричного эффекта в методе МС-ИСП и АЭС-ИСП;

- Оценка возможности анализа функциональных материалов на основе РЗМ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП без проведения предварительной пробоподготовки в виде выделения и концентрирования целевых аналитов, а именно: оценка влияния полиатомных ионов, образованных от матричных элементов и газообразующих примесей на пределы определения целевых аналитов в методе МС-ИСП; оценка влияния спектральных помех различного типа на пределы определения целевых аналитов в методе АЭС-ИСП;
- Оценка границ определяемых содержаний методами МС-ИСП и АЭС-ИСП;
- Разработка методик МС-ИСП и АЭС-ИСП определения целевых аналитов в функциональных материалах на основе РЗМ;
- Оценка метрологических характеристик разработанных методик.

### **Методология и методы исследования**

Образцы оксидов, хлоридов и нитратов РЗМ, а также образцы магнитов на основе РЗМ, не содержащие тугоплавких металлов, растворяли в открытой системе разложения проб HotBlock (Environmental Express, США). Растворение проводили в 10 мл 50 %-ного раствора азотной кислоты марки «ос. ч.» в течение 15 – 30 минут при температуре 110 – 115°C. Образцы отработанных магнитов на основе сплава Sm-Co; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $Gd_{3-x}Ce_xSc_yAl_{5-y}O_{12}$ , где  $x = 0.01 - 0.16$ ,  $y = 0.25 - 1.75$ ; феррогранатов состава  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$ , где  $x = 0.4 - 0.5$ ,  $y = 2.4 - 2.6$ ; люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Eu$  и  $Gd_2O_2S:Tb$  растворяли с использованием системы микроволнового разложения MARS6 (SEM Corporation, США). Рабочие параметры, температурные программы и реагенты для разложения в микроволновой системе выбирали для каждого функционального материала на основе РЗМ индивидуально. Для

приготовления градуировочных и модельных растворов при МС-ИСП и АЭС-ИСП анализе, в данной работе использовали многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68A, ICP-MS-68B и ICP-MS-68C производства High Purity Standards (США), содержащие 100 мг/л определяемых элементов, и одноэлементные растворы фирмы High Purity Standards (США) или Inorganic Ventures (США), содержащие 1 или 10 г/л определяемого элемента. Для исследования матричного эффекта в методе МС-ИСП и АЭС-ИСП, а также для исследования и выбора условий масс-спектрального и атомно-эмиссионного анализа, готовили серию модельных растворов, содержащих от 100 до 1000 мг/л матричного элемента и 10 мкг/л определяемых элементов для МС-ИСП, а также от 1000 до 5000 мг/л матричного элемента и 1 – 10 мг/л определяемых элементов для АЭС-ИСП. Пределы обнаружения и определения рассчитывали по 3S-критерию для десяти параллельных измерений холостого опыта и модельных растворов, соответствующих составу исследуемых функциональных материалов на основе РЗМ. Установление градуировочной зависимости, обработка и хранение результатов выполнялось при помощи программного обеспечения. Исследования методом МС-ИСП проводили на квадрупольном масс-спектрометре XSeries II (Thermo Scientific, США). Исследования методом АЭС-ИСП проводили на спектрометре Thermo Scientific iCAP PRO XP (Thermo Scientific, США).

### **Научная новизна**

1. Выявлен и систематизирован матричный эффект при МС-ИСП и АЭС-ИСП анализе РЗМ и выбранных функциональных соединений на их основе. Выявлена зависимость степени снижения интенсивности сигнала определяемых элементов от концентрации РЗМ и матриц, соответствующих составу выбранным функциональным соединениям на основе РЗМ. Подтверждена стабильность матричного эффекта при изменении примесного состава исследуемых материалов. Составлена матрица влияния.



2. Выявлено и исследовано влияние условий масс-спектрального и атомно-эмиссионного анализа на степень снижения сигнала определяемых элементов.

3. Предложен и разработан комбинированный подход к совместному применению методов МС-ИСП и АЭС-ИСП применительно к анализу функциональных материалов на основе РЗМ.

### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Исследованы и выбраны условия для микроволнового разложения отходов магнитных материалов на основе сплава Sm-Co, имеющих в составе тугоплавкие, труднорастворимые примеси; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $Gd_{3-x}Ce_xSc_yAl_{5-y}O_{12}$ , где  $x = 0.01 - 0.16$ ,  $y = 0.25 - 1.75$ ; феррогранатов состава  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$ , где  $x = 0.4 - 0.5$ ,  $y = 2.4 - 2.6$ ; люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Eu$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ ; а именно: выбраны соотношение и концентрация кислот, время выдержки и температура выдержки.

2. Систематизированы полученные экспериментальные данные по влиянию матричного эффекта, полиатомных ионов и спектральных помех различного типа на уровень сигнала определяемых элементов.

3. Систематизированы полученные экспериментальные данные по влиянию условий масс-спектрального и атомно-эмиссионного анализа на уровень снижения сигнала определяемых элементов.

4. Разработаны методики:

– Комплексная методика прямого атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, оптических материалов и исходных веществ для их получения на уровне  $n \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-1}$  и  $n \cdot 10^{-4} - 10$  масс. % для примесных элементов и легирующих добавок, а также 25 – 95 масс. % для основных элементов;

– Комплексная методика прямого масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, оптических

материалов и исходных веществ для их получения на уровне  $n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$  масс. %;

– Методика атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения основных компонентов и примесей в возвратных материалах на основе самария и кобальта и продуктах их переработки на уровне  $n \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$  и  $n \cdot 10^{-4} - 15$  масс. % для примесных элементов и легирующих добавок, а также 25 – 75 масс. % для основных элементов;

– Методика масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой определения примесных компонентов в возвратных материалах на основе самария и кобальта и продуктах их переработки на уровне  $n \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$  масс. %.

Разработанные методики внедрены в практику работы Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии Российской академии наук (ИОНХ РАН), а также Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (Гиредмет).

#### **Положения, выносимые на публичное представление**

– Способ микроволнового разложения отходов магнитных материалов на основе сплава Sm-Co; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $Gd_{3-x}Ce_xSc_yAl_{5-y}O_{12}$ , где  $x = 0.01 - 0.16$ ,  $y = 0.25 - 1.75$ ; феррогранатов состава  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$ , где  $x = 0.4 - 0.5$ ,  $y = 2.4 - 2.6$ ; люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Eu$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ .

– Результаты исследования степени влияния матричного эффекта в зависимости от концентрации основных элементов в выбранных материалах на основе РЗМ на уровень сигнала определяемых элементов при МС-ИСП и АЭС-ИСП анализе.

– Результаты исследования влияния условий масс-спектрального и атомно-эмиссионного анализа на степень влияния матричного эффекта на уровень сигнала определяемых элементов.



– Разработанные методики анализа и результаты их апробации, применительно к функциональным материалам на основе РЗМ.

### **Степень достоверности**

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

### **Апробация работы**

Результаты работы доложены на XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 6 – 9 апреля 2021 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (г. Москва, 12 – 23 апреля 2021 г.); VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 26 сентября – 02 октября 2021 г.); Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021») (г. Москва, 9 – 10 декабря 2021 г.); XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 5 – 8 апреля 2022 г.); XVII Всероссийской конференции «Высокоочищенные вещества. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 7 – 9 июня 2022 г.); IV Съезде аналитиков России (г. Москва, 26 – 30 сентября 2022 г.); II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2022») (г. Москва, 23 – 25 ноября 2022 г.); XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 3 – 7 апреля 2023 г.).



Работа выполнена при поддержке РФФ № 20-13-00180 "Исследование и разработка комплекса аналитических методов определения целевой химической чистоты редкоземельных металлов и материалов на их основе" в 2020 – 2022 г. и НИР №33ЕП/2020 от 23.10.2020 г. «Фундаментальные подходы к решению проблем селективности для создания функциональных материалов и технологий их переработки», выполняемому в рамках Соглашения на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития по проекту «Физико-химические основы решения проблем селективности для создания инновационных технологий» № 075-15-2020-782 от 28.09.2020 г.

### **Публикации по теме исследования**

По материалам работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в Scopus, Web of Science, РИНЦ и в перечень ВАК, а также 9 тезисов докладов. На момент публикации 2 журнала входили в квартиль *Q1*.

### **Объем и структура научного доклада**

Научный доклад изложен на 40 страницах и содержит 8 рисунков и 4 таблицы. Доклад состоит из краткой характеристики и основного содержания, соответствующего научной квалификационной работе (диссертации).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Современные области применения РЗМ и методы их аналитического контроля**

Обобщены и изучены литературные и нормативные источники по наиболее актуальным областям применения и методам анализа РЗМ и функциональных материалов на их основе. Кроме того, в литературном обзоре обобщена информация о методах МС-ИСП и АЭС-ИСП, их преимуществах, недостатках, способах снижения влияния матричного

эффекта и спектральных помех различного типа на уровень сигнала определяемых элементов, а также о применении данных методов для анализа материалов на основе РЗМ. В результате проведенного литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования а также выбраны и обоснованы материалы для исследования: исходные материалы для получения кристаллов-сцинтилляторов на основе ортосиликата лютеция ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ); магнитные материалы (сплав  $\text{NdFeB}$ ,  $\text{Sm-Co}$ , поликристаллические оксиды на основе феррогранатов состава  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ , где  $x = 0.4 - 0.5$ ,  $y = 2.4 - 2.6$ ); оптические материалы (оптическая керамика на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $\text{Gd}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Sc}_y\text{Al}_{5-y}\text{O}_{12}$ , где  $x = 0.01 - 0.16$ ,  $y = 0.25 - 1.75$ ); люминофоры ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ). Выявлены требования к составу выбранных функциональных материалов на основе РЗМ: целевыми примесями для оксида церия и оксида лютеция являются Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb на уровне менее  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  масс. %; при анализе феррогранатов аналитическая задача направлена на определение как основных – Y, Ce, Fe, Ga – 3 – 30 масс. %, так и примесных элементов – Al, Mg, Si, Ni, Cr, Mn, Co, Zn, Cu, РЗМ –  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  масс. %; при анализе гадолиний-алюминиевого граната аналитическая задача также направлена на определение как основных – Gd, Ce, Sc, Al – 2 – 45 масс. %, так и примесных элементов – Al, Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, РЗМ –  $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$  масс. %; при анализе сплава на основе Sm-Co контролируют содержание Sm (45 – 60 масс. %), Co (25 – 40 масс. %), а также целевых примесных элементов – Al, Mg, Si, Ti, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, РЗМ на уровне  $1 \cdot 10^{-5} - 5$  масс. % в зависимости от определяемого элемента; при анализе сплава на основе NdFeB контролируют содержание Nd, Co, B, РЗЭ, Nb, Al, Ga, Mo, V, Ti, Cu, Ag, Mn, Fe на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$  до 45 масс. % в зависимости от аналита; в люминофорах контролируют содержание Al, Mg, Si, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, РЗМ на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$  до 50 масс. % в зависимости от аналита и состава матрицы [1а-6а].



## **Глава 2. Экспериментальная часть**

Исследования методом МС-ИСП проведены на квадрупольном масс-спектрометре XSeries II (Thermo Scientific, США). Исследования методом АЭС-ИСП проведены на спектрометре Thermo Scientific iCAP PRO XP (Thermo Scientific, США). Исследования по выбору условий микроволнового разложения материалов на основе РЗМ проведены с использованием микроволновой системы MARS6 (CEM Corporation, США) [1а-6а].

В процессе масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа и пробоподготовки образцов использовали следующие материалы и реактивы: воду дистиллированную (ГОСТ 6709-72); воду деионизированную с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см.; азотную кислоту марки «ос. ч.» (ГОСТ 11125-84); хлористоводородную кислоту марки «ос. ч.» (ГОСТ 14261-77); серную кислоту марки «ос. ч.» (ГОСТ 14262-78); фтористоводородную кислоту «ос. ч.» “27-5” (ТУ 2612-007-66853262-2010); многоэлементные и одноэлементные стандартные растворы производства High-Purity Standards (США), Inorganic Ventures (США) и Скат (РФ); мерные колбы по ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, СО 4788-80); стаканы стеклянные (ГОСТ 25336); пробирки из полипропилена объемом 15 и 50 мл производства Corning (США); аргон газообразный (ГОСТ 10157-2016); образцы функциональных материалов на основе РЗМ с аттестованными значениями [1а-6а].

## **Глава 3. Разработка способов микроволнового разложения функциональных материалов на основе РЗМ**

При атомно-эмиссионном и масс-спектральном с индуктивно связанной плазмой определении примесных элементов важное значение имеет отношение полезного сигнала к уровню фона. Вклад в фоновый сигнал, помимо матрицы анализируемого соединения и рабочих параметров спектрометра, вносят используемые при пробоподготовке реактивы. Исходя из этого, минимизация количества используемых реактивов – один из

способов борьбы с фоновыми спектральными помехами и, как следствие, один из способов снижения границ определяемых содержаний, а также повышения селективности и точности определения целевых аналитов. Использование микроволновой системы за счет более агрессивного термического воздействия и более высокого давления, чем в открытой системе, обеспечивает высокую степень перехода элементов в раствор с использованием меньшего количества кислот, особенно при разложении труднорастворимых проб, таких как отходы магнитных материалов на основе РЗМ; керамики на основе гранатов, легированной РЗМ; люминофоров РЗМ различного состава [5-6].

В данной работе для обеспечения полного растворения функциональных материалов на основе РЗМ исследованы и выбраны условия микроволнового разложения, а именно: соотношение и концентрация кислот, время выдержки и температура выдержки. Степень перехода элементов в раствор (отн. %) рассчитывали относительно образцов с аттестованными значениями [3а]. Для выбора последовательности и шага в исследовании проведено факторное планирование эксперимента.

Эксперименты по выбору соотношения и концентрации кислот проводили при температуре выдержки 170°C и времени выдержки 60 мин. Выбор используемых кислот делали с учетом состава функционального материала на основе РЗМ. Так, например, исследуемые образцы отходов магнитных материалов на основе сплава Sm-Co, помимо Sm (33.85 масс. %) и Co (58.05 масс. %) содержат в составе макропримеси в виде Mo (4.60 масс. %), Nb (1.95 масс. %) и Si (1.45 масс. %). При присутствии в составе материала данных элементов в концентрации более 1 масс. %, для растворения обычно используют сочетание фтороводородной и азотной кислот для образования водорастворимых форм [6]. Поэтому, первым этапом была проведена оптимизация используемого объема плавиковой кислоты. Эксперимент показал, что для полного растворения Mo, Nb и Si достаточно 250 мкл плавиковой кислоты. Однако при этом снижается степень перехода



основных элементов в раствор за счет образования оксидов Sm и Co. Поэтому следующим этапом эксперимента было исследование влияния объема азотной, соляной и серной кислот на полноту вскрытия основных элементов. В ходе исследования было установлено, что полное растворение образцов происходило в системе: 10 мл H<sub>2</sub>O, 0.25 мл HF, 2 мл HNO<sub>3</sub>, 10 мл HCl и 1 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Таблица 1) [3а]. Повышение объема соляной кислоты способствовало переходу в раствор Co, а серной – Sm. Выбранные соотношение и концентрация кислот для разложения керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната, легированного церием и скандием; феррограната иттрия, легированного церием; а также люминофоров состава Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu и Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb представлены в Таблице 1.

Помимо соотношения и концентрации кислот, на процесс микроволнового вскрытия влияют температура и время выдержки. Поэтому следующим этапом был проведен эксперимент по изучению влияния данных параметров на степень растворения исследуемых образцов. Время выдержки варьировали в пределах от 10 до 60 мин, шаг интервала составлял 10 мин; температура выдержки составила 170°C. Проведенные эксперименты показали, что при уменьшении времени выдержки ниже 60 мин степень извлечения основных элементов в исследуемых материалах уменьшается (Рис. 1) [3а].

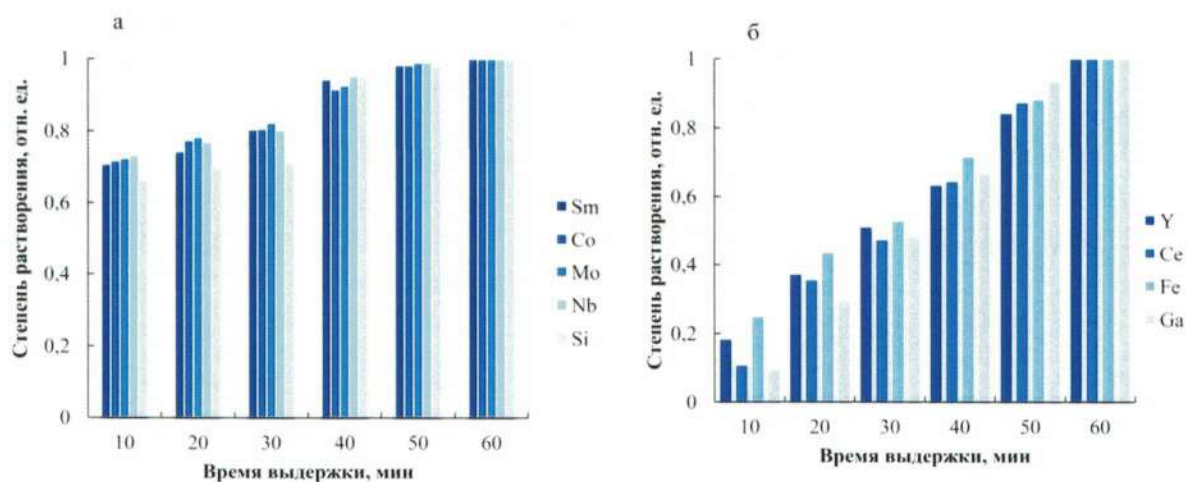


Рисунок 1 – Зависимость степени растворения основных элементов при изменении времени выдержки (а – отходы магнитных материалов на основе сплава Sm-Co; б – феррогранат иттрия, легированный церием)

Для сокращения времени растворения образцов провели эксперимент по выбору температуры выдержки, диапазон температур варьировали в пределах от 150°C до 250°C с шагом 10°C; время выдержки составило 30 мин. При снижении температуры выдержки степень извлечения уменьшалась. Например, при температуре выдержки 150°C степень извлечения элементов в исследуемых материалах составила 62 – 80 масс. % в зависимости от объекта. Выбранные условия для микроволнового разложения представлены в Таблице 1, условия рассчитаны на навеску материала 0.1 – 0.2 г.

Таблица 1 – Выбранные условия микроволнового разложения функциональных материалов на основе РЗМ

Материал	Соотношение кислот	Время выдержки	Температура выдержки
Отходы магнитных материалов на основе сплава Sm-Co	10 мл H <sub>2</sub> O, 0.25 мл HF, 2 мл HNO <sub>3</sub> , 10 мл HCl и 1 мл H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 мин	250°C
Феррогранат состава Y <sub>3-x</sub> Ce <sub>x</sub> Fe <sub>5-y</sub> Ga <sub>y</sub> O <sub>12</sub> , где x = 0.4 – 0.5, y = 2.4 – 2.6	5 мл H <sub>2</sub> O, 5 мл HNO <sub>3</sub> , 5 мл HCl	30 мин	220°C
Гадолиний-алюминиевый гранат состава Gd <sub>3-x</sub> Ce <sub>x</sub> Sc <sub>y</sub> Al <sub>5-y</sub> O <sub>12</sub> , где x = 0.01 – 0.16, y = 0.25 – 1.75	5 мл H <sub>2</sub> O, 5 мл HNO <sub>3</sub> , 5 мл HCl	30 мин	250°C
Люминофор состава Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	5 мл H <sub>2</sub> O, 1 мл HNO <sub>3</sub>	30 мин	220°C
Люминофор состава Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu	5 мл H <sub>2</sub> O, 2 мл HNO <sub>3</sub>	30 мин	220°C
Люминофор состава Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb	5 мл H <sub>2</sub> O, 2 мл HNO <sub>3</sub> , 5 мл HCl	30 мин	250°C

#### Глава 4. Исследование аналитических возможностей масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой применительно к анализу функциональных материалов на основе РЗМ

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является одним из важнейших методов определения низких концентраций элементов в различных матрицах вследствие высокой чувствительности (ПО <10<sup>-7</sup> г/л),



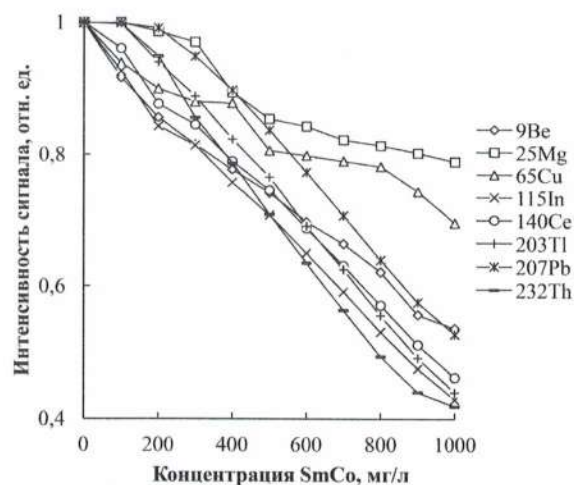
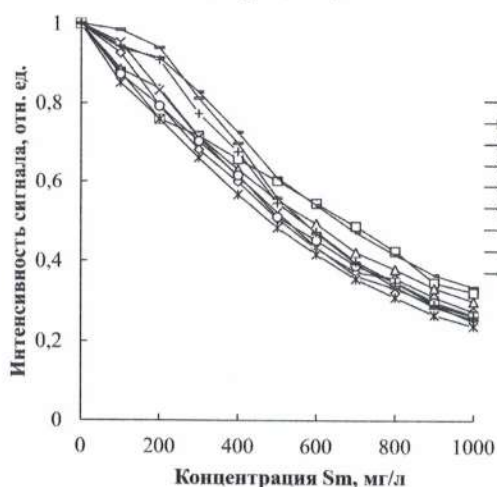
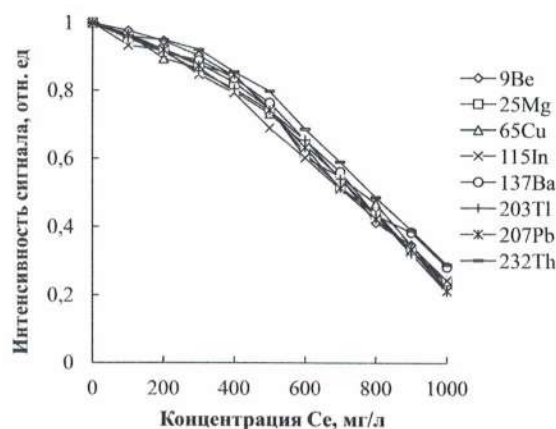
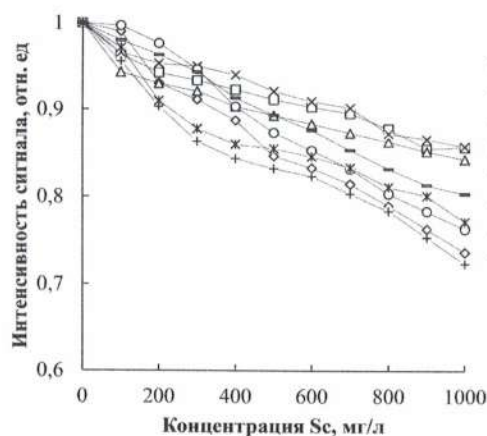
возможности определения изотопного состава, реализации метода изотопного разбавления и возможности моделирования практически любой матрицы с помощью стандартных растворов [1, 3]. Однако несмотря на неоспоримые преимущества, МС-ИСП имеет свои ограничения и недостатки, основными из которых являются матричный эффект и спектральные помехи от полиатомных и двухзарядных ионов, образованных от матричных элементов и плазмообразующего газа [1, 3, 7].

### **Исследование влияния матричного эффекта на уровень сигнала определяемых элементов**

Матричный эффект в методе МС-ИСП проявляется в снижении интенсивности сигнала определяемых элементов в зависимости от концентрации элементов матрицы в растворе, массы изотопов основных и примесных элементов [1, 3]. Степень снижения сигнала определяемых элементов можно частично компенсировать разбавлением анализируемых растворов, выбором рабочих параметров масс-спектрометра, а также использованием внутренних стандартов [3].

Для определения оптимальной концентрации матричных элементов в анализируемом растворе было изучено изменение уровня сигнала элементов в зависимости от концентрации матричных элементов. Для этого была проанализирована серия модельных растворов, содержащих от 100 до 1000 мг/л матричных элементов. Измерение степени влияния матричных элементов на ионы аналитов проводили при стандартных рабочих условиях для элементов с массой от 9 до 232 а.е.м. ( $^9\text{Be}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{203}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ), что позволяет охарактеризовать всю массовую шкалу. Зависимость отношения интенсивности сигнала ( $I_i/I_0$ ) определяли для каждого исследуемого материала, где  $I_0$  – стандартный раствор, содержащий 10 мкг/л определяемых элементов;  $I_i$  – стандартный раствор, содержащий 10 мкг/л определяемых элементов с  $X$  мг/л матрицей ( $X = 100 - 1000$  мг/л) (Рис. 2) [3а-4а, 6а].

Подавление сигналов ионов аналита сигналом редкоземельной матрицы начинается с уровня 0.5 – 18 % для растворов с концентрацией матричного элемента 100 мг/л и до 30 – 90 % для растворов с концентрацией матричного элемента 1000 мг/л (Рис. 2). Причем, подавление уровня сигнала определяемых ионов матрицей на основе легких редкоземельных металлов (La, Ce, Nd) происходит более плавно и на меньшем уровне (от 1 – 10 % для 100 мг/л матричного элемента до 67 – 80 % для 1000 мг/л матричного элемента), чем для матриц на основе более тяжелых редкоземельных металлов (Sm, Eu, Gd, Tb, Lu), где подавление уровня сигнала начинается с 2 – 18 % для 100 мг/л матричного элемента и доходит до 75 – 89 % для 1000 мг/л матричного элемента (Рис. 2). Более плавное (начиная от 0.5 – 2.5 % для 100 мг/л иттрия и от 0.3 – 5 % для 100 мг/л скандия) и менее сильное (до 60 – 65 % для 1000 мг/л иттрия и до 15 – 28) снижение уровня сигнала наблюдается для иттрия и скандия (Рис. 2) [3а-4а, 6а].





## Рисунок 2 – Зависимость интенсивности определяемых элементов от концентрации матричных элементов в растворе

Увеличение концентрации основных элементов в матрицах, соответствующих выбранным функциональным материалам на основе РЗМ, в растворе также приводит к уменьшению интенсивности сигналов аналитов. Однако, по сравнению с растворами, содержащими в качестве матричного элемента только РЗЭ, снижение интенсивности сигнала определяемых элементов выражено менее сильно. Например, для растворов с концентрацией матрицы Sm-Co, NdFeB,  $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$  и  $Gd_{2.9}Ce_{0.1}Sc_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$  500 мг/л снижение интенсивности сигнала для элементов составило 11 – 32 % в зависимости от исследуемой матрицы и определяемого элемента, а при концентрации 1000 мг/л матрицы – 22 – 60 % (Рис. 2) [3а-4а, 6а]. Данный эффект связан с тем, что в исследуемых матрицах содержится более низкая концентрация РЗМ, а такие элементы как В, Al, Fe, Co, Ga имеют менее выраженный матричный эффект, вследствие более низкой атомной массы изотопов [1, 3].

### **Исследование влияния условий масс-спектрального анализа на интенсивность сигнала определяемых аналитов**

Как было сказано ранее, существует несколько способов снижения матричного эффекта. Среди них разбавление анализируемых растворов является одним из самых распространенных способов. Однако сильное разбавление негативно сказывается на пределах определения примесных элементов. Как известно, повышение толерантности масс-спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно достигнуть, варьируя настройки системы ввода образца и источника ионизации [1, 3, 8]. В связи с этим нами были изучены и выбраны рабочие параметры масс-спектрометра применительно к анализу материалов на основе РЗМ – устойчивые (робастные) настройки [8].

С этой целью было исследовано влияние ряда рабочих параметров масс-спектрометра на величину матричного эффекта от РЗМ и материалов на их основе (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Lu, Sm-Co, NdFeB, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb) на уровень подавления сигналов ионов аналитов. Мощность высокочастотного генератора во всех экспериментах составляла 1300 Вт. Эксперименты по выбору условий проводили с использованием растворов, содержащих 10 мкг/л Li, Co, In, Ba и U, и 500 мг/л матрицы. Элементы выбраны таким образом, чтобы охарактеризовать всю массовую шкалу. Интенсивность сигнала от полученных растворов сравнивали с интенсивностью сигнала чистого раствора (2 % HNO<sub>3</sub>), содержащего 10 мкг/л определяемых элементов. Величину матричного эффекта рассчитывали, как  $I_i/I_0$ , где  $I_i$  – интенсивность сигнала изотопа аналита в растворе с матричным элементом (500 мкг/мл матрицы),  $I_0$  – интенсивность сигнала изотопа в чистом азотнокислом растворе без матричного элемента. Выбранные условия МС-ИСП анализа для исследуемых материалов на основе РЗМ представлены в Таблице 2 [3а-4а, 6а].

Увеличение скорости распылительного потока с 0.6 до 0.9 л/мин привело к увеличению отношения  $I_i/I_0$  у исследуемых объектов. При дальнейшем увеличении расхода газа через распылитель значение  $I_i/I_0$  уменьшалось, а уровень оксидных ионов BaO<sup>+</sup>/Ba<sup>+</sup> и двухзарядных ионов Ba<sup>++</sup>/Ba<sup>+</sup> возрастал. Минимальный матричный эффект и максимальные аналитические сигналы для большинства элементов были получены при скорости распылительного потока 0.80 – 0.90 л/мин (Таблица 2, Рис. 3) [3а-4а, 6а].



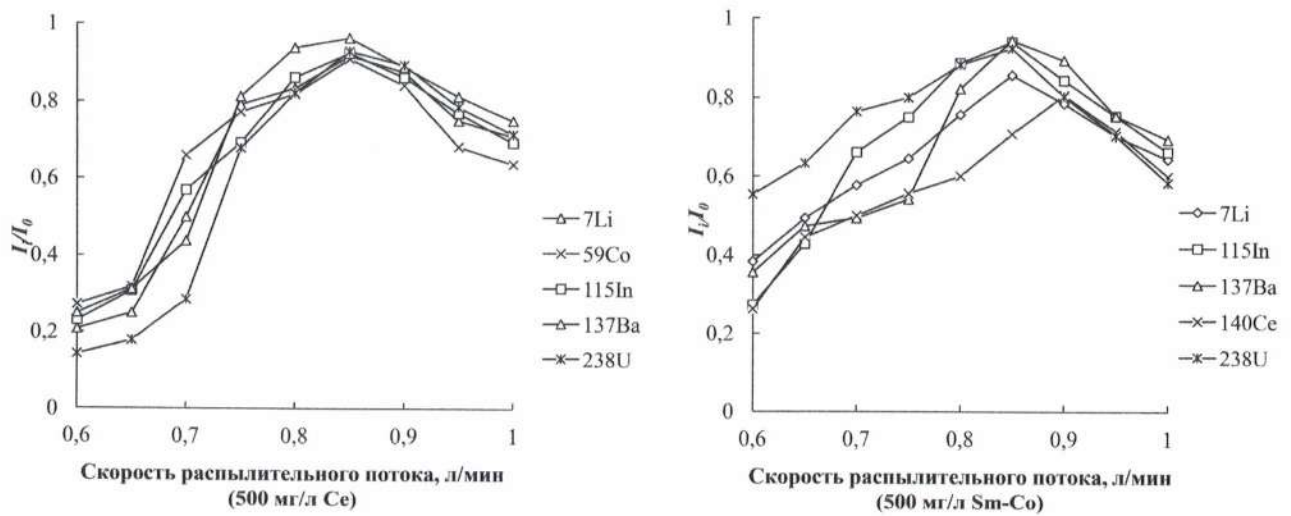


Рисунок 3 – Влияние скорости распылительного потока на интенсивность сигнала определяемых элементов

Потенциал на линзе-экстракторе также влияет на изменение уровня сигнала определяемых элементов. В отсутствии матричного элемента максимальная интенсивность сигнала ионов-аналитов наблюдалась при потенциале  $-150$  В. В присутствии  $500$  мг/л РЗМ при снижении напряжения на линзе-экстракторе до  $-200$  –  $-300$  В наблюдается повышение значения  $I/I_0$  до  $0.74$  –  $0.95$  отн.ед. в зависимости от исследуемой матрицы, однако, при дальнейшем снижении потенциала уровень сигнала определяемых элементов снижается (Таблица 2, Рис. 4) [3а-4а, 6а].

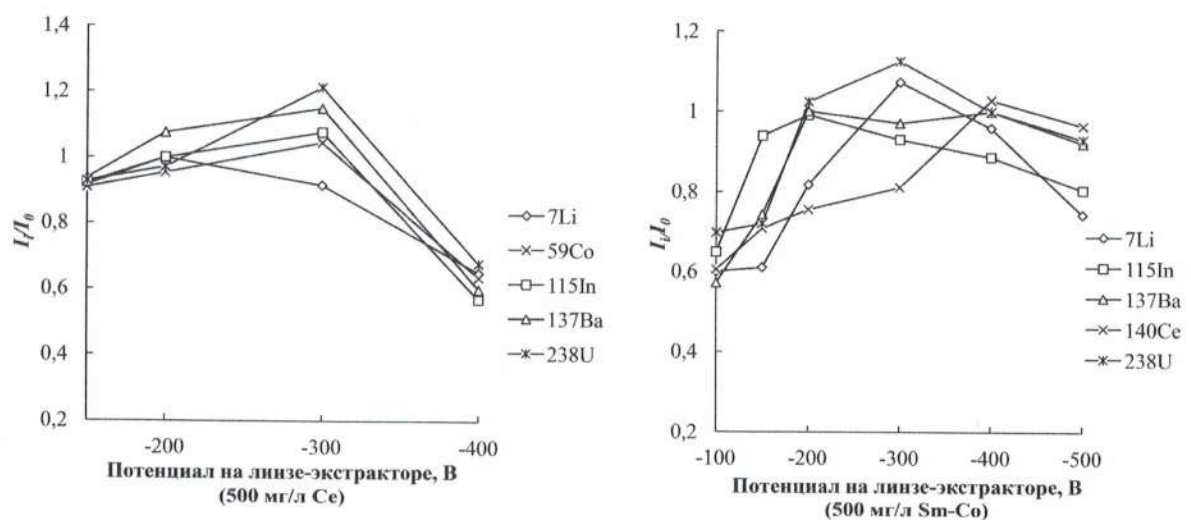


Рисунок 4 – Влияние потенциала на линзе-экстракторе на интенсивность сигнала определяемых элементов

Также исследовали влияние скорости подачи образца в распылитель. Эксперимент проводили в диапазоне 20 – 100 об/мин. Отношение  $I_i/I_0$  практически не менялось при изменении скорости подачи образца и находилось в пределах 0.7 – 0.8 отн. ед. Поэтому было принято решение использовать стандартное значение – 50 об/мин [3а-4а, 6а].

Глубина пробоотбора исследовалась в диапазоне 100 – 500 отн. ед. С увеличением глубины пробоотбора отношение  $I_i/I_0$  увеличивалось; однако в ходе эксперимента наблюдалось значительное снижение интенсивности сигнала определяемых элементов, как в присутствии, так и в отсутствие матричных элементов в растворе, что может привести к значительному снижению пределов определения (ПО) целевых аналитов. Исходя из этого, было принято решение проводить дальнейшие исследования при стандартном значении глубины пробоотбора – 101 отн. ед. (Рис. 5) [3а-4а, 6а].

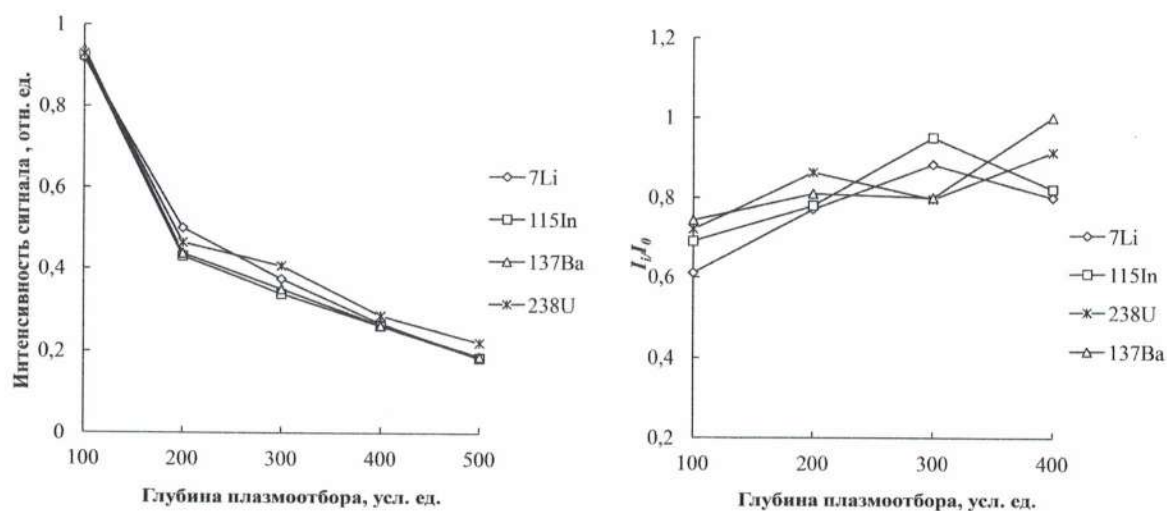


Рисунок 5 – Влияние глубины плазмоотбора на интенсивность сигнала определяемых элементов  
(а – интенсивность сигнала определяемых элементов  $I_i$ ; б – отношение  $I_i/I_0$ )

Таблица 2 – Условия масс-спектрального анализа исследуемых материалов

Материал	Скорость распылительного потока, л/мин	Потенциал на линзе-экстракторе, В
CeO <sub>2</sub>	0.90	-200
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85	-250
Сплав Sm-Co	0.85	-350
Сплав NdFeB	0.80	-300
Поликристаллические оксиды на	0.85	-300



основе феррогранатов состава $Y_{3.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$		
Оптическая керамика на основе гадолиний-алюминиевого граната состава $Gd_{2.71}Ce_{0.04}Sc_1Al_{4.25}O_{12}$	0.90	-250
Люминофор состава $Y_2O_3:Eu$	0.85	-300
Люминофор состава $Y_2O_2S:Eu$	0.85	-300
Люминофор состава $Gd_2O_2S:Tb$	0.80	-300

### Исследование влияния полиатомных и двухзарядных ионов на пределы определения целевых аналитов

Серьезной проблемой при анализе РЗМ и материалов на их основе методом МС-ИСП является наличие двухзарядных и полиатомных ионов, образованных от матричных элементов и газообразующих примесей ( ${}^nM^{++}$ ,  ${}^nM^1H^+$ ,  ${}^nM^{12/13}C^+$ ,  ${}^nM^{14/15}N^+$ ,  ${}^nM^{16}O^+$ ,  ${}^nM^{16}O^1H^+$ ), масса которых может совпадать с массой определяемого элемента, что приводит к повышению ПО и соответственно к уменьшению круга определяемых элементов [1, 3, 7].

В большинстве случаев при анализе материалов на основе РЗМ есть возможность выбора изотопов определяемых элементов без влияния, либо с незначительным влиянием, полиатомных и двухзарядных ионов, образованных от матричных элементов. Однако в ряде случаев, если у определяемого элемента один стабильный изотоп ( ${}^{141}Pr$ ,  ${}^{159}Tb$ ,  ${}^{169}Tm$ ), либо у матричного элемента несколько стабильных изотопов (Nd, Sm, Gd), нет возможности выбрать изотоп аналита без спектральных помех. Например, в случае анализа растворов, в которых матричным элементом является церий, определению  ${}^{141}Pr$  мешают спектральные помехи, обусловленные наличием гидридных полиатомных ионов  ${}^{140}Ce^1H$ , а также присутствием «хвоста» соседнего интенсивного пика  ${}^{140}Ce$  (кажущаяся концентрация 10.6 мкг/г), а определение  ${}^{159}Tb$  затруднено в связи с наличием гидроксидных помех от матричного элемента  ${}^{142}Ce^{16}O^1H$  (кажущаяся концентрация 345 мкг/г) [4a]. В случае анализа матриц на основе неодима затруднено определение тербия, диспрозия и гольмия: кажущаяся концентрация для  ${}^{159}Tb$  составляет 350

мкг/г ( $^{146}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$ ,  $^{144}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$ ,  $^{150}\text{Nd}^1\text{H}^+$ ), для  $^{164}\text{Dy}$  – 25 мкг/л ( $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{150}\text{Nd}^{14}\text{N}^+$ ), а для  $^{165}\text{Ho}$  – 15 мкг/г ( $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{150}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$ ). Гадолиний, как и неодим, имеет большое число стабильных изотопов (152, 154 – 158 и 160 а.м.е.), и, как следствие, большое количество полиатомных ионов в плазме, мешающих определению низких содержаний других РЗМ. Наибольшую проблему при анализе матриц на основе гадолиния представляет определение концентрации Yb и Lu. Все стабильные изотопы Yb закрыты полиатомными ионами  $^n\text{Gd}^{16}\text{O}^+$  и  $^n\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , вследствие чего кажущаяся концентрация достигает 150 мкг/г. В случае Lu кажущаяся концентрация более низкая (30 мкг/г), однако этого недостаточно для анализа материалов на основе гадолиния высокой чистоты. Материалы на основе Sm также являются сложными для анализа методом МС-ИСП. Так, например, в случае определения As кажущаяся концентрация от интерференций  $^{150}\text{Sm}^{2+}$  составляет 130 мкг/г [3а]. Среди элементов, полностью закрытых полиатомными ионами, образованными от Sm, менее подверженными влиянию являются изотопы:  $^{151}\text{Eu}$  (кажущаяся концентрация 0.06 мкг/г),  $^{156}\text{Gd}$  (кажущаяся концентрация 0.10 мкг/г),  $^{159}\text{Tb}$  (кажущаяся концентрация 0.10 мкг/г),  $^{162}\text{Dy}$  (кажущаяся концентрация 2.0 мкг/г),  $^{165}\text{Ho}$  (кажущаяся концентрация 5.0 мкг/г),  $^{167}\text{Er}$  (кажущаяся концентрация 4.0 мкг/г),  $^{169}\text{Tm}$  (кажущаяся концентрация 2.0 мкг/г) и  $^{188}\text{Os}$  (кажущаяся концентрация 0.04 мкг/г) [3а]. При анализе матриц на основе Sc, Y, La, Eu, Lu есть возможность выбора изотопов определяемых РЗМ без влияния, либо с незначительным влиянием полиатомных ионов [3а-4а, 6а].

Граница определяемых содержаний целевых аналитов были рассчитаны по  $3S$ -критерию для 10 параллельных измерений. ПО для большинства аналитов находятся в диапазоне  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  масс. %, помимо элементов, на массы которых накладывают полиатомные ионы, образованные от матричного элемента. Повышенный ПО был также получен для Fe –  $8 \cdot 10^{-5}$  масс. %, из-за влияния полиатомных ионов, образованных от аргона ( $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ) [3а-4а, 6а].



## **Глава 5. Исследование аналитических возможностей атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой применительно к материалам на основе РЗМ**

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой – это многоэлементный метод анализ, позволяющий одновременно определять до 70 элементов, в том числе трудновозбудимых, таких как S, P, Br и I [9]. Этот метод имеет относительно низкие пределы обнаружения элементов (от 0.1 до 50 мкг/л), обладает широким диапазоном определяемых концентраций от  $1 \cdot 10^{-5}$  до 100 масс. %, высокой воспроизводимостью результатов и низким уровнем матричных помех [9]. Однако, как и в методе МС-ИСП, данный метод имеет ряд недостатков, основными из которых являются наличие матричного эффекта и спектральных помех различного типа [10-11].

### **Выбор аналитических линий определяемых элементов при анализе материалов на основе РЗМ**

К основному ограничению данного метода анализа относят наличие спектральных помех различного типа. Индуктивно связанная плазма обеспечивает эффективное возбуждение и как следствие для многих линий высокое значение отношения сигнала к фону. Однако при этом излучаются все атомы, находящиеся в окружающей среде и инжектированные в разряд. В результате при определении количеств элементов выбор аналитических линий определяемых элементов, свободных от спектральных наложений, становится сложной задачей, фактически не существует спектральных линий полностью свободных от каких-либо спектральных помех [11]. Исходя из этого, первым этапом был проведен эксперимент по выбору аналитических линий определяемых элементов. Исследование проводили с использованием модельных растворов, соответствующих составу выбранных материалов на основе РЗМ. Критерием выбора аналитических линий было отсутствие наложений от линий основных элементов и возможность учета фона в

окрестностях линии. Аналитические линии определяемых элементов при анализе материалов на основе РЗМ приведены в таблице 3.

Таблица 3. Аналитические линии определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе материалов на основе РЗМ

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Матрица								
		CeO <sub>2</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm-Co	NdFeB	Gd <sub>2.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Sc <sub>0.2</sub> Al <sub>4.8</sub> O <sub>12</sub>	Y <sub>2.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> Ga <sub>2.5</sub> O <sub>12</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>2.5</sub> :Eu	Gd <sub>2</sub> O <sub>2.5</sub> :Tb
B	249.773	—	—	—	++	—	—	—	—	—
Mg	285.213	.	+	++	.	.	.	+	+	.
	279.553	.	+	.	.	+	++	+	+	++
	280.270	++	.	.	++	+	++	.	.	.
Al	167.079	+	+	++	+	+	+	+	+	+
	396.152	.	++	.	.	.	++	++	++	++
Si	251.611	++	+	+	++	++	++	+	+	++
Sc	335.373	+	+	—	.	+	.	+	+	.
	361.672	.	++	—	.	+	++	++	++	.
	188.060	.	.	—	.	++	.	.	.	++
	363.075	.	+	—	++	+	++	.	.	+
Ti	368.520	.	—	++	++	.	—	+	+	.
	334.941	++	—	.	.	++	—	.	.	++
V	290.882	++	+	—	.	.	—	.	.	.
	310.230	.	+	—	+	+	—	++	++	.
	309.311	.	.	—	.	.	—	.	.	++
Cr	267.716	++	++	.	++	++	++	++	++	++
	205.560	.	.	++	.	.	.	.	.	.
Mn	257.610	++	++	++	.	++	++	++	++	.
	259.373	.	.	.	.	.	++	.	.	+
	293.306	.	.	.	++	.	.	.	.	.
Fe	263.105	++	.	.	+	+	+	.	.	.
	259.940	.	++	++	++	++	+	++	++	++
	238.204	.	.	.	++	.	++	.	.	.
Co	238.892	++	++	.	.	++	++	.	.	++
	228.616	.	.	.	++	.	++	++	++	.
	235.342	.	.	+	.	.	.	.	.	.
Ni	220.671	++	++	.	.	+	.	.	.	.
	219.209	.	.	.	.	++	.	++	++	.
	227.021	.	++	++	.	.	.	.	.	.
	231.604	.	.	.	.	.	++	.	.	++



	341.476	-	-	-	++	-	-	-	-	-
Cu	324.754	++	++	-	-	++	++	++	++	-
	224.700	-	-	++	++	-	-	-	-	-
	327.396	-	++	-	-	-	++	-	-	++
Y	324.228	+	++	-	-	-	++	++	++	-
	371.030	-	+	—	-	++	++	++	++	++
	360.073	-	-	-	++	-	-	+	+	-
Zr	257.139	-	-	++	-	-	-	-	-	-
	349.621	—	—	-	-	+	—	—	—	—
	343.823	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Nb	295.088	—	—	++	-	-	—	—	—	—
	316.340	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Mo	284.823	—	—	+	+	++	—	—	—	—
	202.030	-	-	-	+	+	-	-	-	-
La	261.034	++	++	-	++	+	-	-	-	-
	408.672	-	-	-	-	-	++	++	++	-
	333.749	-	-	++	-	++	++	-	-	++
Ce	413.765	-	++	-	-	+	++	++	++	-
	446.021	—	-	-	-	+	-	-	-	++
	527.423	-	+	+	++	++	-	+	+	+
Pr	410.072	++	++	-	-	+	+	++	++	-
	517.390	-	+	+	+	++	-	-	-	++
	512.952	-	+	+	++	-	-	-	-	-
	422.535	-	-	-	-	-	++	-	-	-
Nd	386.333	++	+	-	+	+	-	-	-	-
	406.109	-	++	-	++	-	-	++	++	-
	430.358	-	-	++	+	-	++	-	-	-
	415.608	-	-	-	++	++	-	-	-	++
Sm	359.260	+	+	++	-	-	++	-	-	-
	356.827	-	++	-	-	-	-	++	++	-
	363.429	-	-	+	-	+	++	-	-	++
	446.734	-	-	-	++	-	-	-	-	-
Eu	290.668	++	++	-	++	++	-	+	++	++
	381.967	-	-	-	-	-	-	++	++	-
	281.394	-	-	++	-	-	++	+	+	-
Gd	310.050	++	++	-	-	+	-	-	-	+
	335.047	-	+	-	-	++	-	++	++	++
	301.013	-	-	++	-	+	-	-	-	+
	336.223	-	-	-	++	+	-	-	-	+
	228.802	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	336.223	-	-	-	-	-	++	-	-	+
Tb	332.440	++	++	++	++	+	++	++	++	+
	329.309	-	-	-	-	++	-	-	-	++
Dy	340.780	++	+	-	-	+	-	-	-	-
	353.170	-	++	-	++	-	++	++	++	-
	400.045	-	-	++	-	-	-	-	-	-
	394.468	-	-	-	-	++	-	-	-	++
Ho	345.600	++	++	—	++	-	++	++	++	-
	339.898	-	-	-	-	++	-	-	-	++

Er	326.478	++	+		-	+	-	-	-	-
	323.058	-	++	—	-	-	++	++	++	-
	337.898	-	-		-	+	++	-	-	+
	369.265	-	-		++	-	-	-	-	-
Tm	336.261	+	++	-	++	-	-	-	-	-
	342.508	-	++	-	-	+	++	++	++	++
	534.649	-	-	++	-	-	-	-	-	-
Yb	289.138	++	++	-	++	++	++	++	++	++
	328.937	-	-	++	-	-	++	-	-	-
Lu	261.542	++	—	-	++	+	++	++	++	+
	291.139	-		++	-	-	-	-	-	-
Hf	264.141	-		++		-				
	263.871	-	—	-	—	+	—	—	—	—
	232.241	++		-		-				
<p>«++» элемент основы не оказывает значимого влияния  «+» для учета мешающего влияния элемента основы рассчитан коэффициент наложения  «-» элемент основы оказывает значимое влияние  «—» элемент не определяли</p>										

Как видно из Таблицы 3, при анализе выбранных функциональных материалов на основе РЗМ есть возможность выбора аналитической линии целевого аналита. При определении некоторых примесных элементов были рассчитаны коэффициенты, учитывающие влияние матричного элемента, которые были введены в программу для автоматического учета:  $K = C_K / C_{м.э.}$ , где  $K$  – коэффициент наложения, усл. ед.;  $C_K$  – кажущаяся концентрация определяемого элемента, мг/л или мкг/л в зависимости от режима обзора плазмы;  $C_{м.э.}$  – концентрация матричного элемента, мг/л или мкг/л в зависимости от режима обзора плазмы.

Пределы определения целевых аналитов были рассчитаны по  $3S$ -критерию для 10 параллельных измерений. ПО определяемых элементов лежат в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  масс. % в зависимости от анализируемой матрицы и определяемого аналита.

### **Исследование влияния матричного эффекта на уровень сигнала определяемых элементов**

В отличие от масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, метод АЭС-ИСП позволяет анализировать растворы, содержащие до 2 %



матричного элемента, без заметного влияния на аналитический сигнал определяемых элементов при отсутствии на него спектральных наложений [8]. Однако, проблема наличия матричного эффекта все еще остается актуальной, так как при разных способах обзора плазмы данный эффект может иметь разное влияние на уровень сигнала определяемого элемента. Исходя из этого, был проведен эксперимент по изучению влияния концентрации матрицы на уровень сигнала определяемых элементов при радиальном и аксиальном режиме обзора плазмы (Рис. 6).

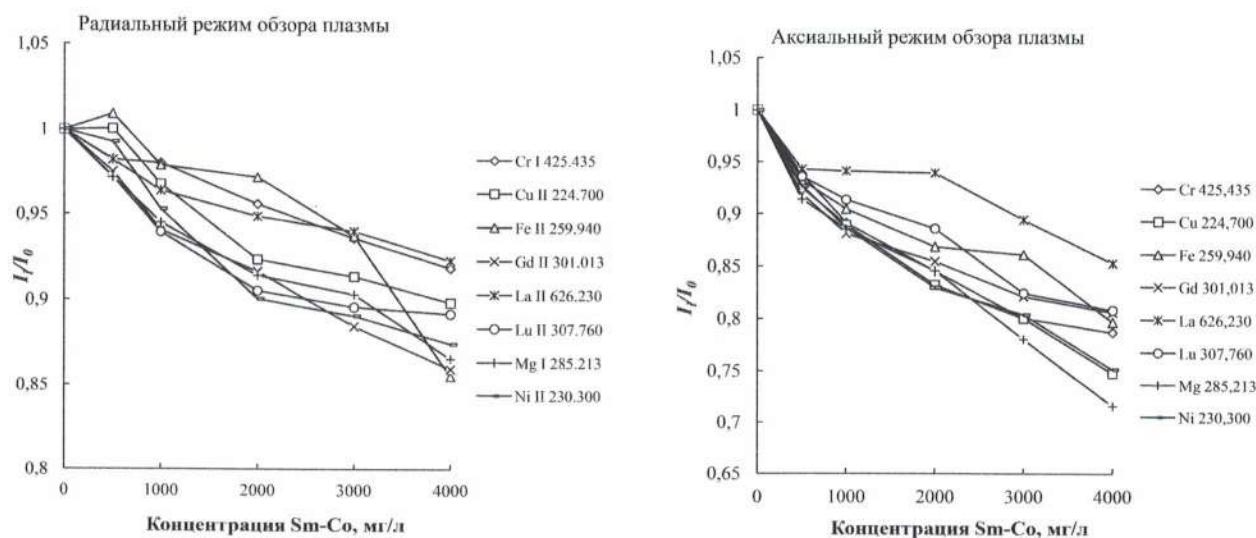


Рисунок 6 – Влияние концентрации Sm-Co на интенсивность сигнала определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе

Как видно из Рис. 6 – увеличение концентрации матричных элементов привело к уменьшению интенсивности сигнала для большинства элементов. Это, вероятно, связано с тем, что присутствие матричных элементов в растворе изменяет состояние, в котором аналит вводится в плазму, а именно меняются тепловые характеристики плазмы, эффективность возбуждения аналита, а также пространственное распределение излучающих частиц [4а-5а]. Причем, для радиального наблюдения значительное подавление сигналов большинства элементов наблюдается при концентрации матрицы в растворе выше 2000 мг/л. При данной концентрации подавление аналитических сигналов большинства элементов не превышало 8 – 15%. При концентрации матрицы 4000 мг/л сигналы большинства элементов снижались на 10 – 20 %

в зависимости от состава матрицы. Аксиальный режим демонстрирует большую чувствительность к матричному эффекту по сравнению с радиальным режимом. Разница в величине матричного эффекта для двух режимов наблюдения находилась примерно в пределах 5 – 15% в зависимости от определяемых элементов. Так, например, в присутствии в растворе 2000 мг/л Sm и Co наблюдалось снижение сигналов большинства элементов в аксиальном режиме на 5 – 17 % по сравнению с радиальным режимом [5a].

### **Исследование влияния рабочих параметров АЭС-ИСП спектрометра на уровень сигнала определяемых аналитов**

Известно, что повышение толерантности спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно достигнуть, варьируя настройки системы ввода образца [11, 5a]. Такими условиями обычно являются высокая мощность ( $> 1.3$  кВт) и низкие скорости распылительного потока аргона ( $< 0.8$  л/мин). В связи с изучены рабочие параметры спектрометра применительно к анализу функциональных материалов на основе РЗМ. Влияние скорости распылительного потока рассматривали в диапазоне 0.5 – 1.3 мл/мин (Рис. 7). Мощность плазмы в данных экспериментах составляла 1150 Вт. Снижение скорости распылительного потока приводит к снижению матричного эффекта для большинства элементов (Рис. 7). Такой эффект связан со снижением нагрузки на плазму, а также увеличением времени пребывания аэрозоля в плазме, что повышает эффективность процессов возбуждения и ионизации. При наблюдении плазмы как в аксиальном, так и в радиальном режиме увеличение скорости распылительного потока выше 0.5 – 0.7 л/мин приводило к снижению аналитических сигналов для большинства элементов как в присутствии, так и в отсутствии матричного элемента. В радиальном режиме в присутствии матричного элемента наименьшее подавление сигнала большинства определяемых элементов наблюдалось при значении распылительного потока 0.6 л/мин, соотношение  $I/I_0$  в данном



случае варьировалось от 0.85 до 1.01. Относительное стандартное отклонение составило 0.6 – 1.6 %. В аксиальном режиме минимальный матричный эффект и максимальные аналитические сигналы для большинства элементов были получены при скорости распылительного потока 0.5 – 0.6 л/мин. Относительное стандартное отклонение составило 0.1 – 1.5 % [5а].

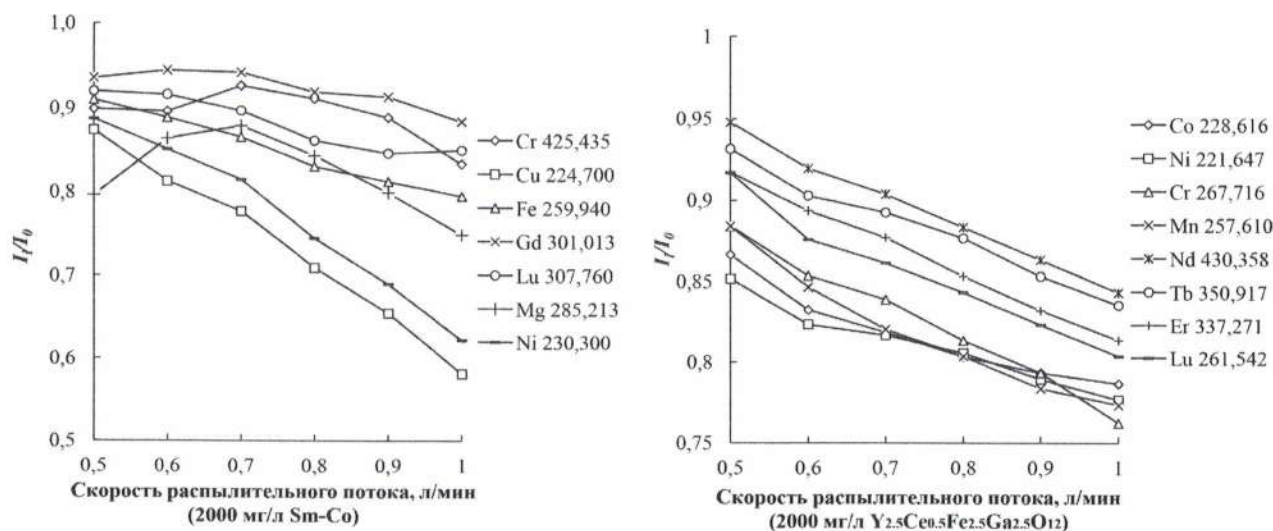


Рисунок 7 – Влияние скорости распылительного потока на интенсивность сигнала определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе (радиальный режим обзора плазмы)

Влияние мощности высокочастотного генератора (ВЧ) на величину матричного эффекта исследовали в диапазоне 900 – 1400 Вт (Рис. 8). Скорость распылительного потока аргона в данных экспериментах составляла 0.6 л/мин. Исследования проводили в двух режимах наблюдения плазмы: аксиальном и радиальном. С увеличением мощности плазмы, наблюдалось снижение матричного эффекта для большинства аналитов как в аксиальном, так и в радиальном режиме наблюдения (Рис. 8). В радиальном режиме отношения  $I_i/I_0$  были близки к 1.0 при мощности плазмы 1300 – 1400 Вт в зависимости от матрицы. Относительное стандартное отклонение результатов составило 0.7 – 2.5 %. В аксиальном режиме отношения  $I_i/I_0$  составляли 0.85 – 1.5 для большинства элементов. Относительное стандартное отклонение результатов составило 0.5 – 3.0 % [5а].

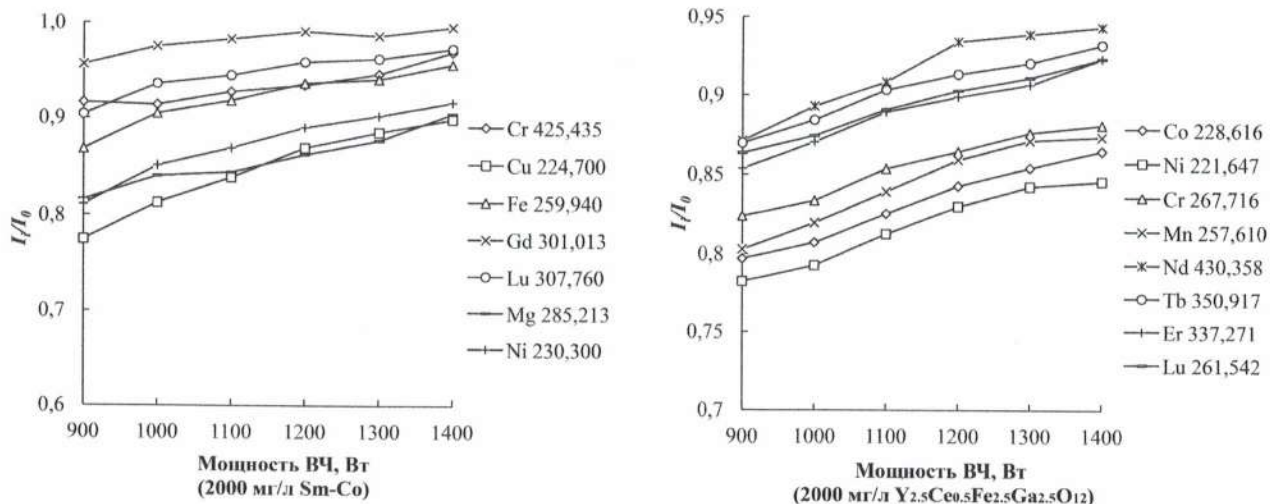


Рисунок 8 – Влияние мощности ВЧ на интенсивность сигнала определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе (радиальный режим обзора плазмы)

### Комбинирование МС-ИСП и АЭС-ИСП методов анализа и оценка их эффективности для определения целевой химической чистоты функциональных материалов на основе РЗМ

Исходя из особенностей РЗМ и материалов на их основе как объекта исследования, следует признать, что определение химического состава, как в панорамном варианте, так и по целевым примесям отдельными методами не позволяет получить достоверную оценку их химической чистоты. Для решения данной проблемы нами предложено использовать комбинирование метода МС-ИСП с методом АЭС-ИСП. Совместное взаимодополняющее применение данных методов, обладающими не коррелируемыми погрешностями в пределах их концентрационного пересечения, позволяет обеспечить высокую точность (правильность и прецизионность) полученных результатов. В Таблице 4 в качестве примера дополняющего применения двух методов для расширения номенклатуры определяемых элементов приведено определение целевых аналитов в оксиде церия, оксиде лутеция, отходах магнитных материалов на основе сплава Sm-Co и магнитных материалах на основе сплава NdFeB.

Таблица 4 – Граница определяемых содержаний целевых аналитов в функциональных материалах на основе РЗМ



Материал	Шкала границ определяемых содержаний, масс. %							Метод
	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$	n	
CeO <sub>2</sub>	Mn, Co, Y, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu							МС-ИСП
	Al, Mg, Ti, V, Cr, Ni, Cu, La, Nd							
	Fe, Gd							
	Si, Pr							
	Tb							
	Al, Fe, Ni, Cu							
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg, Si, Ti, V, Mn, Co, Cr, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf							АЭС-ИСП
	Sc, Mn, Co, Cu, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu							
	Al, Mg, Ti, V, Cr, Ni, Yb, Hf							
	Fe							
	Si							
	Al, Fe, Ni, Cu							
Sm-Co	Y, Ni, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb							МС-ИСП
	Al, Mg, Sc, Ti, Mn, Cu, Gd, Tb, Hf							
	Cr, Fe, Nb, Mo, Dy, Ho, Er, Tm, Lu							
	Si							
	Mn							АЭС-ИСП
	Zr							
	Al, Mg, Ti, Cr, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf							
	Si, Ni, Cu, Nb, Fe							
NdFeB							Co, Sm	АЭС-ИСП
	Y, La, Ce, Tm, Yb, Lu							
	Al, Mg, Ti, V, Cr, Zr, Pr, Sm, Eu, Gd							
	Mn, Co, Ni, Cu, Sc, Nb, Mo, Er, Hf							
	Si, Dy, Ho							
	Tb							
	Mg, Ni, Cr							
	Y, Sc, Zr, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu							
	B, V, Mn, Co, Cu, Tb, Dy							
Al, Ti, Nb, Mo								
						Nd, Fe		

Как видно из Таблицы 4, например, в случае анализа магнитных материалов на основе сплава Sm-Co применение метода АЭС-ИСП позволяет расширить диапазон определяемых содержаний при определении макропримесей (Si, Nb, Mo) на уровне 1.45 – 4.60 масс. % и основных

элементов (Sm, Co) на уровне 33.85 – 58.05 масс. % (Таблица 4) [4а]. При определении Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb методами МС-ИСП и АЭС-ИСП был достигнут взаимодополняющий эффект как по определяемым элементам, так и по внутреннему контролю правильности полученных результатов (Таблица 4) [4а-5а]. Достигнутые данные подтверждены анализом реальных образцов функциональных материалов на основе РЗМ.

### **Разработка методик определения целевых аналитов в функциональных материалах на основе РЗМ**

В результате проведенных исследований были разработаны 4 методики и оценены их метрологические характеристики: стандартное отклонение повторяемости  $S_r$ ; промежуточная прецизионность  $S_{I(ТО)}$ ; граница интервала  $\Delta$ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью  $P = 0.95$ ; значение пределов повторяемости  $g$ ; промежуточная прецизионность  $I(ТО)$  (для доверительной вероятности  $P=0.95$ ).

### **Выводы**

1. Разработан и предложен способ микроволнового разложения функциональных материалов на основе РЗМ. Выбраны соотношение и концентрация кислот: для разложения отходов магнитных материалов на основе сплава Sm-Co – 10 мл  $H_2O$ , 0.25 мл HF, 2 мл  $HNO_3$ , 10 мл HCl и 1 мл  $H_2SO_4$ ; для разложения феррограната иттрия, легированного церием – 5 мл  $H_2O$ , 5 мл  $HNO_3$ , 5 мл HCl; для разложения гадолиний-алюминиевого граната, легированного скандием и церием – 5 мл  $H_2O$ , 5 мл  $HNO_3$ ; для разложения люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$  – 5 мл  $H_2O$ , 1 мл  $HNO_3$ ; для разложения люминофоров состава  $Y_2O_2S:Eu$  – 5 мл  $H_2O$ , 2 мл  $HNO_3$ ; для разложения люминофоров состава  $Gd_2O_2S:Tb$  – 5 мл  $H_2O$ , 2 мл  $HNO_3$ , 5 мл HCl. Температура выдержки для разложения выбранных функциональных



материалов находится в диапазоне 220 – 250°C в зависимости от материала, время выдержки составляет 30 минут.

2. Исследованы и выбраны условия масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа функциональных материалов на основе РЗМ. Выбраны изотопы определяемых элементов. Оценено влияние содержания матричных элементов на уровень сигнала определяемых элементов: подавление сигналов ионов аналита сигналом редкоземельной матрицы начинается с уровня 0.5 – 18 % для растворов с концентрацией матричного элемента 100 мг/л и достигает 30 – 90 % для растворов с концентрацией матричного элемента 1000 мг/л в зависимости от матрицы. Исследованы и выбраны рабочие параметры масс-спектрометра: глубина плазмоотбора – 101 отн. ед., потенциал на линзе-экстракторе – –200 – –350 В, скорость распылительного потока – 0.8 – 0.9 л/мин, скорость подачи образца – 50 об/мин.

3. Исследованы и выбраны условия атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа функциональных материалов на основе РЗМ. Выбраны аналитические линии определяемых элементов. Оценено влияние содержания матричных элементов на уровень сигнала определяемых элементов: подавление сигналов ионов аналита сигналом редкоземельной матрицы начинается с уровня 0.5 – 5 % для растворов с концентрацией матричного элемента 1000 мг/л и достигает 10 – 30 % для растворов с концентрацией матричного элемента 4000 мг/л в зависимости от матрицы. Исследованы и выбраны рабочие параметры атомно-эмиссионного спектрометра: мощность высокочастотного генератора – 1300 – 1400 Вт, скорость распылительного потока – 0.5 – 0.6 л/мин.

4. Оценены возможности анализа функциональных материалов на основе РЗМ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП без проведения предварительной пробоподготовки в виде выделения и концентрирования целевых аналитов. При МС-ИСП анализе оценено влияние полиатомных ионов, образованных от матричных элементов и плазмообразующего газа: нижние границы

определения при наложении массы полиатомных и двухзарядных ионов на массу определяемого элемента увеличиваются до 0.1 – 700 мкг/г в зависимости от типа образованного иона. Выявлено, что наибольшее влияние оказывают полиатомные ионы, образованные от матричного элемента и кислорода ( ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ), а также от двухзарядных ионов ( ${}^n\text{Э}^{++}$ ) – кажущаяся концентрация составляет 50 – 700 мкг/г в зависимости от распространенности изотопа матричного элемента; наименьшее влияние оказывают полиатомные ионы, образованные от матричного элемента и углерода или азота ( ${}^n\text{Э}^{12/13}\text{C}^+$ ,  ${}^n\text{Э}^{14/15}\text{N}^+$ ) – кажущаяся концентрация находится в диапазоне 0.02 – 0.5 мкг/г при условии отсутствия наложения полиатомных ионов, образованных от других изотопов матричного элемента. При АЭС-ИСП анализе оценено влияние спектральных помех различного типа на нижние границы определения аналитов. Выявлено, что наибольшее влияние на аналитические линии целевых аналитов оказывают матрицы на основе Ce, Nd, Sm и Gd, наименьшее влияние – матрицы на основе Y и Lu.

5. Оценены границы определяемых содержаний методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Нижние границы определения большинства примесных элементов при МС-ИСП анализе в отсутствие наложения полиатомных ионов образованных от матричных элементов на аналиты составили  $n \cdot 10^{-6}$  –  $n \cdot 10^{-4}$  масс. %, при АЭС-ИСП анализе в отсутствие спектральных помех различного типа –  $n \cdot 10^{-5}$  –  $n \cdot 10^{-3}$  масс. %.

6. Разработаны методики МС-ИСП и АЭС-ИСП определения целевых аналитов в функциональных материалах на основе РЗМ:

– Комплексная методика прямого атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, оптических материалов и исходных веществ для их получения на уровне  $n \cdot 10^{-5}$  –  $2 \cdot 10^{-1}$  и  $n \cdot 10^{-4}$  – 10 масс. % для примесных элементов и легирующих добавок, а также 25 – 95 масс. % для основных элементов, стандартное отклонение находится в диапазоне 2 – 5 %;



- Комплексная методика прямого масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, оптических материалов и исходных веществ для их получения на уровне  $n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$  масс. %, стандартное отклонение находится в диапазоне 1 – 4 %;
- Методика атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения основных компонентов и примесей в возвратных материалах на основе самария и кобальта и продуктах их переработки на уровне  $n \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$  и  $n \cdot 10^{-4} - 15$  масс. % для примесных элементов и легирующих добавок, а также 25 – 75 масс. % для основных элементов, стандартное отклонение находится в диапазоне 2 – 5 %;
- Методика масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой определения примесных компонентов в возвратных материалах на основе самария и кобальта и продуктах их переработки на уровне  $n \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$  масс. %, стандартное отклонение находится в диапазоне 1 – 4 %.

**Основные результаты изложены в следующих опубликованных работах:**

1. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.** Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов – обзор. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2020. – No 6. С. 10 – 31. <https://doi.org/10.3103/S1067821221010041>

(Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., **Korotkova N.A.** Actual Trends in the Application of Rare-Earth Metals and Their Compounds in the Production of Magnetic and Luminescent Materials: A Review. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62. – No. 1. – P. 10 – 31. <https://doi.org/10.3103/S1067821221010041>)

2. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.** Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов. //

Цветные металлы. – 2020. – No. 11. – С. 54 – 62.

<https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.08>

(Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., **Korotkova N.A.** Current trends in the use of rare earth metals and their compounds in metallurgy and production of optical materials. // Tsvetnye Metally. – 2020. – No. 11. – P. 54 – 62. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.08>)

3. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой. // Журнал аналитической химии. 2021. – Том 76. – No. 12. – С. 1077 – 1088. <https://doi.org/10.31857/S0044450221120069>

(**Korotkova N.A.**, Petrova K.V., Baranovskaya V.B. Analysis of cerium oxide by mass spectrometry and optical emission spectrometry with inductively coupled plasma. // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 76. – No. 12. – P. 1384 – 1394. <https://doi.org/10.1134/S1061934821120066>)

4. Petrova K.V., Baranovskaya V.B., **Korotkova N.A.** Direct inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of waste samarium-cobalt magnets. // Arabian Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 15. – P. 103501. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103501>

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

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

(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. – Vol. 63. – No. 5. – P. 510 – 525. <https://doi.org/10.3103/S106782122205008X>)

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

(Baranovskaya V.B., Petrova K.V., Doronina M.S., Koshel E.S., **Korotkova N.A.**, Arkhipenko A.A. Complex methods of optical-spectral and mass-spectral analysis to establish the target chemical purity of compounds of rare earth metals and materials based on them. // Analytics. – 2022. – Vol. 12. – No. 4. – P. 268 – 279. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.4.268.278>)

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

### Список литературы

1а. Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A. Current trends in the use of rare earth metals and their compounds in metallurgy and production of optical materials. // Tsvetnye Metally. – 2020. – No. 11. – P. 54 – 62. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.08>

(Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А.. Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов. // Цветные металлы. – 2020. – No. 11. – С. 54 – 62.

2а. Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A. Actual Trends in the Application of Rare-Earth Metals and Their Compounds in the Production of Magnetic and Luminescent Materials: A Review. // Russian Journal

of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62. – No. 1. – P. 10 – 31.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821221010041>

(Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминисцентных материалов. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2020. – No. 6. – С. 1 – 20.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821221010041>)

3а. Korotkova N.A., Baranovskaya V.B. and Petrova K.V. Microwave Digestion and ICP-MS Determination of Major and Trace Elements in Waste Sm-Co Magnets. // Metals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1308.  
<https://doi.org/10.3390/met12081308>

4а. Korotkova N.A., Petrova K.V., Baranovskaya V.B. Analysis of Cerium Oxide by Mass Spectrometry and Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma. // Journal of Analytical Chemistry. 2021. Vol. 76. P. 1384–1394.  
<https://doi.org/10.1134/s1061934821120066>

(Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно связанной плазмой. // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. No. 12. С. 1077–1088.  
<https://doi.org/10.31857/s0044450221120069>)

5а. Petrova K.V., Baranovskaya V.B., Korotkova N.A.. Direct inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of waste samarium-cobalt magnets. // Arabian Journal of Chemistry. – 2021. Vol. – 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103501>

6а. Барановская В.Б., Петрова К.В., Доронина М.С., Кошель Е.С., Короткова Н.А., Архипенко А.А. Комплекс методов оптико-спектрального и масс-спектрального анализа для установления целевой химической чистоты соединений редкоземельных металлов и материалов на их основе. // Аналитика. – 2022. – Т. 12. – No. 21. – С. 268 – 278.  
<https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.4.268.278>



(Baranovskaya V.B., Petrova K.V., Doronina M.S., Koshel E.S., Korotkova N.A., Arkhipenko A.A. Complex methods of optical-spectral and mass-spectral analysis to establish the target chemical purity of compounds of rare earth metals and materials based on them. // *Analytics*. – 2022. – Vol. 12. – No. 4. – P. 268 – 279. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.4.268.278>)

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. // *Geoscience Frontiers*. – 2019. – Vol. 10. – P. 1286 – 1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

2. Sinha M.K., Pramanik S., Kumari A., Sahu S.K., Prasad L.B., Jha M.K., Yoo K., Pandey B.D. Recovery of value added products of Sm and Co from waste SmCo magnet by hydrometallurgical route. // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Vol. 179. – P. 1 – 12. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.056>

3. Balaram V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. // *Rapid Commun Mass Spectrom*. – 2021. – Vol. 35. – P. 9065. <https://doi.org/10.1002/rcm.9065>

4. Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2019. – Том 85. – No. 1. – P. 15-32. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32>

5. Balaram V., Subramanyam K.S.V. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. // *Advances in Sample Preparation*. – 2022. – Vol. 1. – P. 100010. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100010>

6. Кравченко А.А., Николаева И.В., Палесский С.В. Использование микроволнового кислотного разложения основных и ультраосновных пород для определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. // *Заводская лаборатория. Диагностика*

- материалов. – 2020. – Т. 86. – No. 10. – С. 10 – 17.  
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-10-10-17>
7. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
8. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В. Снижение матричного эффекта в ИСП за счет оптимизации настроек ионной оптики. // Журнал аналитической химии. –2014. – Т. 69. – No. 1. – С. 26 – 34 .  
<https://doi.org/10.7868/S0044450214010101>
9. Чудинов Э.Г. Аналитическая химия. Том 2. Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой. Москва: ВИНТИ, 1990. – 254 р.
10. Balaram, V., Anjaiah, K.V., Reddy, M.R.P. Comparative study on the trace and rare earth element analysis of an Indian polymetallic nodule reference sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. // Analyst. – 1995. – Vol. 120. – P. 1401 – 1406. <https://doi.org/10.1039/an9952001401>
11. Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Том 85. – No. 1. – P. 15 – 32.  
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32>