

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук  
(ИОНХ РАН)

*На правах рукописи*

Короткова Наталья Александровна

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

1.4.2 – Аналитическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

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

Москва 2024

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Современные области применения РЗМ и методы контроля их качества	11
1.1 Актуальные области применения РЗМ и материалов на их основе	11
1.1.1 Магнитные материалы	14
1.1.2 Керамические материалы	16
1.1.3 Кристаллы-сцинтилляторы	17
1.1.4 Люминофорные материалы	18
1.2 Требования к качеству ФМ-РЗМ	20
1.3 Методы контроля качества РЗМ и материалов на их основе	24
1.3.1 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	28
1.3.1.1 Физико-химические основы метода, достоинства и ограничения	28
1.3.1.2 Применение метода МС-ИСП для анализа РЗМ и материалов на их основе	34
1.3.2 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	39
1.3.2.1 Физические-химические основы метода, достоинства и ограничения	40
1.3.2.2 Применение метода АЭС-ИСП для анализа РЗМ и материалов на их основе	45
1.4 Заключение к Главе 1	50
1.5 Постановка задачи исследования	51
Глава 2. Экспериментальная часть	53
2.1 Объекты исследования	53
2.2 Аппаратура	56
2.4 Общие методические сведения	60
Глава 3. Разработка способа микроволнового разложения ФМ-РЗМ	63
3.1 Исследование влияния соотношения и концентрации кислот на степень растворения ФМ-РЗМ	63
3.2 Исследование влияния температуры и времени выдержки на степень растворения ФМ-РЗМ	69
Глава 4. Исследование аналитических возможностей метода МС-ИСП применительно к анализу ФМ-РЗМ	72

4.1 Исследование влияния матричного эффекта на пределы определения целевых аналитов	72
4.2 Исследование влияния условий масс-спектрального анализа на пределы определения целевых аналитов	74
4.4 Исследование влияния полиатомных ионов на пределы определения целевых аналитов	79
4.5 Исследование влияния условий в столкновительной ячейки на пределы определения целевых аналитов, подверженных влиянию ионов ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$ , ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ и ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	88
4.6 Оценка пределов определения целевых аналитов	91
Глава 5. Исследование аналитических возможностей метода АЭС-ИСП применительно к ФМ-РЗМ	97
5.1 Выбор аналитических линий целевых элементов при анализе ФМ-РЗМ	97
5.2 Исследование влияния матричного эффекта на пределы определения целевых аналитов	101
5.3 Исследование влияния условий АЭС-ИСП анализа на пределы определения целевых аналитов	107
5.4 Оценка пределов определения целевых аналитов	110
Глава 6 Разработка методик определения целевых аналитов в ФМ-РЗМ	114
6.1 Методика масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных и керамических материалов	114
6.2 Методика атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных и керамических материалов	130
6.3 Комбинирование методов МС-ИСП и АЭС-ИСП и оценка их эффективности для определения целевой химической чистоты ФМ-РЗМ	150
Выводы	154
Работы, опубликованные по теме диссертации	156
Список литературы	160

## Список сокращений

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

ВЧ генератор – высокочастотный генератор

Гадолиний-алюминиевый гранат, легированный скандием и церием –



МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

НАА – нейтронно-активационный анализ

Неодим-железо-бор – NdFeB

Нижние границы определяемых содержаний – ПО

НРЗП – редкоземельные примеси

Оксид иттрия, легированный европием –  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Оксисульфид иттрия, легированный иттербием и эрбием –  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$

Оксисульфид гадолиния, легированный тербием –  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$

ПО – предел определения

РЗМ – редкоземельные металлы

РЗП – редкоземельные примеси

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РЗЭ – редкоземельные элементы

Самарий-кобальт – SmCo

Феррогранат иттрия, легированный церием –  $\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$

ФМ-РЗМ – функциональные материалы на основе редкоземельных металлов

КЕД – режим работы масс-спектрометра с применением столкновительной ячейки

## Введение

### Актуальность работы

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

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

**Целью работы** является исследование методов масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа ФМ-РЗМ и

разработка подхода к их рациональному взаимодополняющему комбинированному применению для определения целевых элементов в керамических, магнитных, люминофорных материалах.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Выбрать актуальные ФМ-РЗМ, обосновать целевые аналиты и требования к их содержанию.

2. Разработать способы автоклавного с микроволновым нагревом разложения выбранных ФМ-РЗМ, а именно магнитов на основе сплава SmCo, содержащих в составе труднорастворимые компоненты; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$  и феррограната иттрия состава  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ ; люминофоров на основе  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Yb,Er$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ .

3. Исследовать и выбрать условия масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа ФМ-РЗМ, в том числе:

- изучить матричное влияние основных элементов;
- оценить влияние полиатомных ионов, образованных от матричных элементов, аргона, и элементов растворителя ( $^1H$ ,  $^{12/13}C$ ,  $^{14/15}N$ ,  $^{16}O$  и др.), а также двухзарядных ионов, образованных от основных элементов, на ПО целевых аналитов;

- оценить влияние параметров системы ввода образца и ионной оптики, на ПО целевых аналитов;

- исследовать и выбрать параметры столкновительной ячейки для снижения ПО целевых аналитов, подверженных влиянию полиатомных ионов, образованных от матричных элементов.

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

- изучить влияние спектральных помех различного типа на ПО целевых аналитов;

- исследовать матричное влияние основных элементов;

– оценить влияние параметров плазмы и системы ввода образца на ПО целевых аналитов.

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

### **Научная новизна**

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

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

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

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

### **Практическая значимость**

1. Разработаны методики:

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

– атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных, керамических материалов с целью определения примесных

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

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

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

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Способы автоклавного с микроволновым нагревом разложения магнитных материалов на основе сплава SmCo; керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната, легированного скандием и церием, и феррограната иттрия, легированного церием; люминофоров на основе оксида иттрия, легированного европием, оксисульфида иттрия, легированного иттербием и эрбием, и оксисульфида гадолиния, легированного тербием.
2. Результаты исследования влияния матричного состава, условий МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа ФМ-РЗМ на ПО целевых аналитов.
3. Результаты исследования спектральных помех в МС-ИСП и АЭС-ИСП анализе ФМ-РЗМ и подходы к их уменьшению и устранению.
4. Подход к рациональному взаимодополняющему применению методов МС-ИСП и АЭС-ИСП в анализе ФМ-РЗМ с целью расширения номенклатуры определяемых аналитов и границ определяемых содержаний, а также контроля правильности.

#### **Степень достоверности**

Правильность результатов исследования подтверждена с помощью анализа образцов функциональных материалов на основе РЗМ с известным



химическим составом, анализом модельных растворов, методом «введено – найдено» и сравнением полученных результатов с результатами анализа другими методами. Исследование выполнено на поверенном оборудовании. Используемые стандартные растворы обладают соответствующей подтвержденной метрологической прослеживаемостью.

### **Апробация работы**

Результаты работы доложены на XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 6 – 9 апреля 2021 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых 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 «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород, 7 – 9 июня 2022 г.); IV Съезде аналитиков России (г. Москва, 26 – 30 сентября 2022 г.); II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2022») (г. Москва, 23 – 25 ноября 2022 г.); XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 3 – 7 апреля 2023 г.); IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 24 – 30 сентября 2023 г.).

Работа выполнена при поддержке РНФ № 20-13-00180 "Исследование и разработка комплекса аналитических методов определения целевой химической чистоты редкоземельных металлов и материалов на их основе" в 2020 – 2022 г. и НИР № 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 8 статей в рецензируемых журналах, входящих в Scopus, Web of Science, РИНЦ, ВАК и перечень изданий, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН. А также опубликованы 10 тезисов докладов в трудах отечественных и международных конференций.

### **Личный вклад автора**

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

### **Объем и структура работы**

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

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

## 1.1 Актуальные области применения РЗМ и материалов на их основе

Редкоземельные металлы (РЗМ) и соединения на их основе начали активно использовать на практике во второй половине XIX века. С тех пор и по настоящее время доля применения РЗМ в различных сферах производства непрерывно возрастает. Особенно заметен рост в применении РЗМ, их соединений и материалов на их основе в таких сферах производства, как компьютерные технологии, аккумуляторы, солнечные батареи, автокаталитические преобразователи, постоянные магниты, светодиодное освещение, сверхпроводники, керамика и другие [1-2, 1а, 2а]. По статистике в производстве материалов на основе РЗМ преобладают постоянные магниты и катализаторы (Рис. 1.1) [3].

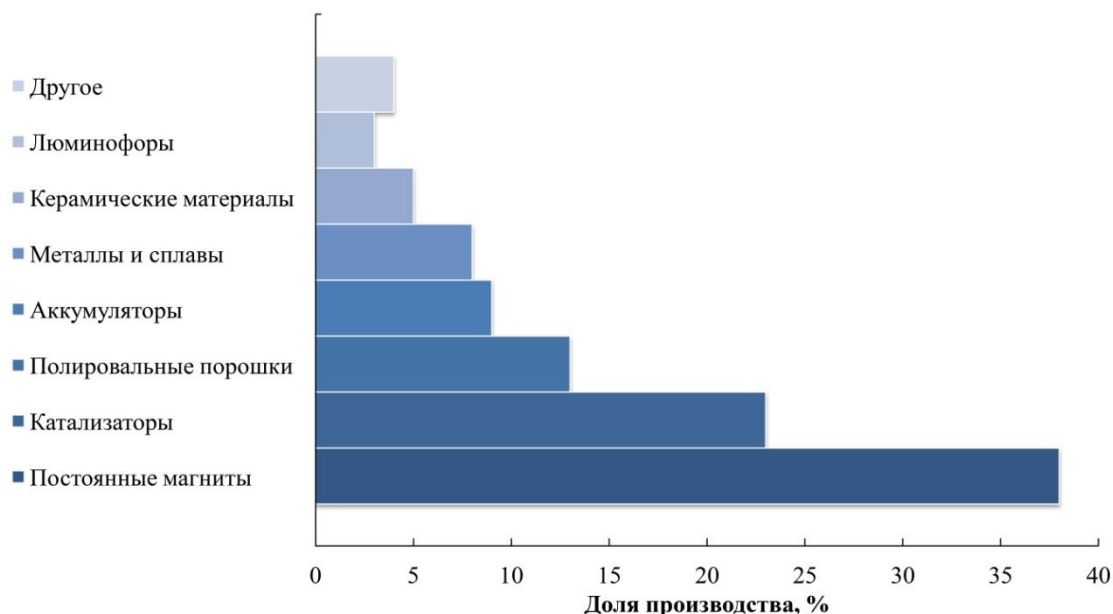


Рисунок 1.1 – Доля производства ФМ-РЗМ [3].

РЗМ обладают рядом уникальных химических и физических свойств, в том числе магнитных и люминесцентных. Благодаря этому достигаются технологические преимущества, такие как понижение расхода энергии, увеличение эффективности, миниатюризация, увеличение скорости работы,

долговечности и термостойкости [4]. В связи с этим, на 2025 год прогнозируется рост потребления РЗМ более, чем на 60 % [3]. Можно констатировать, что РЗМ в большей или меньшей степени применяют во всех сферах современной промышленности. Например, Nd широко используют в производстве постоянных магнитов, Се является важным компонентом в катализаторах, а все РЗМ применяют в изготовлении плоскопанельных телевизоров [1]. На рисунке 1.2 показано распределение РЗМ по их потреблению [3].

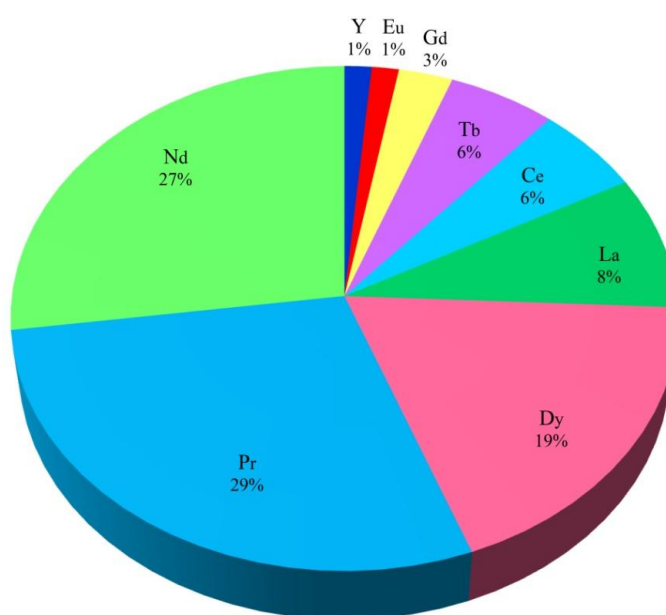


Рисунок 1.2 – Распределение потребления РЗЭ [3].

Из Рис. 1.2 видно, что востребованными являются Pr, Nd, Dy, La, Се. Это обусловлено постоянно растущим спросом на эти РЗМ при производстве магнитов и катализаторов для автомобильной промышленности [1]. Информация о наиболее значимых сферах применения индивидуальных РЗМ обобщена в Таблице 1.1 [1, 5, 1а, 2а].

Таблица 1.1 – Наиболее значимые сферы применения индивидуальных РЗМ

РЗМ	Наиболее значимые сферы применения
Sc	Сплавы различного назначения, светодиоды, керамические материалы
Y	Лазеры на алюмоиттриевом гранате, люминофоры, кислородные датчики, препараты для лечения онкологических заболеваний, радары, сверхпроводники, люминофоры
La	Катализаторы переработки нефти, стекла для лазера, люминофоры, керамические материалы
Ce	Автомобильные каталитические нейтрализаторы, вещества для полировки, стекла для лазера, керамические материалы, кристаллы сцинтилляторы
Pr	Магниты, стекла для лазера, керамические материалы, пигменты
Nd	Магниты, стекла для лазера, керамические материалы, люминофоры, ИК-фильтры
Pm	Фосфоресцирующая краска, аккумуляторы для кардиостимуляторов, миниатюрные ядерные батареи
Sm	Магниты, медицинские препараты, стержни регулирования мощности ядерного реактора, микроволновые фильтры
Eu	Люминофоры, керамические материалы, стекла для лазера, поглотитель нейтронов в реакторах
Gd	Стекла для лазера, контрастные агенты для получения изображения методом магнитного резонанса, люминофоры, керамические материалы
Tb	Люминофоры, магнитострикционные сплавы
Dy	Магниты, стекла для лазера
Ho	Стекла для лазера, магниты, керамические материалы, атомная промышленность
Er	Лазеры, волоконная оптика, стержни регулирования мощности ядерного реактора, керамика, красители для стекла, атомная промышленность
Tm	Портативные рентгеновские установки, световые нити, стекла для лазера, люминофоры
Yb	Стекла для лазера, восстановители, добавки для нержавеющей стали, люминофоры
Lu	Кристаллы сцинтилляторы, преломляющее стекло, катализаторы переработки нефти

### 1.1.1 Магнитные материалы

В настоящее время производство постоянных магнитов является одним из наиболее востребованных направлений. Это связано с их повсеместным применением для миниатюризации электронных устройств и тенденцией перехода к возобновляемым источникам энергии, а также к производству электромобилей. Наиболее распространенными составами постоянных магнитов на основе РЗМ являются: неодим-железо-бор и самарий-кобальт (условное обозначение далее – NdFeB и SmCo) [6, 2a].

Сплав NdFeB, как третье поколение постоянных магнитов, нашел широкое применение благодаря своим превосходным магнитным свойствам еще с момента его первого получения в 1984 году [7]. Однако, несмотря на большое количество исследований и обширное применение данного сплава, в настоящее время ведутся новые разработки, направленные на улучшение механических и магнитных свойств NdFeB магнитов [7-17]. Часть работ посвящена улучшению коэрцитивной силы [8-12]. Для этого чаще всего в состав магнита вводят легирующие компоненты, например,  $R_{80}Ga_{20}$  (где R – Pr, Dy и Tb) [8],  $(Pr_{71}Nd_{27}Ce_2)_{70}Cu_{30}$  [9], PrAlCu [10]. Кроме того, существует практика нанесения тонких пленок на поверхность магнитов [11-13], а также замены Nd на другой, более распространенный РЗМ – La, Ce или Y [14]. Механические свойства магнитов, а именно их термостойкость и устойчивость к деформации, являются одними из важнейших характеристик, поэтому многие работы включают в себя, в том числе и улучшение данных свойств [7, 12-13, 15]. Так, благодаря последним исследованиям стало известно, что ударная вязкость магнитов увеличивается при введении Al, Ga, Cu и Nb, прочность улучшается при добавлении примесей Nd и Dy, а при введении Pr, наоборот, уменьшается. Кроме того, существуют работы по изучению окислительных процессов в NdFeB магнитах и продлению срока службы уже отработанных материалов [16-17, 2a].

Вторыми по распространенности являются магниты на основе SmCo ( $\text{Sm/Co} = 1/5, 2/17$ ) [18]. Магниты такого состава имеют плотноупакованную гексагональную структуру, а направление намагниченности расположено вдоль оси решетки [19, 2a]. Сплав SmCo имеет самый высокий из известных показателей магнитной анизотропии ( $K_1 = 2 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ ) и высокую температуру Кюри ( $T_C = 1020 \text{ К}$ ) [20]. Однако наночастицы Sm быстро окисляются в процессе синтеза, что приводит к затруднениям в производстве магнитов состава SmCo [18]. Поэтому одним из направлений, связанных с исследованием таких магнитов, является поиск оптимальных условий изготовления. Так, например, в одной из работ ученые разработали метод получения SmCo магнитов путем высокотемпературного восстановительного отжига наночастиц кобальта и оксида самария [18]. Большая часть современных работ, посвященных магнитам состава SmCo, относится к изучению зависимости их магнитных свойств от микроструктуры и содержания других элементов, таких как Fe, Cu, Zr [21-26]. Основной проблемой при эксплуатации SmCo магнитов является их окисление при высоких температурах, что ограничивает их применение, поэтому ведутся исследования по изучению механизма их окисления и повышению термостойкости [27-29, 2a].

Область применения магнитов на основе сплавов SmCo и NdFeB постоянно расширяется. Однако преимущества применения магнитов на основе РЗМ могут быть потеряны из-за ограничения поставок редкоземельных металлов, высоких цен и экологических проблем [30]. Вследствие этого в настоящее время возродился интерес к различным типам традиционных магнитных материалов, которые применялись до разработки постоянных магнитов на основе РЗМ, а именно: высокоуглеродистая сталь, сплавы FeCo, тройные сплавы FeCoM (где  $M = \text{Mo}, \text{W}$ ), FeNiAl и ряд сплавов AlNiCo [2a]. Существует множество работ по структурной инженерии и наноструктурированию данных материалов [1a, 2a]. Однако магнитные характеристики традиционных сплавов уступают магнитам на основе РЗМ, в

связи с чем существует ряд исследований по разработке сплавов на основе FeCo и FeAlCo, легированных РЗЭ [30].

### 1.1.2 Керамические материалы

Одним из перспективных направлений в разработке ФМ-РЗМ являются стекломатериалы и керамика, содержащие РЗЭ. Перечень материалов, применяемых для их производства, разнообразен и включает себя: оксиды РЗМ, силикаты, фосфаты, бораты, ниобаты, танталаты, вольфраматы, циркоты, халькогениды, фториды, оксифториды, оксигалогениды, легированные различными РЗЭ [1a]. Керамические материалы нашли широкое применение в фотонике, биомедицине, аэрокосмической отрасли. Улучшенные тепловые и механические свойства, а также химическая стойкость стеклокерамических материалов, позволили использовать их для создания солнечных батарей, цветных дисплеев, носителей данных с высокой плотностью памяти, сенсоров и многого другого [31]. В последние годы актуальна керамика с наноструктурированными РЗЭ на основе кристаллической фазы, встроенной в стеклянную матрицу. Это материалы состава  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Gd_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_3(Ga,Al)_5O_{12}$ , шпинель  $MgAl_2O_4$ , феррогранат иттрия ( $Y_3Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ ), легированные различными РЗЭ [31, 1a]. Твердые растворы со структурой граната, легированные РЗЭ, являются перспективными материалами для использования в твердотельных лазерах, люминесцентных и магнитооптических устройствах. В частности,  $Y_3Al_5O_{12}$  обладают огромным потенциалом в качестве усилителей для мощных фемтосекундных импульсных лазеров [32]. Для улучшения свойств оптических стекол на основе  $Y_3Al_5O_{12}$  принято вводить легирующие примеси в виде ионов РЗЭ, например, Yb [33], Nd [34], Er [35]. Одним из распространенных составов является стеклокерамика на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната, так как Sc в составе материала позволяет



достичь эффектов расширения спектральных полос люминесценции и возрастания времени жизни возбужденного состояния атомов [32, 36-38]. Тем временем, стеклокерамика состава  $Gd_3Ga_5O_{12}$  нашла активное применение при производстве солнечных батарей [39]. Работы, связанные с данным материалом, направлены на изучение изменения свойств  $Gd_3Ga_5O_{12}$  граната в зависимости от вводимых легирующих добавок, таких как Er, Ni, Nb, Cr, Pr, Nd и др. [39-41, 1a].

Большой блок исследований относится к разработке материалов на основе теллуричного стекла, а именно  $TeO_2-Nb_2O_5-K_2O$ ,  $TeO_2-Bi_2O_3-ZnO$ ,  $Ln_2O_3-TeO_2$  (где, Ln – РЗМ),  $TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3$ ,  $WO_3-TeO_2$  и  $GeO_2-TeO_2$  [31, 1a]. Большинство работ, посвященных данным материалам, сосредоточены на улучшении их механических свойств и термостойкости [1a, 2a]. Для этого рассматриваются как новые подходы к получению материалов, так и ввод в состав различных РЗЭ. Например, легирование стекол такими элементами, как Er, Ho, Yb или Sm позволяет улучшить их прозрачность и люминесцентные свойства [42-49, 1a].

### 1.1.3 Кристаллы-сцинтилляторы

Кристаллы-сцинтилляторы – это вещества, используемые в качестве детекторов для обнаружения и измерения ионизирующего излучения. В настоящее время они активно применяются во многих стратегических областях, таких как национальная безопасность, медицинская визуализация, разведка нефти, экологический мониторинг, а также в разработке новых технологий [50]. Состав кристаллов-сцинтилляторов отличается большим разнообразием, однако можно выделить несколько наиболее распространенных групп: силикаты ( $Lu_2SiO_5$ ,  $Lu_2Si_2O_7:Ce$ ,  $(LuY)_2SiO_5:Ce$ ,  $Gd_{1,9}Y_{0,1}SiO_5:Ce$ ,  $Lu_{2-2x}Y_{2x}SiO_5:Ce$ ,  $Lu_{2(1-x)}Y_{2x}SiO_5:Ce$ ) [51-56]; алюминаты/галлаты ( $Gd_3(Ga/Al)_5O_{12}:Ce$ ,  $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ ,  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ ,

$Y_{0,8}Gd_{2,2}Al_{5-x}O_{12}:Ce$ ,  $Y_{0,8}Gd_{2,2}(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}:Ce$ ,  $Ce_{0,01}Yb_xGd_{0,99-x})_3Ga_{2,7}Al_{2,3}O_{12}$ ,  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ ) [50, 57-62] и галогениды ( $LiI:Eu$ ,  $LiCaAlF_6:Eu$ ) [63-64]. Большая часть работ в данном направлении посвящена изучению структуры и однородности выращенных монокристаллов, характеристике люминесцентных и сцинтилляционных свойств, а также изучению их радиационной стойкости [50-64].

### 1.1.4 Люминофорные материалы

Люминофоры – это материалы, способные преобразовывать поглощенную энергию в световое излучение посредством электронных переходов, и содержащие в своем составе переходный или редкоземельный металл в качестве активатора [65]. Люминофоры, легированные РЗЭ, являются актуальными материалами благодаря их оптоэлектронным, биохимическим и тепловым характеристикам, позволяющим применять их для производства медицинского оборудования ( $Lu$ ,  $Gd$ ,  $Ce$ ), люминесцентных красок ( $Eu$ ,  $Dy$ ), цветных дисплеев ( $Y$ ,  $Ce$ ,  $Tb$ ,  $Eu$ ), люминесцентных ламп ( $La$ ,  $Y$ ,  $Ce$ ,  $Tb$ ,  $Eu$ ), приборов обнаружения радиации и многого другого [66-67]. В качестве основы для люминофоров могут использоваться различные матрицы, такие как оксиды: ( $Y_2O_3:Eu^{3+}/Tb^{3+}$ ), ( $SnO_2:RE^{3+}$ ), ( $Gd_2O_3:Eu^{3+}/Tb^{3+}$ ) [68-71]; алюминаты: ( $SrAl_2O_4:Eu^{2+}/Dy^{3+}$ ), ( $SrAl_4O_7:Eu^{2+}/RE^{3+}$ ) [71-74]; силикаты: ( $Gd_2SiO_5:Eu^{3+}$ ),  $Ba_9Y_2Si_6O_{24}:Eu^{2+}/Mn^{2+}$  [75-76]; фосфаты: ( $K_2YZr(PO_4)_3:Pr^{3+}$ ), ( $Ca_9Gd(PO_4)_7:Eu^{2+}/Mn^{2+}$ ) [77-78]; ванадаты: ( $YVO_4:Eu^{3+}$ ), ( $GdVO_4:Eu^{3+}$ ), ( $LaVO_4:Pr^{3+}$ ) [79-81]; титанаты: ( $Y_2Ti_2O_7:Eu^{3+}$ ), ( $NaGdTlO_4:Pr^{3+}$ ) и др. [82-83, 1a-2a].

В настоящее время ведутся активные работы по синтезу новых материалов с высокими люминесцентными характеристиками. Например, нанолюминофоров, так как нанокристаллические диэлектрические материалы, легированные некоторыми РЗЭ, проявляют улучшенные

оптические свойства по сравнению с традиционными люминофорами [84-87]. Перспективными являются наночастицы, легированные фторидами РЗМ, вследствие высокой интенсивности свечения по сравнению с большинством других неорганических матриц [87, 2a].

Для улучшения характеристик светодиодов и дисплеев (например, световой эффективности, цветности и срока эксплуатации) продолжается разработка новых высокоэффективных люминофоров [88-89]. В последние годы многие исследования в этой области посвящены литийсодержащим щелочноземельным силикатам ( $\text{LiMSiO}$ ), легированным ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  [88-89]. Также ведутся разработки новых люминофоров на основе оксида циркония (например,  $\text{CaZrO}_3$  и  $\text{SrZrO}_3$ , легированные  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ ) [90]. Кроме того, предложены способы повышения эффективности инфракрасных светодиодных тонкопленочных материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , в частности, за счет двойного легирования – с использованием Al и Nd [91]. Также высокоэффективные люминофоры, легированные РЗЭ, изготавливаются на основе микро и нано-структурированного ZnO, перспективного для создания полностью интегрированного дисплея с полевой эмиссией [92]. Интересные оптические свойства демонстрируют люминофоры, легированные тремя РЗЭ, например, люминофор  $\text{GdVO}_4$ , легированный  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ;  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , легированный  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ;  $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , легированный  $\text{Li}^+/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [93-96]. Данные материалы излучают свет белого спектра, перспективное в устройствах отображения и светодиодах [93-96]. Ряд недавних публикаций посвящен синтезу новых гибридных соединений ( $\text{NaCaGaSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ , Eu-TTA-PMA/GOS и др.), пригодных для использования в светодиодах и оптических материалах [97-98]. Несмотря на большие успехи, достигнутые в области люминесцентных материалов, продолжают активные разработки для решения новых задач, поставленных перед наукой и техникой [99, 2a].

В настоящее время применение РЗМ и соединений на их основе для разработки и производства функциональных материалов является актуальным направлением. Уникальные физические и химические свойства

РЗЭ позволяют вести активное изготовление новых материалов с усовершенствованным составом и улучшать свойства уже известных материалов, широко используемых на практике. В разработках магнитных материалов на основе сплавов NdFeB и SmCo, керамических материалов, люминофоров, сцинтилляционных материалов различного состава задействованы все элементы группы лантаноидов, а также Sc и Y. Наиболее распространенными в применении являются: Pr – 29 %, Nd – 27 %, Dy – 19 %, La – 8 %, Ce – 6 % и Tb – 6%. Преобладающее число публикаций по разработке новых функциональных материалов на основе редоземельных металлов (ФМ-РЗМ) относится к керамическим материалам и люминофорам, однако и по остальным функциональным материалам на основе РЗМ ведутся активные исследования.

## 1.2 Требования к качеству ФМ-РЗМ

В зависимости от конечного материала и его заданных свойств, требования к содержанию целевых элементов могут разительно отличаться [100-104]. Так, например, суммарное содержание НРЗП и РЗП в ФМ-РЗМ варьируется в диапазоне  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  масс. %. Кроме того, для улучшения конечных свойств ФМ-РЗМ в химический состав в качестве добавок вводят легирующие компоненты (в том числе РЗЭ), содержание которых может достигать нескольких процентов [4а, 6а]. Что касается исходных соединений для производства материалов на основе РЗМ, то к ним предъявляются более строгие требования. Например, в случае изготовления люминофоров и оптических материалов используют оксиды РЗМ высокой чистоты, содержание основного вещества в которых должно составлять не менее 99,99 – 99,999 масс. %, содержание РЗП при этом не должно превышать  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-3}$  масс. % [102-103, 3а, 6а] (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Требования к составу исходных соединений для получения кристаллов сцинтилляторов на основе ортосиликата лютеция

Контролируемые примеси			Содержание примесей; масс. %
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Редкоземельные	Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb	$<1 \cdot 10^{-4}$
	Нередкоземельные	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	$<1 \cdot 10^{-5}$
CeO <sub>2</sub>	Редкоземельные	Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	$<1 \cdot 10^{-3}$
	Нередкоземельные	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	$<1 \cdot 10^{-5}$

Требования к содержанию НРЗП зависят от ФМ-РЗМ. К примеру, в магнитных материалах на основе сплава SmCo и NdFeB, контролируют содержание Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo (SmCo) и Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Nb, Mo (NdFeB), концентрация которых может варьироваться в диапазонах от  $1 \cdot 10^{-5}$  масс. % до нескольких процентов [101, 4а, 6а] (Таблица 1.3 – 1.4).

Таблица 1.3 – Требования к составу магнитов на основе сплава SmCo [4а, 6а]

Элемент	Контролируемые содержания, масс. %	Элемент	Контролируемые содержания, масс. %
Co	55 – 65	Nb	$1 \cdot 10^{-4} - 2$
Sm	35 – 45	Mo	$2 \cdot 10^{-5} - 5$
Mg	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	La	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
Al	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$
Si	$1 \cdot 10^{-4} - 2$	Eu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
Ti	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	Gd	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
Cr	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	Tb	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4} - 15$	Dy	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1 \cdot 10^{-1} - 4$	Tm	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$
Cu	$5 \cdot 10^{-4} - 4$	Yb	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$
Zr	$1 \cdot 10^{-4} - 3$	Lu	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1.4 – Требования к составу магнитов на основе сплава NdFeB [101]

Элемент	Контролируемые содержания, масс. %	Элемент	Контролируемые содержания, масс. %
Основные элементы			
Nd	20 – 95	B	0,5 – 30
Fe	4,5 – 70		
Примесные элементы			
Mg	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Sc	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Al	$1 \cdot 10^{-5} - 10$	La	$1 \cdot 10^{-4} - 5$
Si	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	Ce	$1 \cdot 10^{-4} - 5$
Ti	$1 \cdot 10^{-3} - 10$	Pr	$1 \cdot 10^{-4} - 10$
V	$5 \cdot 10^{-4} - 10$	Sm	$1 \cdot 10^{-4} - 1$
Cr	$1 \cdot 10^{-4} - 1$	Eu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	Gd	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Co	$1 \cdot 10^{-4} - 10$	Dy	$1 \cdot 10^{-4} - 10$
Ni	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	Tb	$1 \cdot 10^{-4} - 10$
Cu	$1 \cdot 10^{-4} - 10$	Er	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Zn	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Y	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Tm	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Nb	$1 \cdot 10^{-4} - 10$	Yb	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Mo	$1 \cdot 10^{-4} - 10$	Lu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$

При производстве люминофоров уделяют внимание окрашивающим ионам (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn) и PЗЭ, их содержание колеблется в диапазоне  $n \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  масс. % [102-103, 3а, 6а]. В керамических материалах на основе феррограната иттрия, легированного церием, контролируют содержание: Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Cr, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Se, Sn, Cd, Te, Pb в диапазоне  $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$  масс. % (Таблица 1.5) [8а]. В керамике на основе гадолиний-алюминиевого граната, легированного скандием и церием, уделяют внимание содержанию Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu (Таблица 1.6) [6а].

Таблица 1.5 – Требования к составу феррограната иттрия, легированного церием

Элемент	Контролируемые содержания, масс. %	Элемент	Контролируемые содержания, масс. %
Основные элементы			
Y	27 – 30	Fe	17 – 18
Ce	8 – 9	Ga	21 – 22

Окончание Таблицы 1.5

Элемент	Контролируемые содержания, масс. %	Элемент	Контролируемые содержания, масс. %
Примесные элементы			
Mg	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Te	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Al	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$	La	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Si	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Pr	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
P	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Nd	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
Ca	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Sm	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Sc	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	Eu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Cr	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Gd	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	Tb	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	Dy	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Co	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Er	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Zn	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Tm	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Se	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Yb	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Sn	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Lu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Cd	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Pb	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1.6 – Требования к составу гадолиний-алюминиевого граната, легированного скандием и церием

Элемент	Контролируемые содержания, масс. %	Элемент	Контролируемые содержания, масс. %
Основные элементы			
Gd	50 – 56	Sc	3 – 10,5
Ce	0,2 – 3,5	Al	12 – 16
Примесные элементы			
Mg	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	La	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Si	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Pr	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Ti	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	Nd	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
V	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Sm	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Cr	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Eu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	Tb	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Er	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Co	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	Tm	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	Yb	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Y	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	Lu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$

Исходя из приведенной информации становится очевидной необходимость применения комплекса методов определения элементного состава, позволяющего обеспечить анализ в широком концентрационном диапазоне с высокой точностью.

### 1.3 Методы контроля качества РЗМ и материалов на их основе

Контроль примесного состава РЗМ и материалов на их основе является актуальной задачей в аналитической химии, которую необходимо решать на всех стадиях цикла производства материалов: от исходных соединений и промежуточных продуктов до конечного материала. Особенно сложную задачу при анализе матриц, содержащих РЗМ, представляет определение РЗП. В частности, если есть необходимость в определении одного конкретного редкоземельного элемента в смеси других РЗМ [1]. Для решения задачи определения РЗП и НРЗП в матрице, содержащей РЗМ, применяется ряд аналитических методов, представленных в Таблице 1.7 [1, 105-112].

Таблица 1.7 – Методы контроля примесного состава РЗМ и материалов на их основе

Метод	Значения нижних границ определяемых содержаний $C_n$ , масс. %
1. Атомно-эмиссионный анализ с дугой постоянного или переменного тока и искровым разрядом [105-106]	РЗП: $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$ НРЗП: $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$
2. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [107]	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$
3. Нейтронно-активационный и химико-активационный анализ (НАА) [105, 108]	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-5}$
4. Люминесцентный анализ [105, 109]	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-3}$
5. Фотометрический, экстракционно-фотометрический, полярографический анализ [105-106]	НРЗП: $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$



Окончание Таблицы 1.7

Метод	Значения нижних границ определяемых содержаний $C_H$ , масс. %
6. Атомно-абсорбционный анализ [105, 110]	РЗП: $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$ НРЗП: $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-2}$
7. Масс-спектральный анализ с лазерным пробоотбором (ЛА-МС-ИСП) [1]	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-4}$
8. Искровой масс-спектральный анализ (ИМС) [1]	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-4}$
9. Масс-спектральный анализ с тлеющим разрядом (ТЛ-МС) [1]	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-5}$
10. Масс-спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой [111]	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-3}$
11. Атомно-эмиссионный анализ с микроволновой плазмой	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$
12. Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой [107]	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$

В настоящее время, для определения примесного состава РЗМ и соединений на их основе чаще всего используются масс-спектральный и атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой (Рис. 1.3) [1].

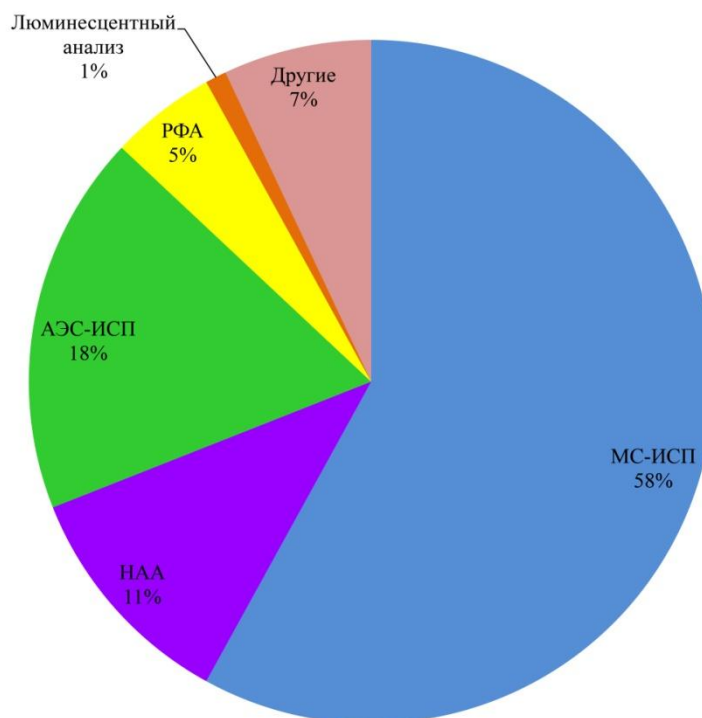


Рисунок 1.3 – Инструментальные методы анализа РЗМ [1]

Методы с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП, АЭС-ИСП) в качестве источника ионизации в настоящее время получили широкое распространение, благодаря возможности проведения многоэлементного анализа, использования одноэлементных и многоэлементных стандартов для построения градуировочной зависимости и приготовления модельных растворов, а также высокой чувствительности и точности результатов анализа [1]. Метод МС-ИСП применяют для определения примесного состава в диапазоне от  $(1 \cdot 10^{-7} - 10)$  масс. %, в то время как метод АЭС-ИСП применяют в зависимости от режима обзора плазмы (аксиальный (осевой), радиальный) как для определения примесных элементов в диапазоне  $(1 \cdot 10^{-5} - 10)$  масс. % (аксиальный режим обзора плазмы), так и для определения легирующих примесей и макрокомпонентов в диапазоне  $(1 \cdot 10^{-4} - 90)$  масс. % и более (радиальный режим обзора плазмы) [1, 6а, 7а]. Нейтронно-активационный анализ (НАА), несмотря на высокую чувствительность, для анализа материалов, содержащих РЗЭ, в настоящее время теряет актуальность. Это связано с рядом ограничений метода, но, главное, с труднодоступностью оборудования [1]. Применение метода НАА в основном встречается в работах, связанных с изучением распределения РЗЭ в геологических исследованиях [113-116]. Одним из главных ограничений методов прямого анализа (ЛА-МС-ИСП, ТЛ-МС, ИМС, РФА) является отсутствие адекватных стандартных образцов для построения градуировочной зависимости и проверки правильности результатов анализа [1]. Метод РФА применяют для анализа образцов, содержащих РЗЭ в концентрации от  $1 \cdot 10^{-3}$  до 100 масс. % – сплавов на основе РЗМ, материалов, содержащих РЗЭ в виде легирующих примесей, керамических материалов на основе РЗМ, редкоземельных концентратов, геологических объектов [117]. Однако, спектральные линии основных РЗЭ мешает определению РЗП и НРЗП [118]. Данная проблема решается комплексом исследований, направленных на выбор аналитических линий, напряжения на рентгеновской трубке и кристалла-анализатора, а также поиску решений для учета спектрального

фона [119-123]. Люминесцентный метод анализа применяют для селективного определения отдельных РЗЭ в комплексах с органическими реагентами, что делает данный метод одним из распространенных в области органической химии и производства люминофоров [124-125]. Однако преимущество селективного определения РЗЭ данным методом является недостатком применительно к многокомпонентной матрице, что ограничивает сферу его применения [1].

Помимо определения элементного состава, контроль качества РЗМ и материалов на их основе включает в себя и другие характеристики [126]. Так, например, в публикациях, посвященных магнитам состава NdFeB и SmCo, отслеживают микроструктуру, фазовый состав и равномерность распределения элементов [127-135]. Фазовый состав и кристаллическую структуру устанавливают методами энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа [127], рентгеновской дифрактометрии [128-133] или трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения [134]. Контроль микроструктуры проводится с помощью сканирующей или просвечивающей электронной микроскопии [127-129, 133, 135]. Распределение элементов определяют путем электронно-зондовой микроскопии [127-128, 135], а также прямых методов анализа [128].

В публикациях, связанных с технологией получения керамических материалов на основе РЗМ или изучением их свойств, уделяют внимание определению фазового состава, размера частиц и распределению основных и легирующих элементов [31-39]. Фазовый состав и кристаллическую структуру контролируют методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа [32-34, 36, 38-39], размер частиц и морфологию керамических порошков определяют методом сканирующей электронной микроскопии [33, 35, 37-39]. В кристаллах сцинтилляторах отслеживают распределение элементов в объеме монокристаллов методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [52] и сканирующей электронной микроскопии [54].

### **1.3.1 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой**

#### **1.3.1.1 Физико-химические основы метода, достоинства и ограничения**

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) является одним из важнейших методов определения низких концентраций элементов в различных матрицах благодаря высокой чувствительности и точности результатов [1, 136-141, 6а]. Сегодня метод МС-ИСП активно применяют в различных областях науки, таких как геохимия, экология и аналитическая химия, а также пищевой, химической, полупроводниковой, атомной промышленности, судебной экспертизе, археологии и др. [111].

Метод МС-ИСП анализа основан на процессе атомизации и ионизации элементов, поступающих в индуктивно связанную плазму, с их последующим детектированием по отношению массы иона к его заряду ( $m/z$ ) и измерением интенсивности сигнала –  $I$  (имп/с). Метод МС-ИСП обеспечивает возможность определения низких концентраций аналитов, до  $(1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3})$  масс. %. Образцы, как правило, переводят в растворы, которые затем подаются в ИСП в виде аэрозоля, образующегося после прохождения через распылительную камеру или десольватор [111], что позволяет решить проблему, связанную с гомогенностью анализируемого образца. Кроме того, использование растворов обеспечивает высокую прецизионность результатов измерений, а также дает возможность применять одноэлементные и многоэлементные стандартные растворы для построения градуировочной зависимости и проверки правильности результатов анализа [137]. Помимо распыления раствора для введения образца в плазму могут использоваться и другие системы ввода, например, лазерный пробоотбор или электротермическое испарение, что позволяет проводить прямой анализ твердых материалов, суспензий и т.д. (Рис. 1.4) [111].

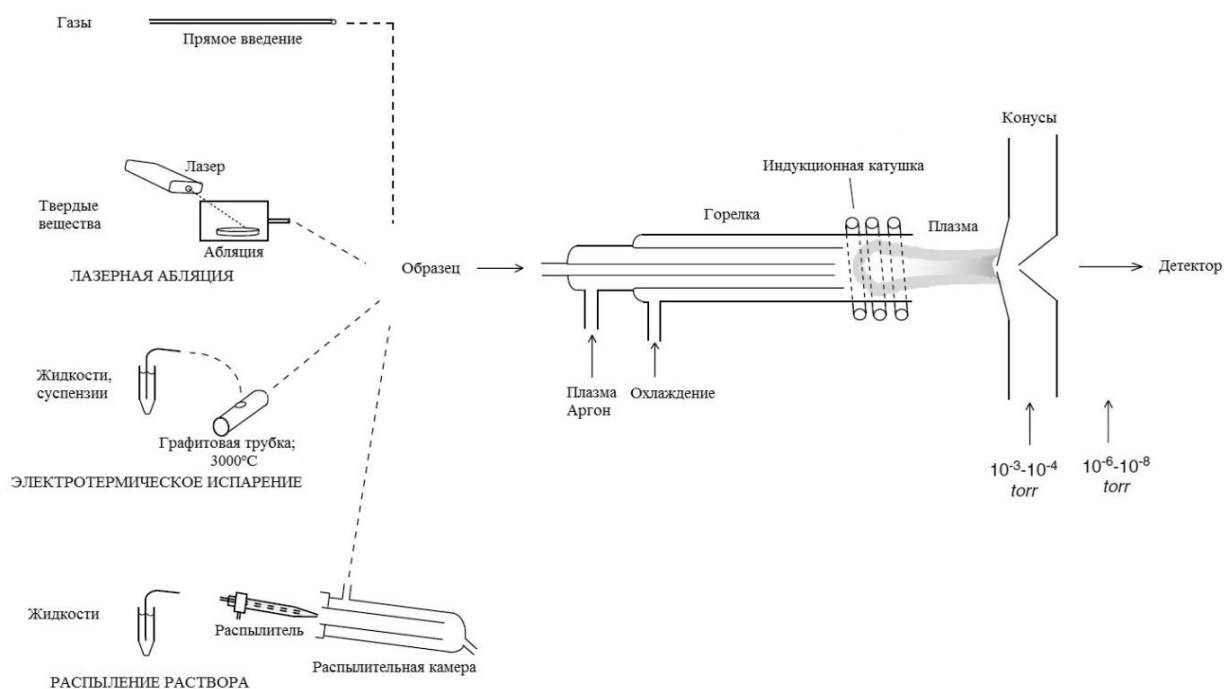


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение системы ввода пробы в методе МС-ИСП [111].

Несмотря на разнообразие приборного обеспечения и неоспоримые преимущества, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой имеет ряд ограничений [1]. В целом, в методе МС-ИСП помехи можно разделить на две большие группы, а именно: спектральные и неспектральные. Неспектральные помехи включают в себя матричный эффект, эффект пространственного заряда и физические эффекты. Спектральные помехи заключаются в наложении сигнала от ионов различной природы на интенсивность сигнала определяемых аналитов [140].

Матричный эффект проявляется в снижении или повышении сигналов ионов аналитов в присутствии матричного элемента по сравнению с сигналом тех же ионов в отсутствии матрицы [140]. Степень снижения интенсивности сигнала зависит от а.е.м. матричного и определяемого элемента, рабочих параметров спектрометра, а также от концентрации анализируемого раствора [138, 142-143]. Матричный эффект сложно объяснить с помощью какого-либо одного механизма, так как одновременно

происходит множество параллельных процессов [140]. Так, например, выделяют: столкновение ионов аналитов с матричными ионами в области сверхзвукового разлета, эффект пространственного заряда в ионно-оптической системе, что приводит к расфокусировке ионного пучка с последующей потерей чувствительности [140, 144-146]. Для коррекции матричного эффекта в растворы принято вводить внутренний стандарт. Кроме того, используют такие приемы как: разбавление анализируемого раствора, в том числе аргоном, отделение матричных или определяемых элементов, выбор условий анализа, построение градуировочной зависимости с использованием модельных растворов, имитирующих состав анализируемых материалов [142].

Эффект пространственного заряда – это дисбаланс чистого заряда, вызванный избытком положительных ионов в ионном пучке, выходящем из ИСП [140]. Взаимное отталкивание избыточных ионов рассеивает ионный пучок радиально, что приводит к расфокусировке ионного потока и общей потере эффективности пропускания ионов с последующим снижением чувствительности [147]. Объемный заряд приводит к потере преимущественно легких ионов, которые отталкиваются от ионного пучка легче, чем тяжелые. Это одна из причин того, что чувствительность МС-ИСП ниже для более легких ионов, чем для более тяжелых [140]. Так, например, высокая концентрация  $U$  подавляет аналитический сигнал для  $Li$ , тогда как высокие концентрации  $Li$  мало влияют на интенсивность сигнала  $U$  [140]. Эффект пространственного заряда зависит от геометрии ионного пучка и может варьироваться в зависимости от конкретного оборудования и рабочих параметров спектрометра. Поэтому для снижения данного эффекта рекомендуется проводить выбор условий анализа для каждой конкретной матрицы, а именно: скорости расхода газа в распылителе, расстояния между горелкой и пробоотборным конусом (глубины плазмотбора), а также параметров ионной оптики [140]. Для снижения эффекта пространственного

заряда также используют трехапертурный газодинамический вакуумный интерфейс и дополнительный источник электронов внутри скиммера [147].

Физические эффекты подразумевают различные загрязнения, которые могут повлиять на уровень сигнала и правильность результатов анализа [1]. Основным источником загрязнения проб являются используемые реактивы, вода, лабораторная посуда и воздух лабораторного помещения. Поэтому для растворения проб и приготовления градуировочных растворов рекомендуют использовать одноразовую полипропиленовую посуду, химически чистые кислоты с минимальным содержанием примесей, а также обязательно измерять холостую пробу при проведении анализа [1]. Другим источником физических эффектов является загрязнение системы ввода масс-спектрометра [144]. Так, например, при распылении образцов, содержащих высокую концентрацию матричного элемента, происходит накопление солей на пробоотборных конусах, что может привести к потере чувствительности за счет уменьшения потока ионов в масс-спектрометр. Загрязнение распылителя, системы ввода пробы и горелки приводит к дрейфу аналитического сигнала. Степень загрязнения увеличивается со временем, поэтому рекомендуют своевременно очищать конуса, горелку и систему ввода пробы с распылителем [140].

Еще один аспект, который всегда необходимо учитывать – это эффект памяти. Эффект памяти в МС-ИСП определяется как постоянство сигнала определенного элемента после завершения анализа конкретного образца [140]. Обычно это связано с задержкой определенных элементов в системе ввода пробы, на пробоотборных конусах или оптических линзах. «Липкую» природу проявляют такие элементы, как Li, B, Zr, Nb, Mo, Sn, Cd, Hf, Hg, Au, W, Ta, Pb, Th и U [148]. Эффект памяти ослабевает, если проводить регулярную очистку системы ввода и пробоотборных конусов. Также рекомендуют делать промывку 5 % раствором  $\text{HNO}_3$  между измерениями разных образцов [140].

Самыми объемными и многообразными в МС-ИСП анализе являются спектральные помехи [142]. Их принято разделять на несколько классов. Первый класс – это изобарные спектральные наложения. Они возникают вследствие влияния сигнала изотопов двух или более элементов друг на друга ( $^{170}\text{Er}^+$  и  $^{170}\text{Yb}^+$ ). Как результат, интенсивность сигнала определяемого аналита складывается из сигналов нескольких изотопов разных элементов и не может быть правильно интерпретирована без применения математической коррекции [140]. Вторым классом – это двухзарядные ионы, которые завышают интенсивность сигнала для аналитов с массой равной  $\frac{1}{2}$  от массы мешающего изотопа ( $^{146}\text{Nd}^{++}$  и  $^{73}\text{Ge}^+$ ). В основном двухзарядные ионы склонны образовывать щелочноземельные элементы (кроме Be), Ba и РЗЭ [40]. Также в плазме образуются двухзарядные аргиды –  $\text{MgAr}^{++}$ ,  $\text{CaAr}^{++}$ ,  $\text{SrAr}^{++}$  и  $\text{BaAr}^{++}$ . Кроме того, элементы, имеющие высокое сродство к кислороду и низкую вторую энергию ионизации, склонны образовывать двухзарядные оксиды и гидроксиды, например,  $\text{ThO}^{++}$  и  $\text{ThOH}^{++}$  [140, 149]. Самым большим классом среди спектральных наложений являются помехи от полиатомных ионов ( $^n\text{Э}^1\text{H}^+$ ,  $^n\text{Э}^{12/13}\text{C}^+$ ,  $^n\text{Э}^{14/15}\text{N}^+$ ,  $^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$ ,  $^n\text{Э}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^n\text{Э}^{40}\text{Ar}^+$ ) [140]. Их в свою очередь можно разделить на две группы. Первую группу составляют полиатомные ионы, образованные от аргона и элементов растворителя ( $^1\text{H}$ ,  $^{12/13}\text{C}$ ,  $^{14/15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  и др.), которые значительно влияют на пределы определения (ПО) таких элементов, как K, Ca, Fe, As, Se и др. (таблица 1.8) [136, 140, 150].

Таблица 1.8 – Спектральные помехи от аргона и элементов растворителя

Изотоп	Спектральные помехи	Изотоп	Спектральные помехи
$^{28}\text{Si}^+$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$ , $^{12}\text{C}^1\text{H}_2^{14}\text{N}^+$	$^{51}\text{V}^+$	$^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$
$^{30}\text{Si}^+$	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}^+$ , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ , $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$



Окончание Таблицы 1.8

Изотоп	Спектральные помехи	Изотоп	Спектральные помехи
$^{31}\text{P}^+$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ , $^{15}\text{N}_2^1\text{H}^+$	$^{53}\text{Cr}^+$	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+$ , $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$	$^{54}\text{Fe}^+$	$^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	$^{55}\text{Mn}^+$	$^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$
$^{41}\text{K}^+$	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$	$^{57}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
$^{42}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2^+$ , $^{14}\text{N}_3^+$	$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$	$^{76}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
$^{46}\text{Ti}^+$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$	$^{77}\text{Se}$	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$
$^{47}\text{Ti}^+$	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ , $^{32}\text{S}^{15}\text{N}^+$	$^{78}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
$^{48}\text{Ti}^+$	$^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{80}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
$^{49}\text{Ti}^+$	$^{36}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ , $^{37}\text{Cl}^{12}\text{C}^+$		

Вторая группа – это полиатомные ионы, образованные от матричного элемента. В этом случае образующиеся ионы индивидуальны, их интенсивность и многообразие зависят от массы матричного элемента и количества его стабильных изотопов [136, 140, 151]. Последним классом являются помехи от близко расположенных элементов, так называемые «хвостовые» помехи [140]. Если малоинтенсивный сигнал, например, от  $^{234}\text{U}^+$ , находится рядом с высокоинтенсивным, таким как  $^{235}\text{U}^+$ , интенсивность сигнала  $^{234}\text{U}^+$  будет увеличиваться за счет ионов  $^{235}\text{U}^+$ , которые рассеиваются молекулами остаточного газа в вакууме. Величина данного типа помех зависит от разрешения масс-анализатора [140].

Для снижения спектральных помех используют такие подходы как: предварительный выбор изотопов определяемых элементов, хемометрическую коррекцию, охлаждение системы ввода образца, определение аналита по сигналу его двухзарядного иона, реакционно-столкновительную ячейку, увеличение разрешающей способности

спектрометра, выбор условий анализа, а также предварительное отделение и концентрирование определяемых элементов от матрицы [136, 140, 142].

### 1.3.1.2 Применение метода МС-ИСП для анализа РЗМ и материалов на их основе

Первыми исследованиями, связанными с анализом РЗМ и соединений на их основе методом МС-ИСП, были работы, посвященные анализу высокочистых оксидов РЗЭ (99,99 – 99,9999 масс. %) [152-165]. Ряд публикаций вышел в конце 90-х, начале 2000-х годов [152-165] и включает в себя определение редкоземельных примесей в высокочистых оксидах иттрия [162], лантана [158, 164], празеодима [156, 162], неодима [159, 162, 163], европия [155, 165], самария [153, 161], гадолиния [154, 160], диспрозия [162] и эрбия [162]. Задача определения РЗЭ в матрице РЗМ является актуальной, вследствие наличия спектральных помех от основного элемента в виде полиатомных ионов, которые увеличивают интенсивность сигнала индивидуальных РЗЭ. Так, например, полиатомные ионы от  $^{151/153}\text{Eu}$  влияют на кажущуюся концентрацию при определении  $^{169}\text{Tm}$  ( $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$ ); полиатомные ионы от  $^{144/147-150/152/154}\text{Sm}$  –  $^{151/153}\text{Eu}$  ( $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$  /  $^{151}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{165}\text{Ho}$  ( $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ ),  $^{169}\text{Tm}$  ( $^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ ),  $^{166-168/170}\text{Er}$  ( $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$  /  $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$  /  $^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$  /  $^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ ); полиатомные ионы от  $^{152/154-158/160}\text{Gd}$  –  $^{159}\text{Tb}$  ( $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ ),  $^{169}\text{Tm}$  ( $^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ ),  $^{171-174}\text{Yb}$  ( $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{1154}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$  /  $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$  /  $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$  /  $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ ) и  $^{175}\text{Lu}$  ( $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ ). Для решения данной проблемы использованы подходы: выбор изотопов без влияния полиатомных ионов матричного элемента на интенсивность сигнала целевых аналитов [153-154, 165], отделение матричного элемента или определяемых РЗЭ с помощью ионной хроматографии [153-161 5a], выбор рабочих параметров спектрометра для снижения уровня образования полиатомных ионов [162], математическая коррекция и определение аналита по сигналу его

двухзарядного иона [155]. Перечисленные приёмы позволяют снизить пределы определения целевых аналитов до 0,0007 – 0,05 мкг/л [152-165]. В методе МС-ИСП, помимо решения проблемы наличия мешающего сигнала от полиатомных ионов, образующихся от матричного элемента и элементов окружающей среды, исследуют подходы для снижения матричного эффекта. Наиболее часто для этой цели используют разбавление пробы растворителем [152-165]. Данный приём применяют, как в случае введения в пробу внутреннего стандарта, так и без него. Отличие заключается лишь в степени разбавления. Так, например, для анализа образцов без использования внутреннего стандарта, разбавление проводят до концентрации матрицы – 100 – 200 мг/л, а в случае введения внутреннего стандарта до – 500 – 1000 мг/л [153-165]. В качестве внутреннего стандарта при определении РЗП применяют: Ga, Cd, Rh, Cs, In, Re, Tl и Bi [153-155, 157, 162, 165]. Результаты исследований показали, что наиболее эффективными внутренними стандартами при анализе оксидов РЗМ являются:  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$  и  $^{185}\text{Re}$  в концентрации 10 – 20 мкг/мл на 500 – 1000 мг/л матричного элемента в зависимости от исследуемого материала [153-155, 157, 162, 165].

После 2007 года анализ материалов на основе РЗМ не потерял актуальности [166-180], в том числе для определения примесей в высокочистых веществах [166-167, 174]. В отличие от ранее опубликованных работ [152-165] в последующих публикациях авторы акцентируют внимание на определении не только РЗП, но и других аналитов. Так, например, помимо РЗЭ в высокочистых оксидах РЗМ определяют: Al, Ca, Mg, K, Si, Fe, Zn, Ti, Zr, Nb, Ta, Pb, W, Th и U [166]; Zr, Nb, Mo, Te, Hf, Ta и W [167]; Ag, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb Rb, Sn, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V и Zn [174]. Наряду с исследованиями по анализу высокочистых соединений на основе РЗМ, опубликованы работы, связанные с анализом функциональных материалов на основе РЗМ [168, 171-172, 173, 175, 177-179, 180, 181]. В качестве анализируемых матриц в данных публикациях выступают: алюминат гадолиния ( $\text{GdAlO}_3$ ) – определение La,

Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho и Tm [168]; титанат диспрозия ( $Dy_2TiO_5$ ) – определение Al, As, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Os, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Os, Pd, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Ti, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr [171-172]; керамика на основе  $LaSrFeCo$  ( $La_{1-x}Sr_xFe_{0,025}Co_{0,975}O_3$ , где  $x = 0 - 0,5$ ) – определение Mn, Ni, Cu, Mg, Al, Ba [173]; фторид бария, легированный иттрием ( $BaF_2:Y$ ) – определение Mg, Zn, Y, Pb; элементоорганические соединения на основе РЗМ (контрастные вещества на основе гадолиния [177-178], хелатные комплексы на основе церия [179]) – определение Y, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Er и Pb [177], определение Sc, Y, Ce, Pr, Eu, Ho, Tm, Tb и Dy [178], определение всех РЗЭ [179]; фосфатные стекла, легированные неодимом ( $(58-62)P_2O_5-(8-12)Al_2O_3-(12-16)K_2O-(8-12)BaO-(1-2)P_3M_2O_3$ ) – определение Fe, Co, Ni, V, Cr, Pr, La, Sm, Ce и Dy [180]; магниты на основе сплава NdFeB – определение Ag, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Er, Fe, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sn, Sr, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb и Zn [181].

В вышедших публикациях [166-180] продолжилась тенденция к исследованию возможностей по устранению спектральных и неспектральных помех в методе МС-ИСП. Для решения проблемы влияния полиатомных ионов на интенсивность сигнала целевых аналитов применяют подходы: выбор изотопов определяемых элементов [166], выделение и концентрирование целевых аналитов [167, 171, 181], применение реакционно-столкновительной ячейки [169, 170, 179, 180], математическая коррекция [168, 177], использование спектрометров высокого разрешения [174, 177].

Способ устранения спектральных помех посредством выделения и концентрирования определяемых элементов исторически является одним из самых распространенных [5a]. В настоящее время данный подход активно применяют на практике. Для отделения определяемых аналитов из редкоземельной матрицы используют: экстракцию [166, 171, 177, 179, 180],

сорбцию [181], разделение лантаноидов непосредственно перед введением образца в индуктивно связанную плазму с применением микрофлюидной технологии [182].

Одним из решений для устранения полиатомных ионов, образованных от матричных элементов и элементов растворителя, является применение реакционно-столкновительной ячейки [169, 170, 179, 180]. В качестве столкновительного газа в ячейке применяют гелий (He) [169, 176]. Проведенные исследования показывают, что использование He позволяет снизить кажущуюся концентрацию от полиатомных ионов на один и более порядков [169]. Однако следует учесть, что при переходе из стандартного режима в режим работы столкновительной ячейки, чувствительность снижается в 10 – 40 раз в зависимости от определяемого элемента и скорости расхода He [169]. Также стоит отметить, что в случае мешающего влияния гидрид-ионов ( ${}^n\text{M}^1\text{H}^+$ ), применение гелия не приводит к заметному снижению кажущейся концентрации, это связано с тем, что ионы  ${}^n\text{M}^1\text{H}^+$  практически не различаются по физическим размерам от однозарядных ионов определяемых элементов [169]. В ячейке помимо He для преодоления влияния полиатомных ионов применяют газы с высокой реакционной способностью. Так, например, используют: смесь гелия с кислородом [180], кислород [170, 179], аммиак [170]. В случае применения кислорода, концентрацию элемента определяют по сигналу иона  ${}^n\text{M}^{16}\text{O}^+$  [179], а в случае аммиака –  ${}^n\text{M}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ , что позволяет избежать пересечения массы определяемого аналита с массой полиатомного иона матричного элемента [179]. При одновременном применении нескольких газов в реакционно-столкновительной ячейке важной задачей является регулирование расхода каждого из используемых газов. Например, при использовании кислорода с гелием, расход для He устанавливают на 4,8 мл/мин, а  $\text{O}_2$  – на 0,3 мл/мин [180].

Подходы к математической коррекции различаются в зависимости от цели исследования. Одним из способов учета кажущейся концентрации от ионов  ${}^n\text{M}^{16}\text{O}^+$  является использование поправочных коэффициентов,

рассчитанных с учетом значения среднего выхода оксидных ионов (FY): для  $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+ - (0,50 \pm 0,06)\%$ , для  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+ - (0,55 \pm 0,04)\%$ , для  $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ - (1,16 \pm 0,07)\%$ , для  $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ - (1,12 \pm 0,10)\%$ , для  $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^+ - (0,72 \pm 0,08)\%$ , для  $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+ - (0,75 \pm 0,06)\%$ , для  $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+ - (0,22 \pm 0,04)\%$  [168].

Альтернативным вариантом для учета влияния кажущейся концентрации от оксидных полиатомных ионов является введение поправочного коэффициента, рассчитанного с использованием метода добавок [177].

Для решения проблемы наличия матричного эффекта применяют такие подходы, как разбавление исходных растворов до концентрации 100 – 250 мг/л основных элементов [166, 168, 174, 180, 181], введение внутреннего стандарта ( $^{115}\text{In}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ) [168, 173, 175, 178], выбор условий анализа [172, 173, 175, 176, 178]. Выбор условий анализа является одним из приемов, используемым для увеличения интенсивности сигнала определяемых элементов и снижения влияния матричного эффекта [138]. В качестве условий анализа рассматривают влияние таких параметров как, мощность высокочастотного генератора, скорость распылительного потока аргона, скорость введения образца в плазму [172, 173, 175, 176, 178]. Мощность высокочастотного генератора (ВЧ генератор) при анализе материалов на основе РЗМ лежит в диапазоне 1100 – 1450 Вт, в зависимости от исследуемой матрицы и определяемых аналитов [166-180]. Так, например, при анализе Rr наиболее точные и стабильные результаты для определения Ga обеспечивает мощность 1300 Вт, для Se – 1200 Вт, для As – 1400 Вт, для Rb и Sr – 1300 Вт [176]. Объемная скорость распылительного потока влияет на интенсивность сигнала, однако повышение скорости распыления образца ограничено ростом уровня двухзарядных ионов, вследствие этого скорость распылительного потока для анализа материалов на основе РЗМ находится в диапазоне от 0,75 до 1,05 л/мин [172, 173, 175, 176, 178]. Причем, большая скорость распылительного потока применяется при меньшей мощности ВЧ генератора, например, при скорости распыления образца 1,05 л/мин используют мощность 1100 Вт [178], а при скорости распылительного потока 0,8 л/мин – 1450 Вт

[175]. Скорость ввода образца в плазму в МС-ИСП практически не влияет на интенсивность сигнала определяемых аналитов, поэтому в большинстве случаев применяют стандартные значения – 30 – 50 об/мин в зависимости от оборудования [172, 173, 175, 176, 178].

Появление интереса к анализу функциональных материалов сложного состава, в том числе на основе РЗМ, методом МС-ИСП стало предпосылкой к постановке задачи пробоподготовки таких материалов. Исходя из этого, ряд опубликованных работ содержит в себе не только разработку методик анализа материалов методом МС-ИСП, но также способ их разложения. Так, например, для растворения  $GdAlO_3$  используют автоклавное разложение с микроволновым нагревом, где в качестве системы кислот для растворения выступает смесь, содержащая 3 мл  $H_2SO_4$ , 3 мл  $H_3PO_4$  и 4 мл  $H_2O$ , а в качестве температурно-временной программы – время разложения – 90 минут, температура разложения – 250 °С [168]. Для перевода в раствор  $Dy_2TiO_5$  предложены 2 комбинации кислот, позволяющие полностью перевести пробу в раствор: первая – смесь  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HF$  и  $HCl$  в соотношении 2:1:1:1; вторая –  $H_2SO_4$  и  $HCl$  в соотношении 3:2, растворение проводится в автоклавах с резистентным нагревом [171]. Для перевода в раствор образцов керамики на основе  $La_{1-x}Sr_xFe_{0,025}Co_{0,975}O_3$ , в качестве реакционной среды предложен раствор, содержащий 5 мл 30 %  $HCl$  и 5 мл деионизированной воды [173]. Растворение образцов  $BaF_2:Y$  также проводят с применением автоклавного разложения, в качестве кислотной смеси предложена система, содержащая 10 мл  $HF$  и 2 мл  $HClO_4$  [175].

Таким образом, можно отметить, что публикации о применении метода МС-ИСП для анализа веществ и материалов на основе РЗМ относятся к 1995 – 2007 годам [152-165]. В основном, в данных работах [153-165] рассматривают аналитические возможности метода МС-ИСП применительно к высокочистым оксидам РЗМ (99,99 – 99,9999 масс. %), где в качестве целевых аналитов выступают РЗП. Для преодоления спектральных помех от полиатомных ионов, образованных от матрицы РЗМ, опубликованные

решения включают хроматографическое разделение аналитов с помощью элюентов различного состава [153-165], что усложняет процедуру пробоподготовки анализируемых образцов и повышает время анализа. Есть ряд работ [166-180], в которых рассматривают иные подходы (хеометрические, инструментальные и др.), для преодоления спектральных помех в методе МС-ИСП. Однако в них отсутствует, например, обоснование выбора условий анализа и скорости расхода реакционно-столкновительных газов в ячейке, что оставляет нерешенными задачи исследования влияния данных параметров на пределы определения целевых аналитов и кажущуюся концентрацию от полиатомных и двухзарядных ионов. Публикаций по МС-ИСП анализу функциональных материалов мало – эпизодически упоминаются такие материалы как  $GdAlO_3$ ;  $Dy_2TiO_5$ ; керамика на основе  $La_{1-x}Sr_xFe_{0,025}Co_{0,975}O_3$ ;  $BaF_2:Y$ ; элементоорганические соединения на основе Gd и Ce (хелатные комплексы на основе церия, контрастные вещества на основе гадолиния); фосфатные стекла на основе  $(58-62)P_2O_5-(8-12)Al_2O_3-(12-16)K_2O-(8-12)BaO-(1-2)P_3M_2O_3$  и сплав на основе NdFeB (с отделением матрицы). Учитывая расширение номенклатуры ФМ-РЗМ, изменение и усложнение их состава, высокие требования к методам аналитического контроля, как исходных веществ, так и конечных продуктов, исследования МС-ИСП метода для этих объектов остаются актуальными.

### **1.3.2 Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой**

#### **1.3.2.1 Физические-химические основы метода, достоинства и ограничения**

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой – это многоэлементный метод анализа, позволяющий одновременно определять более 70 элементов, в том числе, таких как S, Br и I [183]. 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 неспектральных помех [183]. 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. Проба чаще всего подается в ИСП в виде раствора, хотя, как и в методе МС-ИСП, возможно использовать другие системы ввода проб: лазерный пробоотбор, электротермическое испарение. После отбора, проба преобразуется в аэрозоль и транспортируется в аргоновую индуктивно связанную плазму. В плазме образец подвергается десольватации, испарению, атомизации и ионизации. При этом атомы поглощают энергию, в результате чего электроны переходят с одного энергетического уровня на другой. Когда электроны переходят обратно в основное состояние, излучается свет с определенной длиной волны, специфической для каждого элемента [1].

В современных атомно-эмиссионных спектрометрах существует два режима наблюдения излучения: радиальный и аксиальный (осевой). При радиальном режиме обзора плазмы излучение отбирается под углом  $90^\circ$  к центральному каналу плазмы, что обеспечивает минимальное наличие спектральных помех и максимальный диапазон линейности градуировочных графиков. При аксиальном режиме обзора плазмы отбор излучения ведется вдоль оси разряда, что обеспечивает более низкие пределы обнаружения элементов, чем при радиальном способе, однако увеличивается уровень спектральных помех за счет большего влияния эмитируемого излучения легкоионизируемых элементов на аналитический сигнал, а также уменьшается динамический линейный диапазон определяемых концентраций за счет эффекта самопоглощения спектральных линий в холодных участках плазмы [184].

Как было сказано ранее, матричный эффект в методе АЭС-ИСП выражен слабее, чем в МС-ИСП [183]. Для минимизации матричного эффекта существует несколько подходов: разбавление анализируемых растворов, в том числе аргоном, использование растворов, имитирующих состав анализируемой пробы, при построении градуировочной зависимости, введение внутреннего стандарта, применение метода добавок, проведение предварительного отделения целевых элементов от матрицы, выбор условий анализа, использование альтернативных систем для ввода пробы (гидридная генерация) [1].

К ограничениям данного метода анализа относят наличие спектральных помех различного типа. ИСП обеспечивает эффективное возбуждение и, как следствие, для многих линий высокое значение отношения сигнала к фону. Однако в ИСП атомизации и ионизации подвергаются все атомы, инжесктированные в разряд. В результате выбор спектральных линий, свободных от помех различного типа, становится сложной задачей – фактически не существует аналитических линий полностью свободных от каких-либо спектральных помех [183].

В АЭС-ИСП спектральные помехи разделяют на две большие подгруппы: широкодиапазонные и узкодиапазонные [185]. Широкодиапазонные помехи включают в себя влияние на сигнал аналита тормозного и рекомбинационного излучения, рассеянного света в спектрометре, молекулярных полос и изменение контура спектральных линий. Узкодиапазонные помехи, в свою очередь, объединяют частичное или полное перекрывание аналитических линий определяемых элементов сигналом других элементов [185].

Сигнал тормозного и рекомбинационного излучения является фоновым. Он образуется за счет присутствия в плазме свободных электронов, которые, пролетая мимо ионов, ускоряют или тормозят свободно-свободные переходы электронов, что приводит к излучению дополнительной энергии в виде кванта света [185]. Интенсивность данного

сигнала возрастает с увеличением в анализируемой пробе концентрации элементов, имеющих низкий первый потенциал ионизации, поэтому данный тип помех наиболее выражен, если легкоионизируемые элементы выступают в качестве матричных. Частично данный эффект можно компенсировать, увеличив выходную мощность плазмы [185-186].

Фоновый сигнал от рассеянного света возникает вследствие несовершенства оптической системы, отражение света происходит в процессе прохода излучения через внутреннюю щель и систему линз [183, 185]. Степень влияния данного эффекта зависит, в том числе, от анализируемого образца. Особенно сильно он проявляется, если в анализируемой пробе в высоких концентрациях содержатся Mg, Ca или другие элементы, имеющие высокоинтенсивные линии [183, 185].

Молекулярные полосы в АЭС-ИСП чаще всего проявляются как участок непрерывного спектра [185]. Они возникают в результате изменения электронного, колебательного и вращательного перехода энергии при нагревании молекул. Наиболее ярко выраженными молекулярными линиями являются радикалы: •ОН (281,0 – 294,5 и 306,0 – 324,5 нм), •С<sub>2</sub> (593 – 620, 527 – 547 и 467 – 471 нм), •NH (302,2 – 380,4 нм) и •NO (302,2 – 380,4 нм) [180]. При анализе образцов на основе деионизированной воды в спектре также появляются линии от радикалов •С, •Н, •СО, •СО<sub>2</sub> и •N<sub>2</sub>, которые охватывают линейный диапазон от 190 до 250 нм [183].

Уширение контура спектральных линий происходит в результате эффекта Доплера, Лоренца и резонансного эффекта [185]. Доплеровское уширение происходит за счет движения атомов в разных направлениях с разной скоростью, что приводит к регистрации излучения отдельных атомов на разной частоте. Эффект Лоренца или ударное расширение возникает в результате столкновения ионов и электронов с возбужденными атомами, что вызывает деформацию и смещение электронных орбиталей у атомов. В результате этого изменяется количество энергии, необходимой для возбуждения атомов, что приводит к изменению контура спектральных линий.

Резонансный эффект происходит за счет передачи энергии от излучающего атома к возбуждающемуся, что сокращает время перехода электрона на основной уровень у излучающего атома и как следствие происходит уширение получаемого спектра и подавление эмиссии в центре контура линии. Данный эффект также называют самообращением спектральных линий [185, 187].

Частичное или полное наложение одних аналитических линий на линии других элементов наиболее сильно влияет на пределы определения аналитов. В этом случае наиболее ярко выражено влияние матричных элементов на следовые количества примесных элементов. Степень влияния матричных элементов на сигнал аналитов зависит как от основного, так и от определяемого элемента, и оценивается отдельно для каждой конкретной анализируемой пробы. Для учета данного вида спектральных помех необходимо тщательно выбирать аналитические линии и проводить математическую коррекцию аналитического сигнала [1, 185]. Однако помимо основных элементов пробы, вклад в этот вид спектральных помех вносят примеси растворителя, загрязнение интерфейса прибора, элементы окружающей среды, а также «эффект памяти» [185]. Влияние примесей растворителя и окружающей среды являются относительно постоянными и учитываются при анализе холостого раствора пробы. Также, для устранения влияния растворителя рекомендуют готовить градуировочные растворы с добавлением тех же кислот, которые использовались для пробоподготовки анализируемого образца, так как повышение концентрации кислоты в анализируемом растворе приводит к подавлению аналитического сигнала, степень подавления зависит от природы кислоты и пропорциональна ее концентрации ( $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ ) [183]. Для устранения влияния загрязнения интерфейса прибора и избавления от «эффекта памяти» рекомендуют перед анализом менять капилляры в системе ввода пробы, а также промывать их 5 % раствором  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$  [186].

### 1.3.2.2 Применение метода АЭС-ИСП для анализа РЗМ и материалов на их основе

Первые работы по определению примесей методом АЭС-ИСП в РЗМ и соединениях на их основе появились в 90-х годах двадцатого века. В период с 1992 по 2008 вышла серия публикаций Института общей и неорганической химии Болгарской академии наук по исследованию спектральных помех различного типа от матрицы на основе РЗМ и выбору аналитических линий для прямого определения РЗП в чистых материалах на основе РЗМ методом АЭС-ИСП [188-194]. Работы содержат в себе спектральный атлас аналитических линий РЗЭ, где отмечены аналитические линии, определяемых элементов, на интенсивность которых влияет матричный элемент [188-194]. Для устранения влияния матрицы на пределы определения РЗП в публикациях предложены способы отделения и концентрирования аналитов с помощью хроматографического разделения и экстракции элюентами различной природы [188-194, 5a]. Кроме того, в исследованиях приведены пределы обнаружения и определения для РЗП, которые были получены после отделения аналитов от матрицы [188-194]. Например, в случае анализа La с предварительным разделением РЗП, пределы определения лежат в диапазоне  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  масс. % [188]; в случае Ce и Nd – от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  масс. %; Pr и Sm –  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  масс. % [189]; Eu –  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  масс. % [190]; Lu –  $1 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-4}$  масс. % [191]; Gd и Er –  $7 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-4}$  масс. % [192]; Yb –  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  масс. % [193]; Ho и Tm –  $1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$  масс. % [194]. Цикл вышедших статей дополнил информацию о спектральных помехах от редкоземельных металлов [188-194]. Однако, так как большая часть работ была выполнена на оборудовании с более низким разрешением, чем у современных спектрометров, и с применением предварительной пробоподготовки анализируемых образцов в виде отделения и концентрирования определяемых элементов, полученные данные не являются актуальными на сегодняшний день [188-194, 5a].

В период с 2010 года по настоящее время опубликованы исследования с применением более современных АЭС-ИСП спектрометров, имеющих высокое разрешение и чувствительность, что позволило снизить пределы обнаружения и определения для примесных элементов при анализе РЗМ и материалов на их основе, а также проводить определение целевых аналитов без пробоподготовки в виде предварительного выделения и концентрирования [166, 178-179, 195-208]. В публикациях рассматривают анализ как высокочистых соединений на основе РЗМ, так и функциональных материалов на их основе, где в качестве целевых аналитов выступает более широкий перечень элементов (Таблица 1.9).

Таблица 1.9 – Обзор опубликованной информации по анализу ФМ-РЗМ методом АЭС-ИСП

Материал	Целевые аналиты	Ссылка на литературу
Sc и Y	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Ta, Ti, V, W, Zn, Zr, Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Ho, Tm, Yb и Lu	[166]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , керамика на основе Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Nd:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Li:MgAl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Al( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> и MgAl <sub>2</sub> ( <i>i</i> -PrO) <sub>8</sub>	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ca, Cd, Mg, Sr и Zn	[195]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Nd	Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, V и Zn	[196]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al, Bi, Cr, Fe, Si, As, Be, Co, Cu, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, V, W, Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc и Yb	[197]
CeO <sub>2</sub>	La, Ca, Na, K	[205]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm, Yb, Lu	[205]
NdFeB	Al, B, Ca, Co, Cu, Dy, Fe, Ga, Gd, Ho, La, Mn, Na, Nd, Ni, Pr, S, Si, Tb, Zn, Zr	[205]

## Окончание Таблицы 1.9

Материал	Целевые аналиты	Ссылка на литературу
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Th и U	[206]
Оксиды, гидроксиды и соли Y, La и Eu	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, Zr	[207]
Стекла на основе систем Ga–Ge–As–Se, легированные редкоземельными элементами	As, Se, Ga, Ge и Pr	[208]

В работах [166, 178-179, 195-208] для снижения ПО целевых аналитов применяют следующие подходы: выбор аналитических линий определяемых элементов [166, 178-179, 195-208], математическая коррекция [166], введение внутреннего стандарта [195, 208], применение растворов с матричным составом близким к анализируемому для построения градуировочной зависимости [195, 196, 205], выделение и концентрирование определяемых аналитов [195, 197], использование спектрометров с высоким разрешением [205], выбор условий анализа [206, 207].

Математическую коррекцию применяют для учета спектрального влияния матричного элемента на интенсивность сигнала аналитической линии определяемого аналита [166, 204]. Например, в работе [166] предложено использовать данный подход для определения Ce, Nd, Dy, Er и Tb в Sc, Pr, Sm и Y. Для расчета поправочного коэффициента предложена формула:  $K = C_{ap}/C_{m.e.}$ , где  $C_{ap}$  – кажущаяся концентрация определяемого элемента,  $C_{m.e.}$  – концентрация матричного элемента [166]. Применение поправочных коэффициентов при расчете результатов анализа обеспечивает ПО в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  масс. % [166]. Однако, данный подход применим только для растворов с концентрацией матричных элементов 1000 мг/л или меньше [166].

Введение внутреннего стандарта в анализируемые растворы компенсирует неспектральные матричные влияния при АЭС-ИСП анализе [195]. В качестве внутренних стандартов при анализе материалов на основе РЗМ используют: In, Se, Sc [195] и Cd [208].

Применение растворов с близким составом к анализируемому при построении градуировочной зависимости позволяет учесть влияние матричного элемента на интенсивность сигнала определяемых элементов и тем самым снизить их ПО. Например, использование данного подхода позволяет получить ПО на уровне  $n \cdot 10^{-5}$  –  $n \cdot 10^{-4}$  масс. % [195, 196, 205].

Выбор условий анализа в методе АЭС-ИСП частично компенсирует матричный эффект. В публикациях исследуют влияние таких параметров, как концентрация анализируемых растворов [166, 206], мощность высокочастотного генератора (ВЧ генератор) [206, 207], скорость отбора пробы [206], режим обзора плазмы [208]. В работе [206] исследовано влияние концентрации Sc в растворе (0 – 6 г/л Sc) на пределы обнаружения Th и U. Отмечается, что при концентрации скандия 6 г/л и выше, пределы обнаружения значительно возрастают вследствие роста матричного эффекта, а также влияния спектральных помех от Sc на аналитические линии Th и U [206]. Изменение таких параметров как скорость отбора пробы и мощность высокочастотного генератора позволяет либо увеличить интенсивность сигнала определяемых аналитов, либо уменьшить влияние матричного элемента на ПО целевых аналитов за счет снижения интенсивности спектра основного элемента [207]. В работе [207] показано, что при анализе La, с ростом мощности высокочастотного генератора растет интенсивность фонового сигнала, поэтому оптимальное значение мощности ВЧ генератора – 950 Вт [207]. Выбор режима обзора плазмы обосновывается целью анализа, так при определении примесных элементов рекомендуется выбирать аксиальный режим, а при определении основных элементов и макропримесей – радиальный [208].



Часть современных работ, связана с изучением возможности извлечения полезных компонентов из отработанных металлосодержащих материалов [120, 179, 198, 200-204, 209-213, 5a]. Метод АЭС-ИСП в данных работах используют для контроля степени извлечения основных элементов и макропримесей. В целях извлечения компонентов из отработанных функциональных материалов на основе РЗМ применяют такие подходы, как твердотельное хлорирование [179], пирогидрометаллургия [200], биовыщелачивание с помощью микроорганизмов [209], экстракция и хроматографическое разделение посредством различных элюентов [201-204, 5a]. При разработке способа рециклинга компонентов из магнитов на основе сплава NdFeB методом АЭС-ИСП контролируют содержание следующих элементов: В, Ni, Fe, Nd, Pr, Dy, [179, 198, 200]; в случае магнитов на основе сплава SmCo – Sm, Co, Tb, Nd, Fe, Cu [201-203]; в случае отходов люминофоров состава  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}/\text{F})_2:\text{Sb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{2}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}/\text{Ce}$  и  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Y}$  [204].

Исходя из приведенного литературного обзора, можно отметить, что большое число работ по анализу материалов на основе РЗМ относятся к концу 90-х – началу 2000-х годов и включают в себя анализ высокочистых соединений на основе РЗМ [188-194]. Современные работы [166, 178-179, 195-208] рассматривают различные подходы (например, на основе изучения параметров системы ввода и плазмы) к анализу материалов на основе РЗМ с целью определения РЗП и НРЗП. Однако номенклатура исследуемых материалов, содержащих РЗМ, достаточно ограничена. Есть публикации по применению метода АЭС-ИСП для анализа отработанных ФМ-РЗМ с целью контроля извлечения ценных компонентов для их возврата в технологический и научный циклы [120, 179, 198, 200-204, 209-213, 5a]. Для стандартных сплавов на основе NdFeB, SmCo, люминофоров и керамики различного состава применение АЭС-ИСП ограничено несколькими элементами: в основном, это отдельные матричные элементы и макропримеси. Более широкий перечень аналитов исследован для керамики

на основе  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  (18 элементов, не представлено определение РЗП),  $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (11 элементов, не представлено определение РЗП),  $\text{Al}(i\text{-PrO})_3$  (11 элементов, не представлено определение РЗП),  $\text{MgAl}_2(i\text{-PrO})_8$  (11 элементов, не представлено определение РЗП); магниты на основе сплава  $\text{NdFeB}$  (21 элемент, не представлено определение РЗП, а именно: Ce, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y); стекла на основе систем Ga–Ge–As–Se, легированные редкоземельными элементами (6 элементов) [195-196, 208]. Указанными материалами ограничивается опубликованная область применения АЭС-ИСП для ФМ-РЗМ. В связи с этим, исследование и разработка новых методик АЭС-ИСП анализа ФМ-РЗМ сложного состава с расширенным перечнем определяемых целевых аналитов представляется актуальной и перспективной задачей.

#### 1.4 Заключение к Главе 1

РЗМ и материалы на их основе нашли широкое применение в исследованиях и разработке новых функциональных материалов, которые активно внедряются практически во все сферы производства и потребления. Ежегодно публикуют значительное количество работ, направленных на разработку новых ФМ-РЗМ, а также на изучение их свойств. В одном обзоре не представляется возможным рассмотреть все виды ФМ-РЗМ, информация о которых опубликована за последние пять лет, так как помимо разработок новых, активно ведется доработка уже известных материалов посредством легирования дополнительными компонентами или изменения технологии производства.

Для анализа сложных материалов, в том числе на основе РЗМ, востребованы масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. В первую очередь это обосновано возможностью использования универсальных стандартных растворов для построения градуировочной зависимости и проверки правильности

результатов анализа, а также другими преимуществами методов: многоэлементностью, широким диапазоном определяемых концентраций, высокой чувствительностью и точностью. Однако, несмотря на широкий перечень преимуществ данных методов, их применение для анализа ФМ-РЗМ сопровождается влиянием основных элементов на нижние границы определяемых содержаний целевых аналитов, которое проявляется в качестве неспектральных и спектральных помех различного типа.

Резюмируя, отметим, что разработка новых методик определения целевых аналитов в ФМ-РЗМ является актуальной задачей. Одним из решений для преодоления ограничений индивидуальных методов является взаимодополняющее комбинирование методов МС-ИСП и АЭС-ИСП. Это позволит увеличить перечень определяемых аналитов за счет расширения диапазона определяемых концентраций как в случае определения примесных элементов, так и легирующих и основных компонентов.

### **1.5 Постановка задачи исследования**

Проведенный литературный обзор показал, что разработка новых методик для анализа функциональных материалов на основе РЗМ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП является перспективной и актуальной задачей. С целью исследования методов МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа ФМ-РЗМ и разработки подхода к их рациональному комбинированному взаимодополняющему применению для определения целевых примесей в керамических, магнитных, люминофорных материалах в диссертационной работе планируется решение следующих задач:

1. Разработать способы автоклавного с микроволновым нагревом разложения выбранных ФМ-РЗМ.
2. Исследовать и выбрать условия масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа ФМ-РЗМ, в том числе:

– изучить матричное влияние основных элементов на ПО целевых аналитов;

– оценить влияние полиатомных ионов, образованных от матрицы, аргона, и элементов растворителя ( $^1\text{H}$ ,  $^{12/13}\text{C}$ ,  $^{14/15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  и др.), а также двухзарядных ионов, образованных от основных элементов, на ПО целевых аналитов;

– оценить влияние параметров системы ввода образца и ионной оптики на ПО целевых аналитов;

– исследовать и выбрать параметры столкновительной ячейки для снижения ПО целевых аналитов, подверженных влиянию полиатомных ионов, образованных от элементов основы.

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

– исследовать влияние спектральных помех различного типа на ПО целевых аналитов;

– изучить матричное влияние основных элементов на ПО целевых аналитов;

– оценить влияние параметров плазмы и системы ввода образца на ПО целевых аналитов.

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

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Объекты исследования

В качестве материалов для диссертационной работы были выбраны:

#### 1. Магнитные материалы:

2.1 Магнитные материалы на основе сплава самарий-кобальт (условное обозначение далее – SmCo), легированные труднорастворимыми компонентами (Si, Nb, Mo);

2.2 Магнитные материалы на основе сплава неодим-железо-бор (условное обозначение далее – NdFeB);

#### 2. Керамические материалы:

2.1 Керамика на основе феррограната иттрия состава  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ ;

2.2 Керамика на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ ;

#### 3. Люминофорные материалы:

3.1 Оксид иттрия, легированный европием (условное обозначение далее –  $Y_2O_3:Eu$ );

3.2 Оксисульфид иттрия, легированный иттербием и эрбием (условное обозначение далее –  $Y_2O_2S:Yb,Er$ );

3.3 Оксисульфид гадолиния, легированный тербием (условное обозначение далее –  $Gd_2O_2S:Tb$ );

Используемые в исследованиях образцы ФМ-РЗМ получены в ФГБУН ИОНХ РАН и АО «Гиредмет» (Таблица 2.1 – 2.5).

Таблица 2.1 Состав магнита на основе сплава SmCo

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Mg	$(6,60 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$	La	$(1,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Al	$(2,55 \pm 0,15) \cdot 10^{-1}$	Ce	$(1,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
Sc	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$(7,70 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$

Окончание Таблицы 2.1

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Si	$1,45 \pm 0,04$	Nd	$(1,70 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$
Ti	$(3,30 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	Sm	$33,85 \pm 1,50$
Cr	$(2,60 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$	Eu	$(3,65 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$
Mn	$(5,20 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$	Gd	$(6,75 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$
Fe	$(2,30 \pm 0,15) \cdot 10^{-1}$	Tb	$(1,55 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Co	$58,05 \pm 2,0$	Dy	$(7,05 \pm 0,50) \cdot 10^{-3}$
Ni	$(8,60 \pm 0,45) \cdot 10^{-2}$	Ho	$(3,25 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(2,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$	Er	$(4,80 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$
Y	$(2,20 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	Tm	$(2,90 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
Zr	$(1,20 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	Yb	$(1,20 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$
Nb	$1,95 \pm 0,15$	Lu	$(7,25 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$
Mo	$4,60 \pm 0,25$	Hf	$(1,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$

Таблица 2.2 Состав магнита на основе сплава NdFeB

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
B	$(9,50 \pm 0,40) \cdot 10^{-1}$	Sc	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$(5,0 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	La	$(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Al	$(4,0 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	Ce	$(3,20 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
Si	$(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	Pr	$(4,05 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$
Ti	$(1,4 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	Nd	$31,45 \pm 1,50$
V	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$(7,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$
Mn	$(1,2 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	Eu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$66,10 \pm 3,50$	Gd	$(7,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$
Cr	$(6,0 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$	Tb	$(8,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$
Co	$1,50 \pm 0,05$	Dy	$(8,75 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$
Cu	$(1,70 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$(7,05 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Nb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Y	$<3,0 \cdot 10^{-4}$		

Таблица 2.3 Состав керамики на основе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ 

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Mg	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Te	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	La	$(9,2 \pm 0,40) \cdot 10^{-5}$
P	$(5,0 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	Ce	$8,8 \pm 0,20$
Ca	$(1,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	Pr	$(6,0 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$

## Окончание Таблицы 2.3

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Sc	$(8,4 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	Nd	$(1,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$
Cr	$(5,6 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	Sm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$17,50 \pm 0,85$	Gd	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$(6,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Dy	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Co	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ga	$21,9 \pm 1,10$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Se	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Y	$27,8 \pm 1,50$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Sn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$(4,3 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$

Таблица 2.4 Состав керамики на основе  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ 

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Mg	$(1,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	La	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Al	$14,63 \pm 0,70$	Ce	$(3,6 \pm 0,20) \cdot 10^{-1}$
Sc	$5,75 \pm 0,85$	Pr	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$(2,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	Nd	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Ti	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
V	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Eu	$(1,0 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
Cr	$(2,3 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	Gd	$54,72 \pm 2,50$
Mn	$(6,8 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	Tb	$(3,4 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$
Fe	$(3,5 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	Er	$(4,7 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$
Co	$(1,65 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$(2,8 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$(1,4 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	Yb	$(8,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$
Y	$(3,1 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	Lu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2.5 Состав люминофоров  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Yb,Er$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ 

Элемент	Содержание, масс. %		
	$Y_2O_3:Eu$	$Y_2O_2S:Yb,Er$	$Gd_2O_2S:Tb$
S	—	$11,40 \pm 0,50$	$7,05 \pm 0,40$
Sc	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
V	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$(5,2 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(7,6 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Mn	$(1,1 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$(5,6 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$

## Окончание Таблицы 2.5

Элемент	Содержание, масс. %		
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Yb,Er	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb
Co	$(7,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
Cu	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(3,8 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$
Y	74,15 ± 3,50	61,50 ± 2,60	$(5,2 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$
La	$(3,5 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	$(6,1 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ce	$(1,6 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(5,4 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Pr	$(4,2 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Nd	$(8,0 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(5,6 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$
Sm	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
Eu	6,90 ± 0,40	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Gd	$(6,5 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	84,06 ± 4,75
Tb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$
Dy	$(1,8 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Ho	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$
Er	$(4,3 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	2,70 ± 0,15	$(3,7 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
Tm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Yb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	12,25 ± 0,50	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Lu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(6,5 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$

Пробы выбранных для исследований материалов являются архивными. Информация о химическом составе получена в результате межметодных исследований.

## 2.2 Аппаратура

Исследования условий анализа ФМ-РЗМ для определения целевых аналитов методом МС-ИСП выполнены на масс-спектрометрах NexION<sup>®</sup> 1000 (PerkinElmer, США) и XSeries II (Thermo Scientific, США). Условное обозначение масс-спектрометров при демонстрации результатов: NexION, XSeries II. Исследование спектральных помех при анализе ФМ-РЗМ и условий столкновительной ячейки для снижения влияния сигнала полиатомных ионов, образованных от матричных элементов и кислорода, на интенсивность сигнала целевых аналитов методом МС-ИСП проведено на квадрупольном масс-спектрометре NexION, используемый подход может



быть реализован на других спектрометрах с двумя квадрупольями и разрешением 0,60 – 0,90 а.е.м. (Таблица 2.6 – 2.7).

Таблица 2.6 – Технические характеристики масс-спектрометра  
NexION® 1000

Характеристика	Значение
Диапазон регистрируемых масс, а.е.м.	1 – 285
Разрешение масс-анализатора на 10 % пика, а.е.м.	0,60 – 0,80
Чувствительность, имп/сек (мкг/дм <sup>3</sup> )	
– <sup>7</sup> Li	>20 000
– <sup>9</sup> Be	>6 000
– <sup>56</sup> Fe	>100 000
– <sup>59</sup> Co	>40 000
– <sup>208</sup> Pb	>22 000
– <sup>209</sup> Bi	>35 000
Относительное стандартное отклонение выходного сигнала, %	<2
Уровень фонового сигнала, имп/сек – 220 а.е.м.	<2,0
Уровень оксидных ионов (CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup> ), %	<2,5
Уровень двухзарядных ионов (Ce <sup>++</sup> /Ce <sup>+</sup> ), %	<3
Охлаждающий поток аргона, л/мин	15
Плазмообразующий поток аргона, л/мин	1,2
Температура в камере охлаждения, °С	5
Программное обеспечение	Sygnistix
Режим измерения	Обзорный / Peak hopping
Распылитель	Meinhard, PerkinElmer
Распылительная камера	Циклонная с охлаждением по принципу Пельтье, PerkinElmer

Таблица 2.7 – Технические характеристики масс-спектрометра XSeries II

Характеристика	Значение
Диапазон регистрируемых масс, а.е.м.	2 – 260
Разрешение масс-анализатора на 10 % пика, а.е.м.	0,65 – 0,85
Чувствительность, имп/сек (мкг/дм <sup>3</sup> )	
– <sup>7</sup> Li	>5 000
– <sup>59</sup> Co	>10 000
Чувствительность, имп/сек (мкг/дм <sup>3</sup> )	
– <sup>115</sup> In	>30 000
– <sup>209</sup> Pb	>60 000
Относительное стандартное отклонение выходного сигнала, %	<2
Уровень фонового сигнала, имп/сек	
– 5 а.е.м.	<0,8
– 220 а.е.м.	<0,8
Уровень оксидных ионов (BaO <sup>+</sup> /Ba <sup>+</sup> ), %	<2
Уровень двухзарядных ионов (Ba <sup>++</sup> /Ba <sup>+</sup> ), %	<3
Охлаждающий поток аргона, л/мин	13
Плазмообразующий поток аргона, л/мин	0,8
Температура в камере охлаждения, °С	3
Программное обеспечение	PlasmaLab
Режим измерения	Обзорный / Peak hopping
Распылитель	SeaSpray Nebulizer, Glass Expansion
Распылительная камера	Кварцевая коническая с охлаждением по принципу Пельтье, Glass Expansion

Исследование влияния условий анализа ФМ-РЗМ на определение целевых аналитов методом АЭС-ИСП выполнено на спектрометре Thermo Scientific iCAP PRO XP (Thermo Scientific, США) (Таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Технические характеристики атомно-эмиссионного спектрометра iCAP PRO XP

Характеристика	Значение
Спектральный диапазон, нм	167 – 852
Оптическое разрешение на длине волны 200 нм, нм	0,007

## Окончание Таблицы 2.8

Характеристика	Значение
Предел обнаружения контрольных элементов, аксиальный/радиальный режим обзора плазмы, мкг/дм <sup>3</sup>	
– Р (177,495)	1,0 / 5,0
– Zn (213,857)	0,1 / 0,5
– Cd (214,438)	0,1 / 0,5
– Be (313,042)	0,01 / 0,05
– Cu (324,754)	0,3 / 2,0
– Ba (455,403)	0,02 / 0,1
Относительное стандартное отклонение выходного сигнала, %	<0,5
Охлаждающий поток аргона, л/мин	15
Плазмообразующий поток аргона, л/мин	0,35
Высота радиального обзора, мм	10
Диаметр горелки, мм	2
Диаметр инжектора, мм	0,64
Программное обеспечение	Qtetra
Режим обзора плазмы	Аксиальный / Радиальный
Распылитель	SeaSpray Nebulizer, Glass Expansion
Распылительная камера	Циклонная (Spray Chamber, Glass Expansion)

Исследования по выбору условий автоклавного с микроволновым нагревом разложения ФМ-РЗМ ( $\text{SmCo}$ ,  $\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_{2,73}\text{Ce}_{0,02}\text{Sc}_{1,0}\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ) проведены с использованием микроволновой системы MARS6 (CEM Corporation, США). Растворение магнитных материалов на основе сплава NdFeB проведено с использованием системы разложения проб HotBlock 200 (Environmental Express, США), в качестве условий растворения выступили: кислотная смесь на основе  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (1:4), время разложения – 15 минут, температура разложения – 110 °С.

В качестве дополнительного оборудования в работе использовали:

1. Рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длинам волн СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (ООО «НПО СПЕКТРОН», РФ);

2. Весы аналитические ВЛ-84В (ГОСМЕР, РФ) по ГОСТ Р 53228-2008;
3. Система очистки воды Thermo Scientific Barnstead MicroPure ST (Thermo Scientific, США);
4. Система очистки кислот Savillex DST-1000 (Savillex, США);
5. Одноканальные полимерные полуавтоматические дозаторы объемом 20 – 100 мкл, 200 – 1000 мкл, 1,0 – 10,0 мл (ГОСТ Р 50444–2020).

### **2.3 Реактивы и материалы**

В процессе МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа и подготовки образцов использовали следующие материалы и реактивы: воду дистиллированную (ГОСТ Р 58144-2018); воду деионизированную с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см.; азотную кислоту марки «ос. ч.» ( $\text{HNO}_3$  – 70 %, ГОСТ 11125-84); хлористоводородную кислоту марки «ос. ч.» ( $\text{HCl}$  – 35 – 38 %, ГОСТ 14261-77); серную кислоту марки «ос. ч.» ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 93,5% – 95,6 %, ГОСТ 14262-78); фтористоводородную кислоту марки «ос. ч.» “27-5” ( $\text{HF}$  – 46 – 49 %, ТУ 2612-007-56853252-2010); фосфорную кислоту марки "ос. ч. 12-3" (ТУ 2612-014-00203677-97); многоэлементные и одноэлементные стандартные растворы производства High-Purity Standards (США), Inorganic Ventures (США) и Скат (РФ); пробирки из полипропилена объемом 15 и 50 мл производства Corning (США); аргон газообразный 99,993 % (ГОСТ 10157-2016); образцы ФМ-РЗМ с известным химическим составом, полученные в ФГБУН ИОНХ РАН и АО "Гиредмет" (Таблица 2.1 – 2.5).

### **2.4 Общие методические сведения**

Методический подход данной работы включает в себя два направления исследований аналитических возможностей применительно к ФМ-РЗМ – на основе МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа. Выбор методов обоснован сложным составом ФМ-РЗМ: матрицей образцов, состоящей из редкоземельных и

редкоземельных элементов, что приводит к возникновению спектральных помех различного типа, а также широким диапазоном содержаний целевых аналитов – от  $1 \cdot 10^{-5}$  до целых процентов в исследуемых образцах.

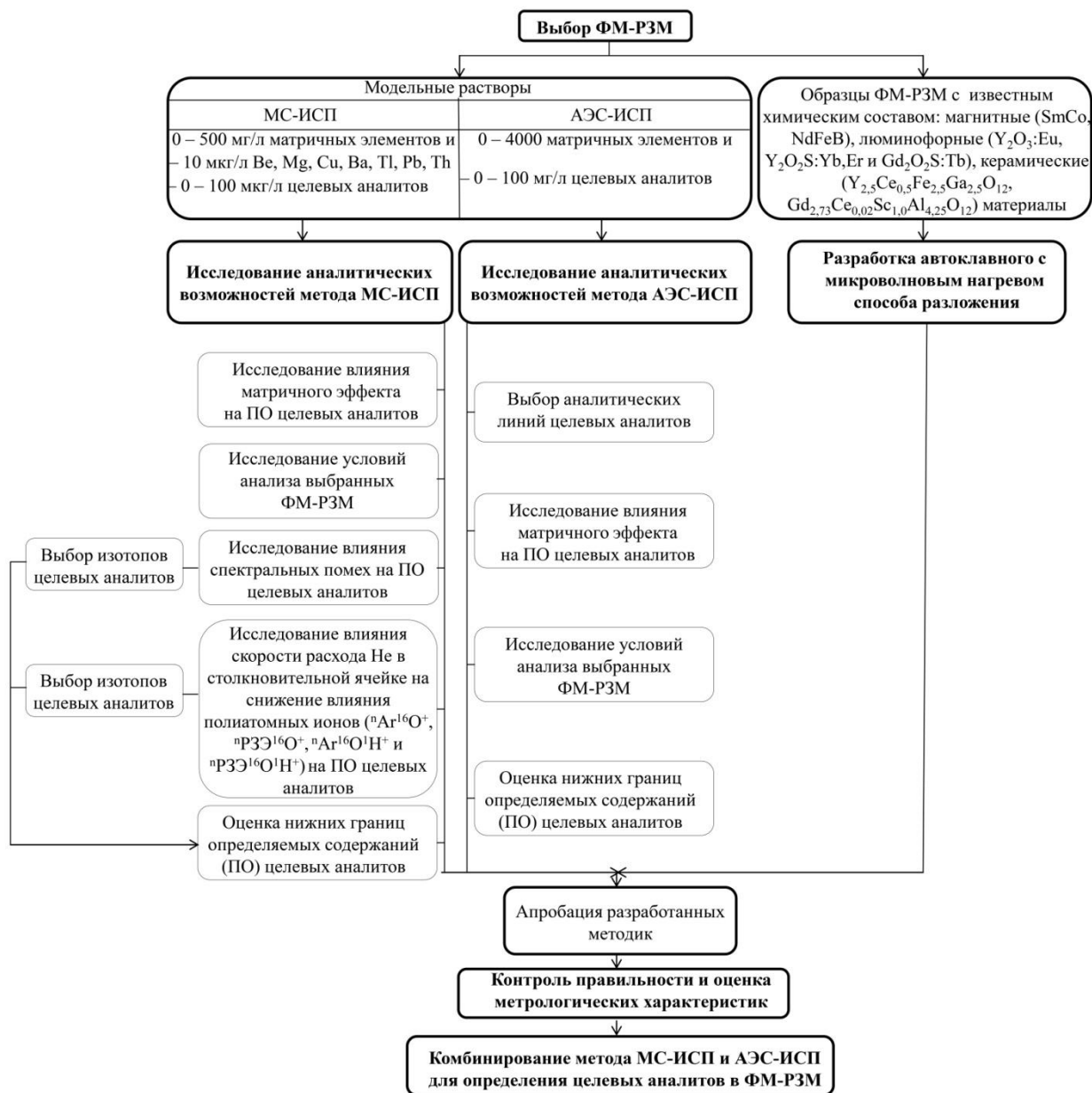


Рисунок 2.1 – Общий методический подход к анализу ФМ-РЗМ

В качестве объектов для исследований выбраны: магнитные материалы на основе сплавов самарий-кобальт и неодим-железо-бор (условное обозначение далее: SmCo и NdFeB); керамические материалы состава  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  и  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ ; люминофорные материалы на основе оксидов и оксисульфидов РЗМ (условное обозначение далее:  $Y_2O_3:Eu$ ,

$Y_2O_2S:Yb,Er$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ ). Выбранные материалы не только вызывают повышенный интерес в связи с их промышленной и научной востребованностью, но и представляют собой яркие примеры наиболее сложных аналитических задач как по составу, так и по отсутствию опубликованного научного задела по их точному, чувствительному и многоэлементному анализу.

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

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

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

### **Глава 3. Разработка способа микроволнового разложения ФМ-РЗМ**

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

В данной работе для обеспечения полного растворения выбранных для исследования ФМ-РЗМ изучены и выбраны условия микроволнового разложения, а именно: соотношение и концентрация кислот, время выдержки (время нагрева) и температура выдержки (температура нагрева). Степень растворения образцов ФМ-РЗМ (отн. %) рассчитывали для образцов с известным химическим составом [4а, 8а].

#### **3.1 Исследование влияния соотношения и концентрации кислот на степень растворения ФМ-РЗМ**

В качестве критериев выбора системы кислот для разложения ФМ-РЗМ выступали: минимальное влияние используемой кислоты на уровень спектральных (образование полиатомных ионов в методе МС-ИСП) и несектральных помех и, соответственно, на ПО целевых аналитов в методах МС-ИСП и АЭС-ИСП; элементный состав выбранных для исследования ФМ-

РЗМ; масса навески – 0,1 г. При изучении влияния соотношения и концентрации кислот на степень растворения выбранных ФМ-РЗМ температура выдержки составила 200 °С, а время выдержки – 60 минут.

**Магнитные материалы на основе сплава SmCo**, помимо Sm (33,85 масс. %) и Co (58,05 масс. %), содержали труднорастворимые компоненты: Mo (4,60 масс. %), Nb (1,95 масс. %) и Si (1,45 масс. %). Перевод основных элементов (Sm и Co) в раствор возможен с использованием HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Однако наличие в растворе данных кислот или их смеси в различных концентрационных вариациях не способствовали растворению Mo, Nb и Si. Исходя из этого, проведено исследование по выбору оптимальной концентрации HF (Рис. 3.1) [4a].

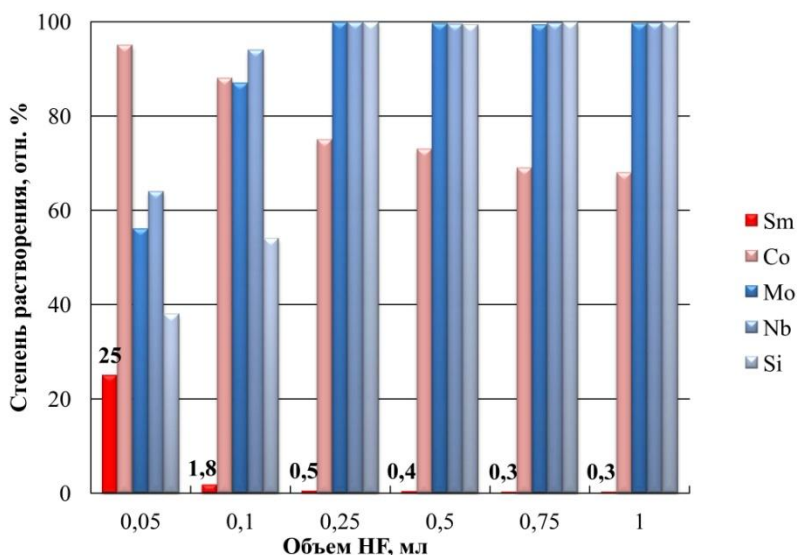


Рис. 3.1 – Исследование влияния объема плавиковой кислоты на степень растворения сплава на основе SmCo [4a]

Результаты показали, что для полного растворения Mo, Nb и Si достаточно 250 мкл HF (Рис. 3.1), однако при этом степень перехода Sm в раствор не превышала 0,5 %, а Co – 75 %. В связи с этим, изучено влияние объема HNO<sub>3</sub>, HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на полноту растворения Sm и Co. Как показали исследования, на степень перевода в раствор Sm увеличение объема HNO<sub>3</sub> не влияет, степень растворения Co при этом постепенно возрастает, однако при добавлении 10 мл кислоты не превышает 90 %. При добавлении HCl, степень



перехода Sm в раствор достигает лишь 20 %, однако степень растворения Co возрастает и при объеме 10 мл достигает 100 %. Положительного результата по повышению степени перехода в раствор Sm удалось добиться при использовании  $H_2SO_4$  (Рис. 3.2) [4а].

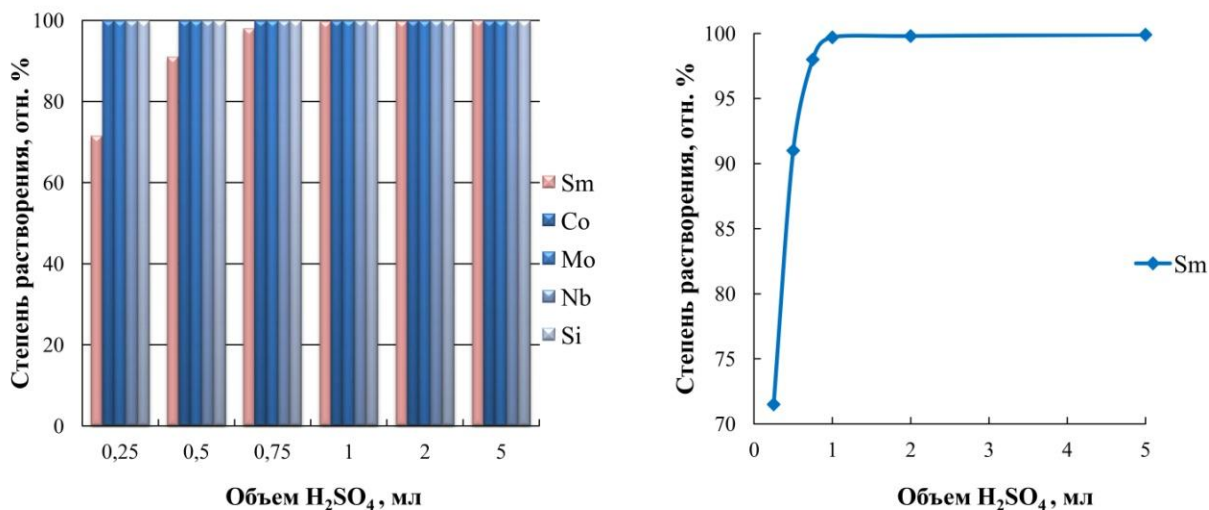


Рисунок 3.2 – Исследование влияния объема серной кислоты на степень растворения компонентов сплава SmCo [4а]

Результаты исследования показали, что оптимальным объемом является 1 мл (Рис. 3.2). В ходе исследования установлено, что полное растворение образцов магнитов на основе сплава SmCo происходит в системе: 5 мл  $H_2O$ , 0,25 мл HF, 2 мл  $HNO_3$ , 10 мл HCl и 1 мл  $H_2SO_4$  (Таблица 3.2). Введение в раствор смеси  $HNO_3$  с HF способствует растворению труднорастворимых элементов – Mo, Nb, Si; HCl – Co, а  $H_2SO_4$  – Sm [4а].

В свою очередь образцы **феррограната иттрия состава  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$**  в качестве основных элементов содержали: Y – 27,8 масс. %, Ce – 8,8 масс. %, Fe – 17,5 масс. %, Ga – 21,9 масс. % [8а]. Для перевода данных элементов в раствор подходящими кислотами являются  $HNO_3$  и HCl, поэтому было изучено влияние концентрации данных кислот на степень перехода основных элементов в раствор. Как показали проведенные исследования, увеличение объема  $HNO_3$  приводит к увеличению степени растворения Fe и Ga, в то время как повышение объема HCl способствует лучшему переходу в раствор Y и Ce (Рис. 3.3). Данное заключение

подтверждено экспериментально. Для этого исследовано влияние смеси кислот ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) на степень перехода основных элементов в раствор (Рис. 3.3) [8a].

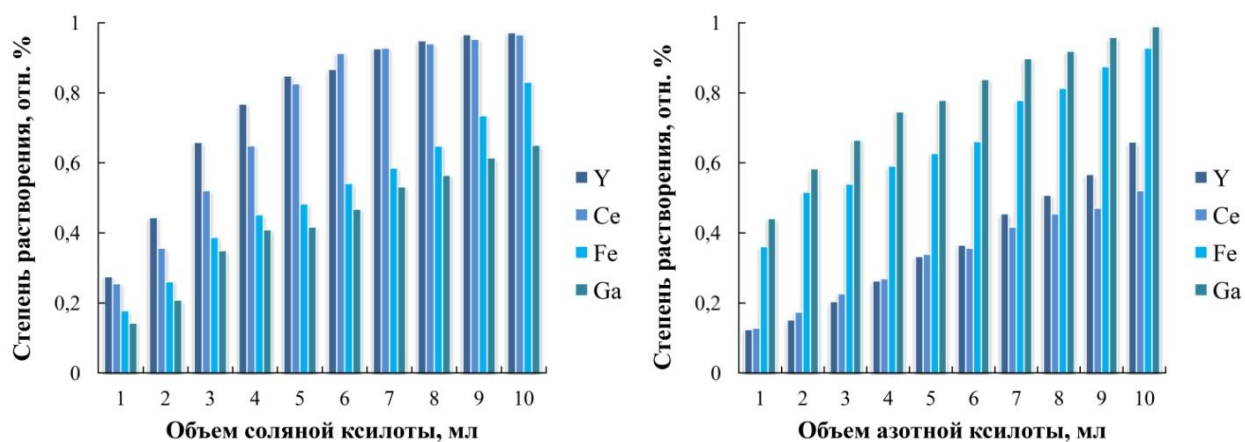


Рисунок 3.3 – Изучение влияния соотношения и концентрации кислот на степень растворения компонентов феррограната иттрия [8a]

Установлено, что полное количественное переведение образцов феррогранатов в раствор происходит при использовании смеси – 2 мл  $\text{HNO}_3$  и 5 мл  $\text{HCl}$  [8a].

**Образцы керамики на основе гадолиний-алюминиевого граната состава  $\text{Gd}_{2,73}\text{Ce}_{0,02}\text{Sc}_{1,0}\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$**  содержали: Al – 14,63 масс. %, Ce – 0,36 масс. %, Sc – 5,75 масс. %, Gd – 54,72 масс. %. Для перевода в раствор данных компонентов пробы подходящими являются:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако, используя данные кислоты, полного перевода в раствор всех компонентов пробы достигнуть не удалось (Рис. 3.4).

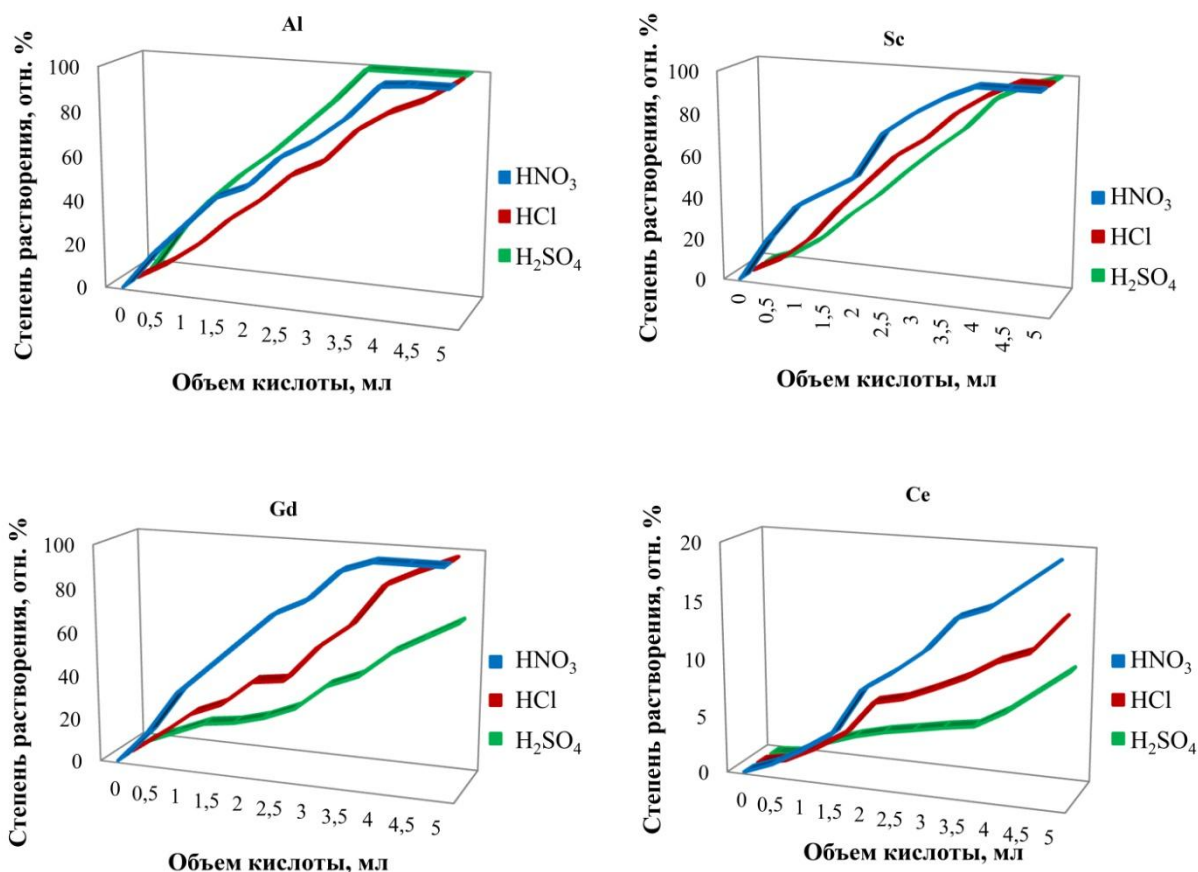


Рисунок 3.4 – Влияние кислот на степень перехода в раствор компонентов гадолиний-алюминиевого граната, легированного церием и скандием

Увеличение объема HNO<sub>3</sub> и HCl кислот привело к переходу в раствор Gd, Al и Sc, однако степень растворения Ce не превышала 20 отн. % (Рис. 3.4), при этом HNO<sub>3</sub> способствовала лучшему растворению всех компонентов пробы. Увеличение объема H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> повышало степень перехода в раствор Al и Sc, однако степень растворения Gd не превышала 70 отн. %, а для Ce – 10 отн. % (Рис. 3.4). Из литературных источников известно, что повышению степени растворения церия может способствовать использование микроколичеств HF [3а]. Исходя из этого, проведена серия экспериментов по выбору объема плавиковой кислоты. Исследования проводили с использованием раствора HNO<sub>3</sub> (5 мл H<sub>2</sub>O, 4 мл HNO<sub>3</sub>) (Рис. 3.4). В ходе работы установлено, что оптимальным объемом HF является 0,025 мл. Использование меньшего количества HF способствует неполному переходу в раствор Ce, а повышение объема – снижению растворимости Gd и Sc.

**Образцы люминофоров на основе РЗМ** в качестве основных элементов и макропримесей содержали: в  $Y_2O_3:Eu$  – Y – 74,15 масс. %, Eu – 6,90 масс. %; в  $Y_2O_2S:Yb,Er$  – Y – 61,50 масс. %, S – 11,40 масс. %, Yb – 12,25 масс. %, Er – 2,70 масс. %; в  $Gd_2O_2S:Tb$  – Gd – 84,06 масс. %, S – 7,05 масс. %, Tb – 0,05 масс. %. Для перевода в раствор соединений данного состава подходящими являются:  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ . Серия проведенных экспериментов показала, что растворение люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Yb,Er$  и  $Gd_2O_2S:Tb$  происходит в полном объеме с использованием  $HNO_3$ . Так, полный переход в раствор основных компонентов  $Y_2O_3:Eu$  произошел в системе 5 мл  $H_2O$  и 3 мл  $HNO_3$ ;  $Y_2O_2S:Yb,Er$  – 5 мл  $H_2O$  и 5 мл  $HNO_3$ ;  $Gd_2O_2S:Tb$  – 5 мл  $H_2O$  и 5 мл  $HNO_3$ .

Таким образом, в результате проведенной серии экспериментов выбраны соотношение и концентрация кислот для разложения магнитов на основе сплава  $SmCo$ , содержащих Nb, Mo и Si в концентрации более 1 масс. %; керамики на основе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  и  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ ; а также люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Yb,Er$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ . Результаты представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Выбранные системы кислот для разложения ФМ-РЗМ

№	Функциональный материал на основе РЗМ	Выбранная система кислот
1	Магниты на основе сплава $SmCo$	5 мл $H_2O$ , 0,25 мл $HF$ , 2 мл $HNO_3$ , 10 мл $HCl$ , 1 мл $H_2SO_4$
2	$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	5 мл $H_2O$ , 2 мл $HNO_3$ , 5 мл $HCl$
3	$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	5 мл $H_2O$ , 4 мл $HNO_3$ , 0,025 мл $HF$
4	$Y_2O_3:Eu$	5 мл $H_2O$ , 3 мл $HNO_3$
5	$Y_2O_2S:Yb,Er$	5 мл $H_2O$ , 5 мл $HNO_3$
6	$Gd_2O_2S:Tb$	5 мл $H_2O$ , 5 мл $HNO_3$

### 3.2 Исследование влияния температуры и времени выдержки на степень растворения ФМ-РЗМ

На следующем этапе исследования изучено влияние времени и температуры выдержки на степень растворения исследуемых материалов. Время выдержки варьировали в пределах от 10 до 60 мин, шаг интервала составлял 10 мин; температура выдержки – 200 °С. Проведенные эксперименты показали, что при уменьшении времени выдержки менее 60 минут степень растворения основных элементов в исследуемых материалах снижается (Рис. 3.5) [4а, 8а].

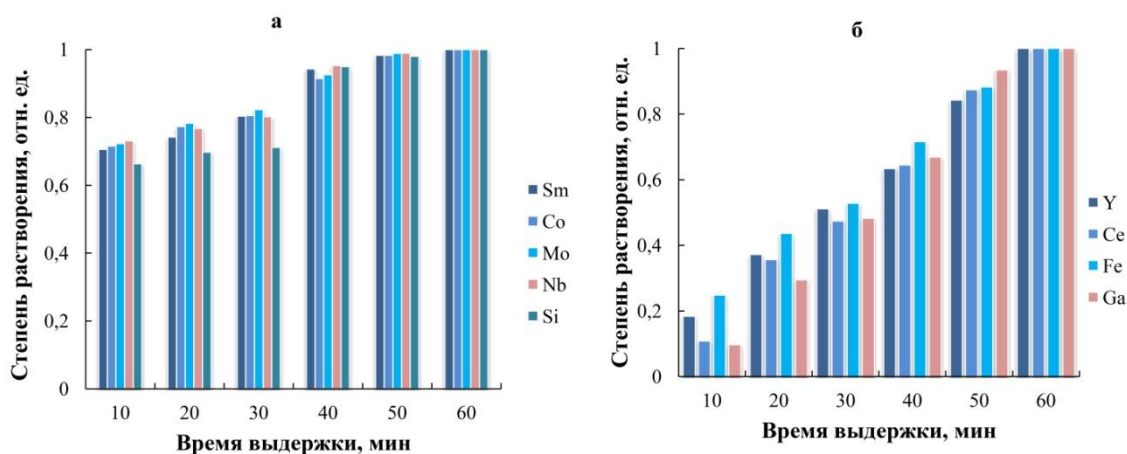


Рисунок 3.5 – Зависимость степени растворения основных элементов от времени выдержки:

а – сплав SmCo, б – керамика на основе Y<sub>2,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>Ga<sub>2,5</sub>O<sub>12</sub>

Например, в случае растворения магнитных материалов на основе сплава SmCo при времени выдержки 50 мин переход основных элементов в раствор составил 98 – 99,5 отн. %; при 10 мин – 65 – 73 отн. %, в зависимости от определяемого элемента (Рис. 3.5). При растворении феррогранатов иттрия, легированных церием, снижение времени выдержки также привело к уменьшению степени перехода элементов в раствор, например, при 30 мин степень растворения в среднем снижается на 50 отн. % (Рис. 3.5).

Для сокращения времени растворения образцов проведена серия экспериментов по выбору температуры выдержки, диапазон температур

варьировали в пределах от 200 °С до 250 °С с шагом 10 °С; время выдержки составило 30 минут [4а, 8а] (Рис. 3.6).

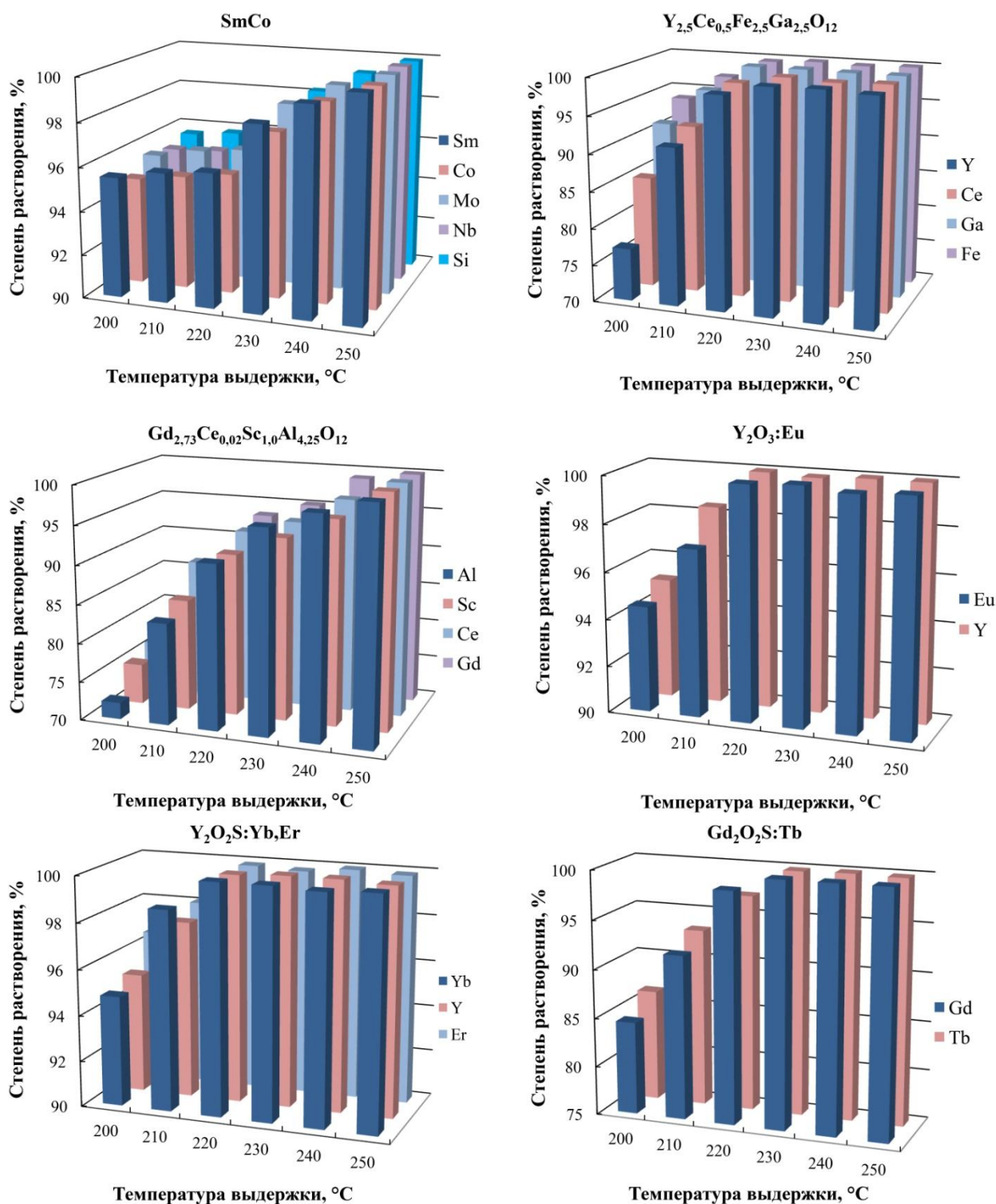


Рисунок 3.6 – Зависимость степени растворения ФМ-РЗМ от температуры выдержки

Как показали результаты исследования, при повышении температуры выдержки степень растворения компонентов исследуемых ФМ-РЗМ

увеличивалась (Рис. 3.6) [4а, 8а]. Полное растворение исследуемых материалов произошло в диапазоне от 220 до 250 °С. Наименьшая температура – 220 °С способствовала полному разложению люминофоров на основе  $Y_2O_3:Eu$  и  $Y_2O_2S:Yb,Er$ , температура 230 °С – люминофору на основе  $Gd_2O_2S:Tb$  и керамики на основе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ , самая высокая температура 250 °С – керамики на основе  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$  и магнитам на основе сплава  $SmCo$ . Найденные условия для микроволнового разложения представлены в Таблице 3.2, условия применимы для навески материала – 0,1 г.

Таблица 3.2 – Выбранные условия микроволнового разложения функциональных материалов на основе РЗМ

Материал	Соотношение кислот	Время выдержки	Температура выдержки
Магнитные материалы на основе сплава $SmCo$	5 мл $H_2O$ , 0,25 мл $HF$ , 2 мл $HNO_3$ , 10 мл $HCl$ , 1 мл $H_2SO_4$	30 мин	250 °С
$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	5 мл $H_2O$ , 2 мл $HNO_3$ , 5 мл $HCl$	30 мин	230 °С
$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	5 мл $H_2O$ , 0,025 мл $HF$ , 4 мл $HNO_3$	30 мин	250 °С
$Y_2O_3:Eu$	5 мл $H_2O$ , 3 мл $HNO_3$	30 мин	220 °С
$Y_2O_2S:Yb,Er$	5 мл $H_2O$ , 5 мл $HNO_3$	30 мин	220 °С
$Gd_2O_2S:Tb$	5 мл $H_2O$ , 5 мл $HNO_3$	30 мин	230 °С

## Глава 4. Исследование аналитических возможностей метода МС-ИСП применительно к анализу ФМ-РЗМ

### 4.1 Исследование влияния матричного эффекта на пределы определения целевых аналитов

Исследование влияния матричных элементов на аналитические сигналы целевых примесей выполнено с использованием модельных растворов, содержащих 10 мкг/л Be, Mg, Cu, Ba, Tl, Pb, Th (выбранные аналиты позволяют охарактеризовать всю шкалу масс) и от 0 до 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ (Рис. 4.1).

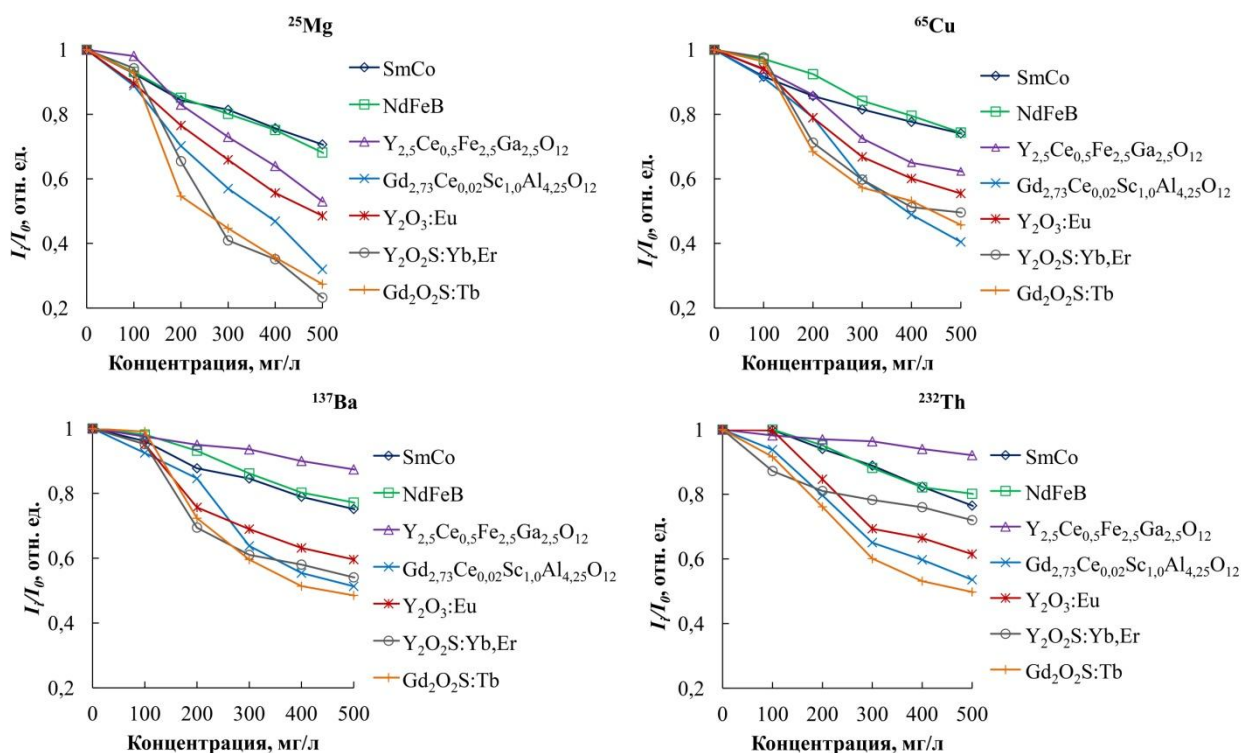


Рисунок 4.1 – Зависимость интенсивности сигнала определяемых элементов от концентрации матричных элементов в растворе, имитирующей состав выбранных ФМ-РЗМ (XSeries II)

Величину матричного эффекта рассчитывали, как  $I_i/I_0$ , где  $I_i$  – интенсивность сигнала изотопа аналита в растворе с основными элементами (100 – 500 мкг/мл матрицы),  $I_0$  – интенсивность сигнала изотопа в чистом азотнокислом растворе [3а, 4а, 6а]. Увеличение концентрации основных



элементов в растворе ФМ-РЗМ подавляет интенсивность сигналов аналитов. Степень снижения интенсивности сигнала определяемых элементов зависит от состава исследуемых материалов. Более выраженный матричный эффект связан с присутствием в растворе большего количества тяжелых РЗЭ (Eu, Gd, Tb, Er, Yb), а менее выраженный – с присутствием легких РЗЭ (Y, Ce) или других металлов с более низкими, по сравнению с лантаноидами, а.е.м. (В, Fe, Co, Ga) (Таблица 4.1). Данный эффект связан с рядом процессов, происходящих в плазме, такими как столкновение ионов аналитов с матричными ионами в области сверхзвукового разлета, а также эффектом объемного заряда, который увеличивается с повышением концентрации матричных элементов в растворе и с увеличением отношения атомной массы матричного элемента к массе определяемого аналита, что приводит к расфокусировке ионного потока и, как следствие, к общему снижению чувствительности [3а, 4а].

Таблица 4.1 – Влияние концентрации основных элементов ФМ-РЗМ на интенсивность сигнала определяемых аналитов

ФМ-РЗМ	Концентрация основных элементов в растворе, мг/л	Степень снижения интенсивности сигнала определяемых аналитов, отн. %
SmCo	100	1 – 4
	500	24 – 30
NdFeB	100	1 – 7
	500	20 – 42
$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	100	1 – 2
	500	8 – 47
$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	100	1 – 12
	500	49 – 68
$Y_2O_3:Eu$	100	1 – 10
	500	32 – 47
$Y_2O_2S:Yb,Er$	100	1 – 6
	500	28 – 77
$Gd_2O_2S:Tb$	100	1 – 8
	500	51 – 75

В качестве внутреннего стандарта для анализа ФМ-РЗМ выбраны:  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{115}\text{In}$ . Выбор обоснован отсутствием данных элементов в исследуемых ФМ-РЗМ, спектральных помех от матричных элементов на интенсивность сигнала  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{115}\text{In}$ , а также самих внутренних стандартов на определяемые аналиты. Для выбора концентрации матричных элементов в растворе, проведена серия экспериментов по исследованию матричного эффекта для ФМ-РЗМ с введенными в растворы  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{115}\text{In}$  с концентрацией 10 мкг/л (Рис. 4.2).

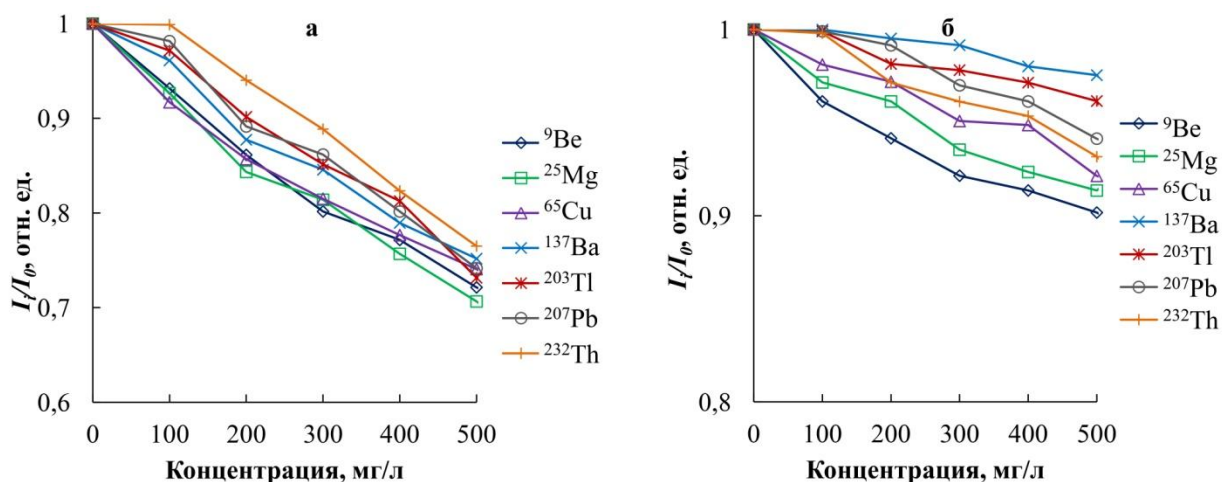


Рисунок 4.2 – Зависимость интенсивности сигнала определяемых элементов от концентрации матричных элементов в растворе (NexION): а – SmCo, б – SmCo с внутренним стандартом – 10 мкг/л  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{115}\text{In}$

Заметное снижение интенсивности сигнала (выше 5 отн. %) проявляется для растворов, содержащих матричные элементы с концентрацией 300 мг/л и выше (Рис. 4.2), что позволяет проводить анализ более концентрированных растворов (до 500 мг/л).

#### 4.2 Исследование влияния условий масс-спектрального анализа на пределы определения целевых аналитов

Снижение матричного эффекта и повышение толерантности масс-спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно достичь, варьируя параметры системы ввода образца, источника ионизации и оптической системы [3а, 4а]. В связи с этим были изучены и выбраны

условия анализа применительно к материалам на основе РЗМ – устойчивые рабочие параметры спектрометра.

С этой целью исследовано влияние ряда условий анализа на величину матричного эффекта от материалов на основе РЗМ (SmCo, NdFeB,  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ ,  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Yb,Er$ ,  $Gd_2O_2S:Tb$ ). Исследования по выбору условий проводили с использованием растворов, содержащих 10 мкг/л Be, Mg, Cu, Ba, Tl, Pb, Th и 500 мг/л матричных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ. Элементы выбраны таким образом, чтобы охарактеризовать всю шкалу масс. Интенсивность сигнала аналитов в модельных растворах сравнивали с интенсивностью сигнала аналитов в чистом растворе (1 %  $HNO_3$ ). Величину матричного эффекта рассчитывали, как  $I_i/I_0$ , где  $I_i$  – интенсивность сигнала изотопа аналита в растворе с матричным элементом (500 мг/л матрицы),  $I_0$  – интенсивность сигнала аналита в чистом азотнокислом растворе без матричного элемента. Выбранные условия МС-ИСП анализа для исследуемых материалов на основе РЗМ представлены в Таблице 4.2 [3а, 4а, 6а]. Исследования проведены при мощности ВЧ генератора – 1300 Вт (NexION, XSeries II). Выбор мощности ВЧ генератора обоснован оптимальной чувствительностью спектрометра для большинства целевых аналитов в присутствии матричных элементов.

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение скорости распылительного потока аргона с 0,6 л/мин до 0,80 – 0,95 (NexION, XSeries II) л/мин приводит к постепенному возрастанию отношения  $I_i/I_0$  у исследуемых материалов (Рис. 4.3). Однако, при дальнейшем увеличении расхода газа через распылитель, значение  $I_i/I_0$  снижается, что связано с увеличением нагрузки на плазму и, как следствие, изменением ее температуры и сдвигом ионизационного равновесия. Кроме того, уровень двухзарядных ионов ( $Ba^{++}/Ba^+$ ) сдвигается в сторону увеличения и достигает 0,5 – 0,8 %, что объясняется изменением температуры вдоль оси факела плазмы и временем пребывания ионов в плазме.

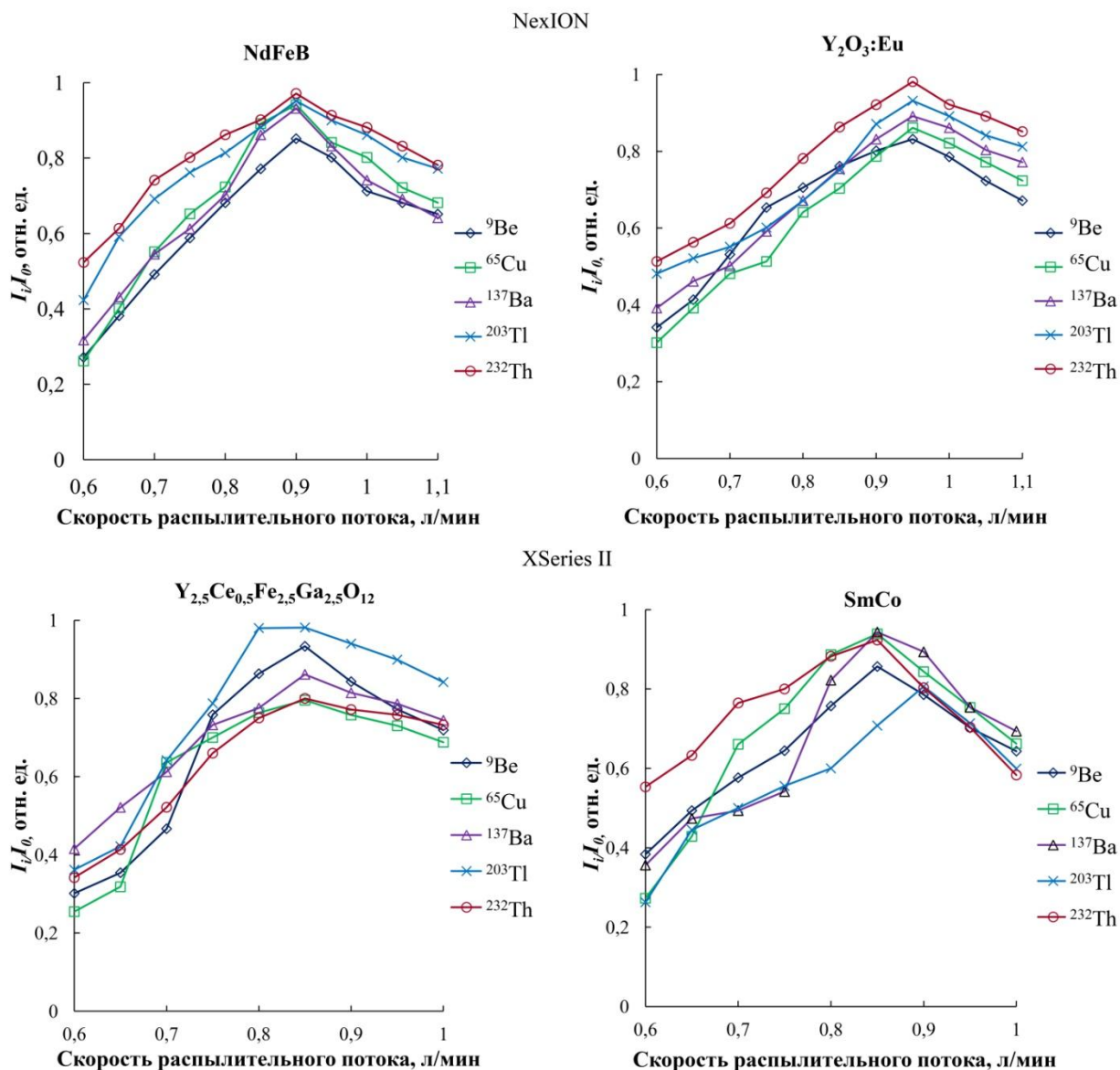


Рисунок 4.3 – Влияние скорости распылительного потока на интенсивность сигнала определяемых элементов (NexION, XSeries II)

Минимальный матричный эффект и максимальные аналитические сигналы для определяемых элементов получены при скорости распылительного потока 0,90 – 0,95 л/мин (NexION) и 0,80 – 0,85 л/мин (XSeries II) (Таблица 4.2, Рис. 4.3) [3а, 4а, 6а].

На интенсивность сигнала определяемых элементов также влияет потенциал на линзе-экстракторе (XSeries II) (Рис. 4.4). В присутствии 500 мг/л матричных элементов при изменении напряжения в диапазоне от –200 до –300 В, значения  $I/I_0$  повышаются от 0,58 – 0,94 до 0,83 – 0,95 отн. ед. в зависимости от исследуемой матрицы и определяемых аналитов (Рис. 4.4).

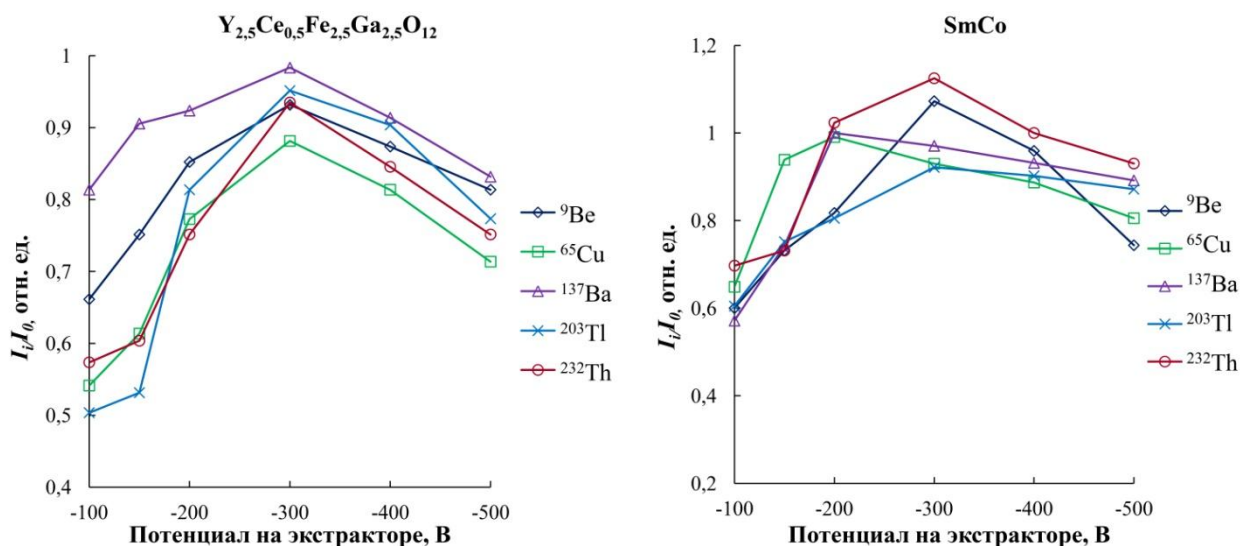


Рисунок 4.4 – Влияние потенциала линзы-экстрактора на интенсивность сигнала определяемых элементов (XSeries II)

Такой эффект объясняется тем, что сигнал от изотопов примесных элементов в присутствии матричного элемента уменьшается медленнее, чем в чистом растворе 1%-й азотной кислоты. Данный эффект объяснен расчетами, полученными С.Д. Таннером в 1992 году [214]. Однако при дальнейшем увеличении потенциала на линзе-экстракторе, интенсивность сигнала определяемых аналитов в присутствии матрицы падает быстрее, чем в растворе без матрицы. В результате этого значение  $I_i/I_0$  снижается (Рис. 4.4) [3а, 4а, 6а]. При изменении потенциала на линзе-экстракторе необходимо оптимизировать параметры других линз в оптической системе (оптимизация проводится в автоматическом режиме).

Исследования влияния скорости подачи образца в ИСП показали, что изменение скорости в диапазоне 20 – 100 об/мин не приводит к значительным изменениям отношения  $I_i/I_0$ . Величина матричного эффекта находилась в пределах 0,7 – 0,8 отн. ед. в зависимости от исследуемой матрицы (NexION, XSeries II). Исходя из полученных результатов принято решение использовать стандартное значение – 30 (NexION) и 50 об/мин (XSeries II) [3а, 4а, 6а].

Исследования глубины плазмоотбора проведены в диапазоне 100 – 500 усл. ед. (XSeries II) (Рис. 4.5).

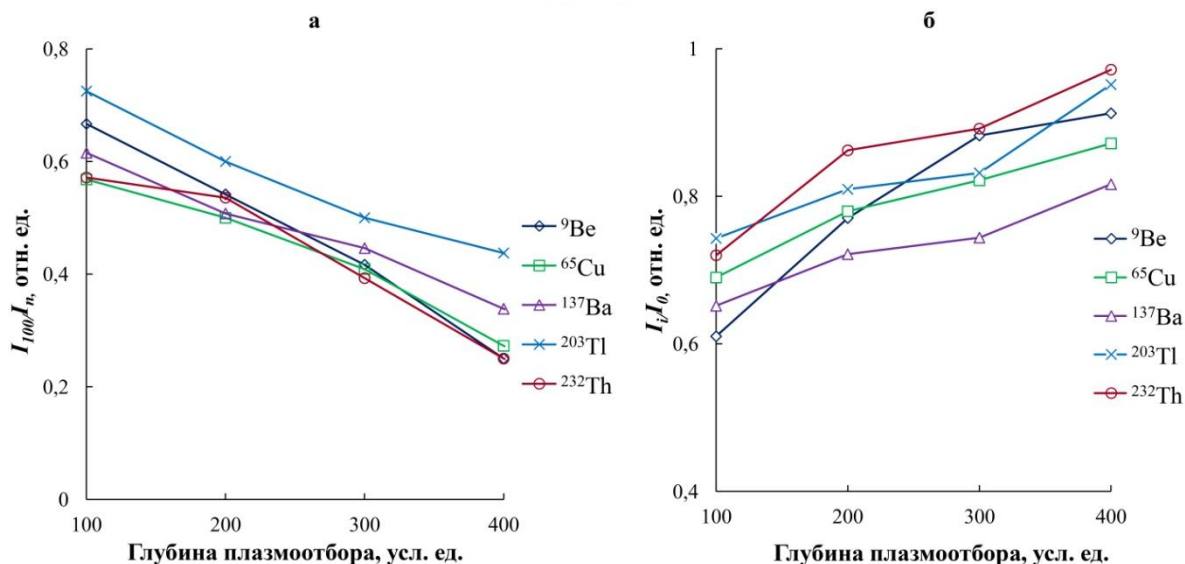


Рисунок 4.5 – Влияние глубины плазмоотбора на интенсивность сигнала определяемых элементов при анализе SmCo (XSeries II):  
 а – интенсивность сигнала определяемых элементов  $I_{100}/I_n$ , б – отношение  $I_i/I_0$

С увеличением расстояния между сэмплером и горелкой отношение  $I_i/I_0$  увеличивается. Данный эффект, как и в случае снижения потенциала на линзе-экстракторе, также объясняется расчетами С.Д. Таннера [214]. Однако интенсивность сигнала определяемых элементов, как в присутствии, так и в отсутствии матричных элементов в растворе ( $I_{100}/I_n$ , где  $I_{100}$  – интенсивность сигнала изотопа аналита при глубине плазмоотбора 100 усл. ед.,  $I_n$  – интенсивность сигнала изотопа аналита при глубине плазмоотбора 200 – 500 усл. ед.) снижается гораздо сильнее (на 30 – 60 отн. %), чем при изменении потенциала на линзе-экстракторе. Резкое падение чувствительности спектрометра может привести к значительному повышению пределов определения (ПО) целевых аналитов, что является неприемлемым для решения поставленных задач. Исходя из этого, принято решение проводить дальнейшие исследования при стандартном значении глубины пробоотбора – 0 (NexION) и 100 усл. ед. (XSeries II) (Рис. 4.5) [3а, 4а, 6а].

Таблица 4.2 – Условия масс-спектрального анализа исследуемых ФМ-РЗМ

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

#### 4.4 Исследование влияния полиатомных ионов на пределы определения целевых аналитов

Наиболее выраженными помехами при анализе ФМ-РЗМ методом МС-ИСП являются полиатомные ионы, образованные от матрицы, аргона и элементов растворителя, а также двухзарядные ионы, образованные от основных элементов, сигнал которых может влиять на интенсивность сигнала определяемых аналитов ( ${}^n\text{Э}^{++}$ ,  ${}^n\text{Э}^1\text{H}^+$ ,  ${}^n\text{Э}^{12/13}\text{C}^+$ ,  ${}^n\text{Э}^{14/15}\text{N}^+$ ,  ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ), что приводит к повышению их предела определения за счет роста кажущейся концентрации [3а, 4а, 6а].

Для исследования влияния спектральных помех на интенсивность сигнала определяемых аналитов проведена серия экспериментов, в которых анализировали модельные растворы, имитирующие состав выбранных ФМ-РЗМ, с концентрацией основных элементов – 500 мг/л (Таблица 4.3 – 4.9).

Таблица 4.3 – Полиатомные ионы, мешающие определению целевых аналитов в растворе, содержащем 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
Mn	$^{55}Mn$	$^{54}Fe^1H^+$	$0,30 \pm 0,005$
Co	$^{59}Co$	$^{58}Fe^1H^+$	$0,48 \pm 0,01$
Zn	$^{66}Zn$	$^{54}Fe^{12}C^+$	$0,10 \pm 0,002$
Pr	$^{141}Pr$	$^{140}Ce^1H^+$	$1,20 \pm 0,02$
Nd	$^{143}Nd$	$^{142}Ce^1H^+$	$0,85 \pm 0,02$
Sm	$^{149}Sm$	$^{136}Ce^{13}C^+$	$0,04 \pm 0,0007$
	$^{152}Sm$	$^{136}Ce^{16}O^+$ , $^{138}Ce^{14}N^+$ , $^{140}Ce^{12}C^+$	$36,5 \pm 0,75$
	$^{154}Sm$	$^{138}Ce^{16}O^+$ , $^{140}Ce^{14}N^+$ , $^{142}Ce^{12}C^+$	$57,0 \pm 1,05$
Eu	$^{151}Eu$	$^{136}Ce^{15}N^+$	$0,001 \pm 0,00002$
	$^{153}Eu$	$^{136}Ce^{16}O^1H^+$ , $^{138}Ce^{13}C^+$ , $^{138}Ce^{15}N^+$ , $^{140}Ce^{13}C^+$	$1,5 \pm 0,02$
Gd	$^{155}Gd$	$^{138}Ce^{16}O^1H^+$ , $^{140}Ce^{15}N^+$	$0,60 \pm 0,01$
	$^{156}Gd$	$^{140}Ce^{16}O^+$ , $^{142}Ce^{14}N^+$	$3583 \pm 72$
	$^{157}Gd$	$^{140}Ce^{16}O^1H^+$ , $^{142}Ce^{15}N^+$	$1982 \pm 38$
	$^{158}Gd$	$^{142}Ce^{16}O^+$	$468 \pm 60$
Tb	$^{159}Tb$	$^{142}Ce^{16}O^1H^+$	$44,0 \pm 0,7$

Таблица 4.4 – Полиатомные ионы, мешающие определению целевых аналитов в растворе, содержащем 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав NdFeB

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
Al	$^{27}Al$	$^{10}B^{16}O^1H^+$ , $^{11}B^{16}O^+$	$0,16 \pm 0,003$
Mn	$^{55}Mn$	$^{54}Fe^1H^+$	$1,0 \pm 0,01$
Co	$^{59}Co$	$^{58}Fe^1H^+$	$6,5 \pm 0,12$
Zn	$^{66}Zn$	$^{54}Fe^{12}C^+$	$4,0 \pm 0,06$
Sm	$^{147}Sm$	$^{146}Nd^1H^+$	$1,10 \pm 0,02$
	$^{149}Sm$	$^{148}Nd^1H^+$	$0,42 \pm 0,006$
	$^{154}Sm$	$^{142}Nd^{12}C^+$	$0,01 \pm 0,0002$



Окончание Таблицы 4.4

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
Gd	$^{155}\text{Gd}$	$^{142}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$ , $^{143}\text{Nd}^{12}\text{C}^+$	$0,03 \pm 0,0004$
	$^{156}\text{Gd}$	$^{142}\text{Nd}^{14}\text{N}^+$ , $^{143}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$ , $^{144}\text{Nd}^{12}\text{C}^+$ ,	$0,04 \pm 0,0007$
	$^{157}\text{Gd}$	$^{142}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$ , $^{143}\text{Nd}^{14}\text{N}^+$ , $^{144}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$ , $^{145}\text{Nd}^{12}\text{C}^+$	$0,03 \pm 0,0005$
	$^{158}\text{Gd}$	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ , $^{143}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$ , $^{144}\text{Nd}^{14}\text{N}^+$ , $^{145}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$ , $^{146}\text{Nd}^{12}\text{C}^+$	$129 \pm 2,5$
Eu	$^{151}\text{Eu}$	$^{150}\text{Nd}^{1}\text{H}^+$	$0,10 \pm 0,002$
Tb	$^{159}\text{Tb}$	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , $^{146}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$ , $^{144}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$ , $^{150}\text{Nd}^{1}\text{H}^+$	$93,0 \pm 1,6$
Dy	$^{161}\text{Dy}$	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ , $^{146}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$ , $^{148}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$	$357 \pm 7,0$
	$^{162}\text{Dy}$	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$	$82,0 \pm 1,2$
	$^{163}\text{Dy}$	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , $^{148}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$ , $^{150}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$	$37,0 \pm 0,6$
	$^{164}\text{Dy}$	$^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ , $^{150}\text{Nd}^{14}\text{N}^+$	$23,0 \pm 0,4$
Ho	$^{165}\text{Ho}$	$^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , $^{150}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$	$3,5 \pm 0,07$
Er	$^{166}\text{Er}$	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$	$145 \pm 2,8$
	$^{167}\text{Er}$	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$	$16,0 \pm 0,3$

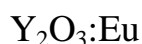
Таблица 4.5 – Полиатомные ионы, мешающие определению целевых аналитов в растворе, содержащем 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав SmCo

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
Ni	$^{60}\text{Ni}$	$^{59}\text{Co}^{1}\text{H}^+$	$0,20 \pm 0,003$
Eu	$^{151}\text{Eu}$	$^{150}\text{Sm}^{1}\text{H}^+$	$0,06 \pm 0,001$
	$^{153}\text{Eu}$	$^{152}\text{Sm}^{1}\text{H}^+$	$0,35 \pm 0,007$
Gd	$^{155}\text{Gd}$	$^{154}\text{Sm}^{1}\text{H}^+$	$0,70 \pm 0,001$
	$^{156}\text{Gd}$	$^{144}\text{Sm}^{12}\text{C}^+$	$0,20 \pm 0,003$
	$^{157}\text{Gd}$	$^{144}\text{Sm}^{13}\text{C}^+$	$0,11 \pm 0,001$
	$^{158}\text{Gd}$	$^{144}\text{Sm}^{14}\text{N}^+$	$0,12 \pm 0,002$
Tb	$^{159}\text{Tb}$	$^{144}\text{Sm}^{15}\text{N}^+$ , $^{147}\text{Sm}^{12}\text{C}^+$	$0,08 \pm 0,001$
Dy	$^{161}\text{Dy}$	$^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , $^{147}\text{Sm}^{14}\text{N}^+$ , $^{148}\text{Sm}^{13}\text{C}^+$ , $^{149}\text{Sm}^{12}\text{C}^+$	$2,05 \pm 0,03$

Окончание Таблицы 4.5

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
Dy	$^{162}\text{Dy}$	$^{147}\text{Sm}^{15}\text{N}^+$ , $^{148}\text{Sm}^{14}\text{N}^+$ , $^{149}\text{Sm}^{13}\text{C}^+$ , $^{150}\text{Sm}^{12}\text{C}^+$	$3,51 \pm 0,06$
	$^{163}\text{Dy}$	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ , $^{148}\text{Sm}^{15}\text{N}^+$ , $^{149}\text{Sm}^{14}\text{N}^+$ , $^{150}\text{Sm}^{13}\text{C}^+$	$50,5 \pm 1,0$
	$^{164}\text{Dy}$	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ , $^{149}\text{Sm}^{15}\text{N}^+$ , $^{150}\text{Sm}^{14}\text{N}^+$ , $^{152}\text{Sm}^{13}\text{C}^+$	$18,0 \pm 0,3$
Ho	$^{165}\text{Ho}$	$^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ , $^{150}\text{Sm}^{15}\text{N}^+$ , $^{152}\text{Sm}^{13}\text{C}^+$	$5,04 \pm 0,01$
Er	$^{166}\text{Er}$	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ , $^{152}\text{Sm}^{14}\text{N}^+$ , $^{154}\text{Sm}^{12}\text{C}^+$	$115 \pm 1,8$
	$^{167}\text{Er}$	$^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{152}\text{Sm}^{15}\text{N}^+$ , $^{154}\text{Sm}^{13}\text{C}^+$	$4,02 \pm 0,07$
	$^{168}\text{Er}$	$^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ , $^{154}\text{Sm}^{14}\text{N}^+$	$110 \pm 2,0$
	$^{170}\text{Er}$	$^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$	$150 \pm 2,5$
Tm	$^{169}\text{Tm}$	$^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{154}\text{Sm}^{15}\text{N}^+$	$2,03 \pm 0,03$
Yb	$^{171}\text{Yb}$	$^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$15,2 \pm 0,3$

Таблица 4.6 – Полиатомные ионы, мешающие определению элементов в растворе, содержащем 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав



Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
Sm	$^{152}\text{Sm}$	$^{151}\text{Eu}^1\text{H}^+$	$0,18 \pm 0,002$
	$^{154}\text{Sm}$	$^{153}\text{Eu}^1\text{H}^+$	$0,22 \pm 0,003$
Dy	$^{163}\text{Dy}$	$^{151}\text{Eu}^{12}\text{C}^+$	$0,005 \pm 0,0001$
	$^{164}\text{Dy}$	$^{151}\text{Eu}^{13}\text{C}^+$	$0,006 \pm 0,0001$
Ho	$^{165}\text{Ho}$	$^{151}\text{Eu}^{14}\text{N}^+$ , $^{153}\text{Eu}^{12}\text{C}^+$	$0,005 \pm 0,0001$
Er	$^{166}\text{Er}$	$^{151}\text{Eu}^{15}\text{N}^+$ , $^{153}\text{Eu}^{13}\text{C}^+$	$0,01 \pm 0,0002$
	$^{167}\text{Er}$	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$ , $^{153}\text{Eu}^{14}\text{N}^+$	$4,23 \pm 0,06$
	$^{168}\text{Er}$	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , $^{153}\text{Er}^{15}\text{N}^+$	$3,83 \pm 0,07$
Tm	$^{169}\text{Tm}$	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$	$11,2 \pm 0,20$
Yb	$^{171}\text{Yb}$	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$0,04 \pm 0,0008$

Таблица 4.7 – Полиатомные ионы, мешающие определению целевых аналитов в растворе, содержащем 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
Ti	$^{46}Ti$	$^{45}Sc^1H^+$	$0,07 \pm 0,001$
Fe	$^{57}Fe$	$^{45}Sc^{12}C^+ / ^{40}Ar^{16}O^1H^+$	$4,62 \pm 0,08$
Co	$^{59}Co$	$^{45}Sc^{14}N^+$	$0,003 \pm 0,00005$
Ni	$^{58}Ni$	$^{45}Sc^{13}C^+$	$0,002 \pm 0,00004$
	$^{60}Ni$	$^{45}Sc^{15}N^+$	$0,001 \pm 0,00002$
	$^{61}Ni$	$^{45}Sc^{16}O^+$	$108 \pm 2,0$
	$^{62}Ni$	$^{45}Sc^{16}O^1H^+$	$7,83 \pm 0,14$
Pr	$^{141}Pr$	$^{140}Ce^1H^+$	$0,001 \pm 0,00002$
Eu	$^{153}Eu$	$^{136}Ce^{16}O^1H^+, ^{138}Ce^{13}C^+, ^{138}Ce^{15}N^+, ^{140}Ce^{13}C^+, ^{152}Gd^1H^+$	$0,95 \pm 0,02$
Tb	$^{159}Tb$	$^{142}Ce^{16}O^1H^+^{158}, Gd^1H^+$	$0,45 \pm 0,01$
Dy	$^{161}Dy$	$^{160}Gd^1H^+$	$0,70 \pm 0,01$
	$^{164}Dy$	$^{152}Gd^{12}C^+$	$0,07 \pm 0,001$
Ho	$^{165}Ho$	$^{152}Gd^{13}C^+$	$0,003 \pm 0,00005$
Er	$^{166}Er$	$^{152}Gd^{14}N^+, ^{154}Gd^{12}C^+$	$0,09 \pm 0,002$
	$^{167}Er$	$^{152}Gd^{15}N^+, ^{154}Gd^{13}C^+$	$0,09 \pm 0,002$
	$^{168}Er$	$^{152}Gd^{16}O^+, ^{154}Gd^{14}N^+, ^{155}Gd^{13}C^+, ^{156}Gd^{12}C^+$	$2,5 \pm 0,04$
Tm	$^{169}Tm$	$^{152}Gd^{16}O^1H^+, ^{154}Gd^{15}N^+, ^{155}Gd^{14}N^+, ^{156}Gd^{13}C^+, ^{157}Gd^{12}C^+$	$2,75 \pm 0,05$
Yb	$^{171}Yb$	$^{154}Gd^{16}O^1H^+, ^{155}Gd^{16}O^+, ^{156}Gd^{15}N^+, ^{157}Gd^{14}N^+, ^{158}Gd^{13}C^+$	$178 \pm 3,4$
Yb	$^{172}Yb$	$^{155}Gd^{16}O^1H^+, ^{156}Gd^{16}O^+, ^{157}Gd^{15}N^+, ^{158}Gd^{14}N^+, ^{160}Gd^{12}C^+$	$174 \pm 3,6$
	$^{173}Yb$	$^{156}Gd^{16}O^1H^+, ^{157}Gd^{16}O^+, ^{158}Gd^{15}N^+, ^{160}Gd^{13}C^+$	$183 \pm 3,4$
	$^{174}Yb$	$^{157}Gd^{16}O^1H^+, ^{158}Gd^{16}O^+, ^{160}Gd^{14}N^+$	$169 \pm 3,0$
Lu	$^{175}Lu$	$^{158}Gd^{16}O^1H^+, ^{160}Gd^{15}N^+$	$15,1 \pm 0,3$

Таблица 4.8 – Полиатомные ионы, мешающие определению целевых аналитов в растворе, содержащем 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация, мкг/л
Eu	<sup>153</sup> Eu	<sup>152</sup> Gd <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	1,10 ± 0,02
Dy	<sup>161</sup> Dy	<sup>160</sup> Gd <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	0,84 ± 0,01
	<sup>164</sup> Dy	<sup>152</sup> Gd <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	0,12 ± 0,002
Ho	<sup>165</sup> Ho	<sup>152</sup> Gd <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	0,005 ± 0,0001
Er	<sup>166</sup> Er	<sup>152</sup> Gd <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>154</sup> Gd <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	0,11 ± 0,002
	<sup>167</sup> Er	<sup>152</sup> Gd <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>154</sup> Gd <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	0,12 ± 0,002
	<sup>168</sup> Er	<sup>152</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>154</sup> Gd <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>155</sup> Gd <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>156</sup> Gd <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	3,2 ± 0,05
Tm	<sup>169</sup> Tm	<sup>152</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>154</sup> Gd <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>155</sup> Gd <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>156</sup> Gd <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>157</sup> Gd <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	3,46 ± 0,06
Yb	<sup>171</sup> Yb	<sup>154</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>155</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>156</sup> Gd <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>157</sup> Gd <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>158</sup> Gd <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>159</sup> Tb <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	268 ± 5,2
	<sup>172</sup> Yb	<sup>155</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>157</sup> Gd <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>158</sup> Gd <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>159</sup> Tb <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>160</sup> Gd <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	265 ± 5,0
	<sup>173</sup> Yb	<sup>156</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>157</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>158</sup> Gd <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>159</sup> Tb <sup>14</sup> N <sup>+</sup> , <sup>160</sup> Gd <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	274 ± 5,4
	<sup>174</sup> Yb	<sup>157</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>158</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>159</sup> Tb <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>160</sup> Gd <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	186 ± 3,7
Lu	<sup>175</sup> Lu	<sup>158</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>160</sup> Gd <sup>15</sup> N <sup>+</sup>	18,3 ± 0,2

Таблица 4.9 – Полиатомные ионы, мешающие определению целевых аналитов в растворе, содержащем 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Yb,Er

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация, мкг/л
Dy	<sup>163</sup> Dy	<sup>162</sup> Er <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	0,04 ± 0,0006
	<sup>164</sup> Dy	<sup>164</sup> Er <sup>+</sup>	Не опр.
Ho	<sup>165</sup> Ho	<sup>164</sup> Er <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	0,09 ± 0,002
Tm	<sup>169</sup> Tm	<sup>168</sup> Yb <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>168</sup> Er <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	0,06 ± 0,0007
Lu	<sup>175</sup> Lu	<sup>162</sup> Er <sup>13</sup> C <sup>+</sup> , <sup>174</sup> Yb <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	0,51 ± 0,01

Исходя из полученных результатов, выявлены изотопы определяемых аналитов без влияния на их ПО полиатомных ионов, образованных от матричных элементов, либо с незначительным влиянием, позволяющим определять элемент в границах требований к содержанию целевых аналитов (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Изотопы определяемых аналитов без влияния либо с незначительным влиянием полиатомных ионов, образованных от матричных элементов

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

Двухзарядные ионы, образованные от матричных элементов, не мешают определению целевых аналитов. Наиболее сильное повышение кажущейся концентрации определяемых элементов вызывают полиатомные ионы, образованные от РЗЭ или Ar и кислорода ( ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  ${}^n\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ). Данный тип спектральных помех в ряде случаев приводит к значительному повышению пределов определения целевых элементов (Таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Значения минимальной кажущейся концентрации определяемых элементов, подверженных влиянию ионов  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  и  ${}^n\text{РЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  в растворах, содержащих 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав ФМ-РЗМ

ФМ-РЗМ	Полиатомный ион	Изотоп определяемого элемента	Кажущаяся концентрация, мкг/л
$\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$	${}^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{155}\text{Gd}$	$0,60 \pm 0,01$
	${}^{42}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{159}\text{Tb}$	$44,0 \pm 0,7$
NdFeB	${}^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{159}\text{Tb}$	$93,0 \pm 1,6$
	${}^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{163}\text{Dy}$	$37,0 \pm 0,6$
	${}^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{165}\text{Ho}$	$3,5 \pm 0,07$
SmCo	${}^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{161}\text{Dy}$	$2,05 \pm 0,03$
	${}^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , ${}^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$	${}^{165}\text{Ho}$	$5,04 \pm 0,01$
	${}^{50}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{167}\text{Er}$	$4,02 \pm 0,07$
	${}^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{169}\text{Tm}$	$2,03 \pm 0,03$
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	${}^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$	${}^{169}\text{Tm}$	$11,2 \pm 0,20$
$\text{Gd}_{2,73}\text{Ce}_{0,02}\text{Sc}_{1,0}\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$	${}^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{169}\text{Tm}$	$2,75 \pm 0,05$
	${}^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , ${}^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$	${}^{171}\text{Yb}$	$178 \pm 3,4$
	${}^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{175}\text{Lu}$	$15,1 \pm 0,3$
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$	${}^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{169}\text{Tm}$	$3,46 \pm 0,06$
	${}^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , ${}^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$	${}^{171}\text{Yb}$	$268 \pm 5,2$
	${}^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , ${}^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$	${}^{175}\text{Lu}$	$18,3 \pm 0,2$

Высокая эффективность образования ионов  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$  связана с присутствием большого количества  $\text{O}_2$  в плазме, высокими значениями энергии диссоциации связи "PЗЭ–O" (350 – 790 кДж/моль) (Таблица 4.12) и низкими значениями первого потенциала ионизации нейтральной молекулы "PЗЭ–O" ("Ce–O" – 5,2 кДж/моль) [136].

Таблица 4.12 – Значения энергии диссоциации связи "PЗЭ–O" [136]

PЗЭ	Энергия диссоциации связи "PЗЭ–O", кДж/моль	PЗЭ	Энергия диссоциации связи "PЗЭ–O", кДж/моль
Sc	670 ± 13	Gd	712 ± 17
Y	712 ± 13	Tb	703 ± 13
La	795 ± 13	Dy	603 ± 21
Ce	791 ± 12,6	Ho	615 ± 13
Pr	749 ± 17	Er	607 ± 13
Nd	707 ± 17	Tm	557 ± 13
Pm	670 ± 63	Yb	352 ± 42
Sm	615 ± 13	Lu	691 ± 13
Eu	553 ± 13		

Ионы  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  образуются в меньшем количестве, по сравнению с ионами  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$ . Их образование в плазме объясняется наличием паров воды, а также физико-химическими параметрами связи "PЗЭ–O–H" [218]. В случае анализа материалов, содержащих в качестве основного элемента Ce, полиатомные ионы указанных типов повышают пределы определения для Gd и Tb; материалов на основе Nd – для Tb, Dy, Ho; на основе Sm – для Dy, Ho, Er, Tm; на основе Eu – для Tm, на основе Gd – для Tm, Yb, Lu; на основе Tb – для Lu. Ионы типа  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  и  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  мешают определению Fe для всех анализируемых методом МС-ИСП материалов, в том числе на основе ФМ-РЗМ.

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

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

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

Для оценки влияния скорости расхода He на ПО целевых аналитов, подверженных влиянию ионов  $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{+}$ ,  $^{n}\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^{+}$ ,  $^{n}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$  и  $^{n}\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$ , а также на интенсивность сигнала определяемых элементов, оценены значения кажущейся концентрации для Tb и Dy при анализе  $\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$ ; для Tb, Dy, Ho при анализе NdFeB; для Dy, Ho, Er, Tm при анализе SmCo; для Tm при анализе  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ; для Tm, Yb, Lu при анализе  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  и  $\text{Gd}_{2,73}\text{Ce}_{0,02}\text{Sc}_{1,0}\text{Al}_{4,25}\text{O}_{12}$ . Исследуемые растворы содержали 500 мг/л основных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ. Серия экспериментов проведена при выбранных ранее условиях МС-ИСП анализа и построении градуировочной зависимости в стандартном режиме работы масс-спектрометра (I).

Как и ожидалось, с увеличением скорости расхода He кажущаяся концентрация от ионов  $^{n}\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^{+}$  и  $^{n}\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$  снижается (Таблица 4.13).

Таблица 4.13 Кажущаяся концентрация определяемых элементов в зависимости от скорости расхода He (I)

№	Матрица	Изотопы определяемых элементов	Кажущаяся концентрация, мкг/л			
			He – 0 мл/мин	He – 5 мл/мин	He – 6,5 мл/мин	He – 7,25 мл/мин
1	$\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$	$^{155}\text{Gd}$	0,60	0,08	0,01	0,003
		$^{159}\text{Tb}$	44,0	0,62	0,02	0,01



Окончание Таблицы 4.13

№	Матрица	Изотопы определяемых элементов	Кажущаяся концентрация, мкг/л			
			He – 0 мл/мин	He – 5 мл/мин	He – 6,5 мл/мин	He – 7,25 мл/мин
2	NdFeB	<sup>159</sup> Tb	93,0	1,28	0,39	0,13
		<sup>165</sup> Ho	3,5	0,21	0,02	0,005
		<sup>163</sup> Dy	37,0	0,58	0,38	0,10
3	SmCo	<sup>161</sup> Dy	2,05	0,18	0,06	0,03
		<sup>165</sup> Ho	5,04	0,37	0,18	0,05
		<sup>167</sup> Er	4,02	0,31	0,12	0,04
		<sup>169</sup> Tm	2,03	0,17	0,04	0,01
4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	<sup>169</sup> Tm	11,20	0,75	0,34	0,20
5	Gd <sub>2,73</sub> Ce <sub>0,02</sub> Sc <sub>1,0</sub> Al <sub>4,25</sub> O <sub>12</sub>	<sup>169</sup> Tm	2,75	0,23	0,03	0,01
		<sup>171</sup> Yb	178	6,63	1,05	0,70
		<sup>175</sup> Lu	15,1	0,95	0,16	0,07
6	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb	<sup>169</sup> Tm	3,46	0,32	0,04	0,005
		<sup>171</sup> Yb	268	4,57	1,98	0,96
		<sup>175</sup> Lu	18,3	1,12	0,25	0,02
7	3 – 6	<sup>54</sup> Fe	8,6	0,003	0,0008	–
		<sup>57</sup> Fe	7,8	0,022	0,005	–

Это связано со столкновением полиатомных ионов в ячейке с He, их фрагментацией (диссоциацией) и частичной потерей кинетической энергии, что приводит к отсеву ионов потенциальным барьером на выходе ионного пучка из ячейки по принципу дискриминации по кинетической энергии [215-216]. Однако параллельно с этим уменьшается интенсивность сигнала определяемых элементов: при скорости расхода He – 5 мл/мин – в 7 – 8 раз, при 6,5 мл/мин – в 30 – 35 раз, при 7,25 мл/мин – в 75 – 80 раз в зависимости от исследуемой матрицы. Данный эффект связан с тем, что с увеличением количества He, концентрация определяемых ионов в пучке, поступающем на квадруполь, снижается. В результате исследований, выбран поток He с расходом – 6,5 мл/мин. Выбор обоснован тем, что с дальнейшим повышением скорости расхода He, интенсивность сигнала определяемых элементов падает соразмерно уменьшению кажущейся концентрации от ионов  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$  и  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  (в 2 – 5 раз).

На втором этапе изучено влияние скорости расхода He на кажущуюся концентрацию от ионов  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  и  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  при построении градуировочной зависимости в режиме КЕД (II). Полученные в ходе исследования результаты подтверждают информацию о том, что использование столкновительной ячейки с He не приводит к полному подавлению полиатомных ионов, образованных от PЗЭ и кислорода. В результате работы показано, что происходит снижение кажущейся концентрации от ионов  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$  и  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  при анализе ФМ-РЗМ на порядок (Таблица 4.14). Полученные результаты можно объяснить высокой энергией диссоциации связи "PЗЭ–O", а также концентрацией исследуемых растворов. Так, например, энергия диссоциации связи "Eu–O" составляет  $553 \pm 13$  кДж/моль, подавление ионов  ${}^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$  происходит в 29,5 раза (концентрация Eu в растворе  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  – 42,5 мг/л), в то же время, энергия диссоциации связи "Gd–O" –  $712 \pm 17$  кДж/моль (Таблица 4.12), снижение интенсивности ионов  ${}^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$  происходит в 9 раз (концентрация Gd в растворе  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$  – 460 мг/л) (Таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Значения кажущейся концентрации аналитов, подверженных влиянию ионов  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^n\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  и  ${}^n\text{PЗЭ}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$

№	Матрица	Полиатомный ион	Изотоп определяемого элемента	Кажущаяся концентрация без применения столкновительной ячейки, мкг/л	Кажущаяся концентрация с применением столкновительной ячейки (II), мкг/л
1	$\text{Y}_{2,5}\text{Ce}_{0,5}$ $\text{Fe}_{2,5}$ $\text{Ga}_{2,5}\text{O}_{12}$	${}^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{155}\text{Gd}$	$0,60 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,002$
		${}^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{159}\text{Tb}$	$44,0 \pm 0,7$	$1,20 \pm 0,06$
2	NdFeB	${}^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{159}\text{Tb}$	$93,0 \pm 1,6$	$8,45 \pm 0,40$
		${}^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{163}\text{Dy}$	$37,0 \pm 0,6$	$3,05 \pm 0,15$
		${}^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{165}\text{Ho}$	$3,5 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,02$
3	SmCo	${}^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{161}\text{Dy}$	$2,05 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,01$
		${}^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ , ${}^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$	${}^{165}\text{Ho}$	$5,04 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,03$
		${}^{50}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{167}\text{Er}$	$4,02 \pm 0,07$	$0,45 \pm 0,02$
		${}^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	${}^{169}\text{Tm}$	$2,03 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,01$
4	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	${}^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$	${}^{169}\text{Tm}$	$11,2 \pm 0,20$	$0,38 \pm 0,02$

Окончание Таблицы 4.14

№	Матрица	Полиатомный ион	Изотоп определяемого элемента	Кажущаяся концентрация без применения столкновительной ячейки, мкг/л	Кажущаяся концентрация с применением столкновительной ячейки (II), мкг/л
5	Gd <sub>2,73</sub> Ce <sub>0,02</sub> Sc <sub>1,0</sub> Al <sub>4,25</sub> O <sub>12</sub>	<sup>152</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>169</sup> Tm	2,75 ± 0,05	0,30 ± 0,015
		<sup>154</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>155</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>171</sup> Yb	178 ± 3,4	20,0 ± 0,95
		<sup>158</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>175</sup> Lu	15,1 ± 0,3	1,60 ± 0,08
6	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Tb	<sup>152</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>169</sup> Tm	3,46 ± 0,06	0,43 ± 0,02
		<sup>154</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>155</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>171</sup> Yb	268 ± 5,2	32,3 ± 1,6
		<sup>158</sup> Gd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>159</sup> Tb <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>175</sup> Lu	18,3 ± 0,2	2,20 ± 0,10
7	3 – 6	<sup>38</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>54</sup> Fe	8,6 ± 0,03	0,30 ± 0,008
		<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup>	<sup>57</sup> Fe	7,8 ± 0,05	0,35 ± 0,015

В результате проведенных исследований, можно констатировать, что при определении Gd и Tb в керамике на основе Y<sub>2,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>Ga<sub>2,5</sub>O<sub>12</sub>; Tb, Dy и Ho магнитах на основе сплава NdFeB; Dy, Ho, Er и Tm в магнитах на основе сплава SmCo; Tm в люминофорах на основе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu; Tm, Yb, Lu в керамике на основе Gd<sub>2,73</sub>Ce<sub>0,02</sub>Sc<sub>1,0</sub>Al<sub>4,25</sub>O<sub>12</sub> и люминофорах на основе Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb, а также Fe в выбранных ФМ-РЗМ (Fe – НРЗП), для получения лучших ПО необходимо использовать столкновительную ячейку.

#### 4.6 Оценка пределов определения целевых аналитов

Пределы определения оценены с использованием *10S*-критерия для 10 параллельных измерений модельных растворов, содержащих 500 мг/л матрицы, имитирующих состав исследуемых ФМ-РЗМ (Таблица 4.15 – 4.19). Измерения проведены при выбранных условиях анализа (Таблица 4.2) с использованием столкновительной ячейки для определения изотопов элементов, подверженных спектральным помехам от основного элемента / Ar и кислорода (He – 6,5 мл/мин). Пределы определения (ПО) оценены для

целевых примесных элементов, перечень которые приведены в разделе 1.2 "Требования к качеству ФМ-РЗМ" (Таблица 1.2 – 1.6).

Таблица 4.15 – Пределы определения целевых аналитов в магнитах на основе сплава SmCo

Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г	Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г
Mg	<sup>24</sup> Mg	0,30	Mo	<sup>97</sup> Mo	2,0
	<sup>25</sup> Mg	0,30	La	<sup>139</sup> La	0,02
Al	<sup>27</sup> Al	0,10	Ce	<sup>140</sup> Ce	0,02
Si	<sup>29</sup> Si	25,0	Pr	<sup>141</sup> Pr	0,04
Sc	<sup>45</sup> Sc	0,10	Nd	<sup>143</sup> Nd	0,05
Ti	<sup>46</sup> Ti	0,10		<sup>145</sup> Nd	0,07
	<sup>47</sup> Ti	0,10		<sup>146</sup> Nd	0,06
Cr	<sup>52</sup> Cr	3,0	Eu	<sup>153</sup> Eu	0,06
	<sup>53</sup> Cr	4,0		<sup>153</sup> Eu	0,80
Mn	<sup>55</sup> Mn	0,10	Gd	<sup>158</sup> Gd	0,10
Fe	<sup>54</sup> Fe*	0,80		<sup>160</sup> Gd	0,40
	<sup>57</sup> Fe*	1,0	Tb	<sup>159</sup> Tb	0,10
Ni	<sup>60</sup> Ni	0,10	Dy	<sup>161</sup> Dy*	0,55
	<sup>61</sup> Ni	0,08	Ho	<sup>165</sup> Ho*	1,20
	<sup>62</sup> Ni	0,06	Er	<sup>167</sup> Er*	1,0
Cu	<sup>63</sup> Cu	0,20	Tm	<sup>169</sup> Tm*	2,0
	<sup>65</sup> Cu	0,30	Yb	<sup>172</sup> Yb	0,05
Y	<sup>89</sup> Y	0,03		<sup>173</sup> Yb	0,06
Zr	<sup>90</sup> Zr	0,06	Lu	<sup>175</sup> Lu	0,03
	<sup>91</sup> Zr	0,06	Hf	<sup>177</sup> Hf	0,10
Nb	<sup>93</sup> Nb	1,0	Hf	<sup>178</sup> Hf	0,20
Mo	<sup>95</sup> Mo	2,0		<sup>179</sup> Hf	0,10

\* Приведены ПО, полученные с применением столкновительной ячейки для определения изотопов, подверженных спектральным помехам от полиатомных ионов кислорода

Таблица 4.16 – Пределы определения целевых аналитов в магнитах на основе сплава NdFeB

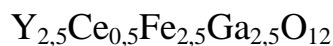
Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г	Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г
Mg	<sup>24</sup> Mg	0,15	Mo	<sup>95</sup> Mo	0,20
	<sup>25</sup> Mg	0,20		<sup>97</sup> Mo	0,30
Al	<sup>27</sup> Al	0,35	La	<sup>139</sup> La	0,01
Si	<sup>29</sup> Si	20,0	Ce	<sup>140</sup> Ce	0,02
Sc	<sup>45</sup> Sc	0,02	Pr	<sup>141</sup> Pr	0,08
Ti	<sup>46</sup> Ti	0,06	Sm	<sup>152</sup> Sm	0,04

Окончание Таблицы 4.16

Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г	Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г
Ti	<sup>47</sup> Ti	0,08	Sm	<sup>154</sup> Sm	0,02
V	<sup>51</sup> V	0,10	Eu	<sup>151</sup> Eu	0,30
Cr	<sup>52</sup> Cr	0,10		<sup>153</sup> Eu	0,02
	<sup>53</sup> Cr	0,08	Gd	<sup>155</sup> Gd	0,10
Mn	<sup>55</sup> Mn	2,50	Gd	<sup>156</sup> Gd	0,08
Co	<sup>59</sup> Co	12,5	Tb	<sup>159</sup> Tb*	17,2
Ni	<sup>60</sup> Ni	1,0	Dy	<sup>163</sup> Dy*	6,40
	<sup>61</sup> Ni	0,40	Ho	<sup>165</sup> Ho*	0,70
	<sup>62</sup> Ni	0,10	Er	<sup>168</sup> Er	0,40
Cu	<sup>63</sup> Cu	0,10	Tm	<sup>169</sup> Tm	0,01
	<sup>65</sup> Cu	0,15	Yb	<sup>171</sup> Yb	0,02
Zn	<sup>66</sup> Zn	8,0		<sup>172</sup> Yb	0,02
	<sup>67</sup> Zn	1,0		<sup>173</sup> Yb	0,04
	<sup>68</sup> Zn	0,20		<sup>174</sup> Yb	0,04
Y	<sup>89</sup> Y	0,01	Lu	<sup>175</sup> Lu	0,03
Nb	<sup>93</sup> Nb	0,20			

\* Приведены ПО, полученные с применением столкновительной ячейки для определения изотопов, подверженных спектральным помехам от полиатомных ионов кислорода

Таблица 4.17 – Пределы определения целевых аналитов в керамике на основе



Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г	Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г
Mg	<sup>24</sup> Mg	0,20	Te	<sup>126</sup> Te	0,04
	<sup>25</sup> Mg	0,20	La	<sup>139</sup> La	0,02
Al	<sup>27</sup> Al	0,20	Pr	<sup>141</sup> Pr	2,6
Si	<sup>29</sup> Si	25,0	Nd	<sup>145</sup> Nd	0,04
P	<sup>31</sup> P	20,0		<sup>146</sup> Nd	0,01
Ca	<sup>42</sup> Ca	2,0	Sm	<sup>147</sup> Sm	0,02
Sc	<sup>45</sup> Sc	0,02	Sm	<sup>149</sup> Sm	0,03
Cr	<sup>52</sup> Cr	0,08	Eu	<sup>151</sup> Eu	0,03
	<sup>53</sup> Cr	0,06	Gd	<sup>155</sup> Gd*	0,10
Mn	<sup>55</sup> Mn	0,70		<sup>160</sup> Gd	0,20
Co	<sup>59</sup> Co	1,10	Tb	<sup>159</sup> Tb*	2,60
Ni	<sup>60</sup> Ni	0,20	Dy	<sup>161</sup> Dy	0,01
	<sup>61</sup> Ni	0,10		<sup>162</sup> Dy	0,01
	<sup>62</sup> Ni	0,08		<sup>163</sup> Dy	0,02
Cu	<sup>63</sup> Cu	0,06		<sup>164</sup> Dy	0,02
	<sup>65</sup> Cu	0,20	Ho	<sup>165</sup> Ho	0,02
Zn	<sup>66</sup> Zn	0,30	Er	<sup>166</sup> Er	0,05
	<sup>67</sup> Zn	0,20		<sup>167</sup> Er	0,03

Окончание Таблицы 4.17

Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г	Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г
	<sup>68</sup> Zn	0,06		<sup>168</sup> Er	0,03
Se	<sup>82</sup> Se	4,0	Tm	<sup>169</sup> Tm	0,02
Cd	<sup>111</sup> Cd	0,02	Yb	<sup>171</sup> Yb	0,05
	<sup>112</sup> Cd	0,03		<sup>172</sup> Yb	0,01
	<sup>114</sup> Cd	0,03		<sup>173</sup> Yb	0,02
		<sup>174</sup> Yb		0,02	
Sn	<sup>117</sup> Sn	0,10	Lu	<sup>175</sup> Lu	0,04
	<sup>118</sup> Sn	0,10	Pb	<sup>206</sup> Pb	0,08
	<sup>119</sup> Sn	0,20		<sup>207</sup> Pb	0,05
	<sup>120</sup> Sn	0,20		<sup>208</sup> Pb	0,02
Te	<sup>125</sup> Te	0,01			

\* Приведены ПО, полученные с применением столкновительной ячейки для определения изотопов, подверженных спектральным помехам от полиатомных ионов кислорода

Таблица 4.18 – Пределы определения целевых аналитов в керамике на основе



Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г	Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г
Mg	<sup>24</sup> Mg	0,2	Nd	<sup>143</sup> Nd	0,04
	<sup>25</sup> Mg	0,2		<sup>145</sup> Nd	0,01
Si	<sup>29</sup> Si	25,0		<sup>146</sup> Nd	0,02
Ti	<sup>47</sup> Ti	0,04	Sm	<sup>147</sup> Sm	0,02
V	<sup>51</sup> V	0,10		<sup>149</sup> Sm	0,03
Cr	<sup>52</sup> Cr	0,04	Eu	<sup>151</sup> Eu	0,02
	<sup>53</sup> Cr	0,06	Tb	<sup>159</sup> Tb	2,0
Mn	<sup>55</sup> Mn	0,08	Dy	<sup>161</sup> Dy	1,5
Fe	<sup>54</sup> Fe*	0,75	Dy	<sup>162</sup> Dy	0,01
Co	<sup>59</sup> Co	0,05		<sup>163</sup> Dy	0,02
Ni	<sup>58</sup> Ni	0,10		<sup>164</sup> Dy	0,03
	<sup>60</sup> Ni	0,10	Ho	<sup>165</sup> Ho	0,01
Cu	<sup>63</sup> Cu	0,03	Er	<sup>166</sup> Er	0,30
	<sup>65</sup> Cu	0,07		<sup>167</sup> Er	0,25
Y	<sup>89</sup> Y	0,02	Tm	<sup>169</sup> Tm*	0,75
La	<sup>139</sup> La	0,03	Yb	<sup>171</sup> Yb*	41,5
Ce	<sup>140</sup> Ce	0,05	Lu	<sup>175</sup> Lu*	3,6
Pr	<sup>141</sup> Pr	0,02			

\* Приведены ПО, полученные с применением столкновительной ячейки для определения изотопов, подверженных спектральным помехам от полиатомных ионов кислорода

Таблица 4.19 – Пределы определения целевых аналитов в люминофорах на основе  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Yb,Er$ ,  $Gd_2O_2S:Tb$

Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г		
		Матрица		
		$Y_2O_3:Eu$	$Y_2O_2S:Yb,Er$	$Gd_2O_2S:Tb$
Sc	$^{45}Sc$	0,01	0,02	0,02
V	$^{51}V$	0,10	0,10	0,15
Cr	$^{52}Cr$	0,03	0,04	0,03
	$^{53}Cr$	0,06	0,06	0,07
Mn	$^{55}Mn$	0,02	0,01	0,02
Fe	$^{54}Fe^*$	0,50	0,55	0,50
	$^{57}Fe^*$	0,75	0,80	0,75
Co	$^{59}Co$	0,04	0,06	0,06
Ni	$^{58}Ni$	0,10	0,10	0,20
	$^{60}Ni$	0,04	0,04	0,05
	$^{61}Ni$	0,04	0,03	0,03
	$^{62}Ni$	0,04	0,04	0,06
Cu	$^{63}Cu$	0,04	0,04	0,03
	$^{65}Cu$	0,03	0,02	0,04
Y	$^{89}Y$	Осн.	Осн.	0,02
La	$^{139}La$	0,02	0,04	0,02
Ce	$^{140}Ce$	0,03	0,03	0,05
Pr	$^{141}Pr$	0,02	0,02	0,03
Nd	$^{143}Nd$	0,02	0,04	0,06
	$^{145}Nd$	0,02	0,06	0,02
	$^{146}Nd$	0,02	0,07	0,02
Sm	$^{147}Sm$	0,03	0,08	0,02
	$^{149}Sm$	0,03	0,03	0,04
	$^{152}Sm$	—	0,04	—
	$^{154}Sm$	—	0,06	—
Eu	$^{151}Eu$	Осн.	0,02	0,03
	$^{153}Eu$	Осн.	0,07	—
Gd	$^{155}Gd$	0,02	0,04	Осн.
	$^{156}Gd$	0,03	0,02	Осн.
	$^{157}Gd$	0,03	0,03	Осн.
	$^{158}Gd$	0,03	0,03	Осн.
Tb	$^{159}Tb$	0,01	0,05	2,0.
Dy	$^{161}Dy$	0,02	0,02	—
	$^{162}Dy$	0,02	—	0,03
	$^{163}Dy$	0,04	0,10	0,03
	$^{164}Dy$	0,03	—	0,35
Ho	$^{165}Ho$	0,02	0,02	0,02

Окончание Таблицы 4.19

Элемент	Изотоп	ПО, мкг/г		
		Матрица		
		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Yb,Er	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb
Er	<sup>166</sup> Er	0,04	Осн.	0,30
	<sup>167</sup> Er	—	Осн.	0,30
	<sup>168</sup> Er	—	Осн.	—
Tm	<sup>169</sup> Tm	1,0*	0,15	1,0*
Yb	<sup>171</sup> Yb	—	Осн.	68,5*
	<sup>172</sup> Yb	0,03	Осн.	—
	<sup>173</sup> Yb	0,02	Осн.	—
	<sup>174</sup> Yb	0,02	Осн.	—
Lu	<sup>175</sup> Lu	0,01	1,10	5,0*

\* Приведены ПО, полученные с применением столкновительной ячейки для определения изотопов, подверженных спектральным помехам от полиатомных ионов кислорода



## Глава 5. Исследование аналитических возможностей метода АЭС-ИСП применительно к ФМ-РЗМ

### 5.1 Выбор аналитических линий целевых элементов при анализе ФМ-РЗМ

На первом этапе исследования проведена серия экспериментов по выбору аналитических линий определяемых элементов. Исследование выполняли с использованием модельных растворов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ. Критерием выбора аналитических линий было отсутствие наложений от линий основных элементов и возможность учета фона в окрестностях линии. Результаты исследования аналитических линий целевых элементов при анализе ФМ-РЗМ приведены в Таблице 5.1 [7а, 8а].

Таблица 5.1 – Аналитические линии определяемых элементов при АЭС-ИСП  
анализе ФМ-РЗМ

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Матрица						
		SmCo	NdFeB	$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	$Y_2O_3:Eu$	$Y_2O_2S:Yb,Er$	$Gd_2O_2S:Tb$
B	249,773	×	+	×	×	×	×	×
Mg	285,213	+	+	+	+	×	×	×
	279,553	+	-	+	-	×	×	×
Al	167,079	+	-	+	+	×	×	×
	396,152	-	+	+	+	×	×	×
Si	251,611	+	-	+	-	×	×	×
	185,067	-	+	-	-	×	×	×
	250,690	-	-	-	+	×	×	×
P	213,618	×	×	+	×	×	×	×
S	180,731	×	×	×	×	×	+	+
Ca	393,366	×	×	+	×	×	×	×

Продолжение Таблицы 5.1

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Матрица						
		SmCo	NdFeB	Y <sub>2,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> Ga <sub>2,5</sub> O <sub>12</sub>	Gd <sub>2,73</sub> Ce <sub>0,02</sub> Sc <sub>1,0</sub> Al <sub>4,25</sub> O <sub>12</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Yb,Er	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb
Sc	424,683	+	-	-	-	-	-	-
	363,075	-	+	+	-	-	-	-
	335,373	-	-	-	+	-	-	+
	361,672	-	-	-	-	+	-	-
	364,279	-	-	-	-	-	+	-
	188,060	-	-	-	+	-	-	+
Ti	368,520	+	+	×	-	×	×	×
	336,121	-	-	×	+	×	×	×
V	311,071	×	+	×	+	+	+	+
	292,402	×	-	×	-	+	+	-
Cr	425,435	+	-	+	-	-	-	-
	267,716	-	+	+	+	+	+	+
Mn	257,610	+	-	+	-	+	+	-
	279,482	-	+	-	-	-	-	-
	259,373	-	-	+	+	-	-	+
Fe	259,940	+	-	-	+	+	-	+
	239,562	-	+	+	-	-	-	-
	238,204	-	-	+	-	-	+	-
Co	235,342	+	-	-	-	-	-	-
	237,862	-	+	-	-	-	-	-
	238,892	-	-	+	+	-	-	-
	228,616	-	-	+	-	+	+	+
Ni	227,021	+	-	-	-	-	-	-
	231,604	-	+	+	+	+	+	+
	221,647	-	-	+	-	+	+	-
	230,300	+	-	-	-	-	-	-
Cu	224,700	+	+	-	-	-	-	-
	327,396	-	-	+	-	-	+	+
	324,754	-	-	+	+	+	-	-
Zn	206,200	×	+	+	×	×	×	×
	213,856	-	-	+	×	×	×	×
Ga	294,364	×	×	+	×	×	×	×

Продолжение Таблицы 5.1

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Матрица						
		SmCo	NdFeB	$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	$Y_2O_3:Eu$	$Y_2O_2S:Yb,Er$	$Gd_2O_2S:Tb$
Se	196,090	×	×	+	×	×	×	×
Y	371,030	+	-	+	+	+	-	+
	324,228	-	+	+	-	-	+	-
Zr	257,139	+	×	×	×	×	×	×
Nb	259,088	+	-	×	×	×	×	×
	309,418	-	+	×	×	×	×	×
Mo	204,598	+	-	×	×	×	×	×
	281,615	-	+	×	×	×	×	×
Cd	228,802	×	×	+	×	×	×	×
	226,502	×	×	+	×	×	×	×
Sn	189,989	×	×	+	×	×	×	×
Te	214,281	×	×	+	×	×	×	×
La	333,749	+	-	+	+	-	-	+
	412,323	-	+	-	-	-	-	-
	408,672	-	-	+	-	+	+	-
Ce	413,380	+	-	+	-	+	+	-
	527,423	-	+	-	-	-	-	-
	446,021	-	-	-	+	-	-	+
Pr	410,072	+	-	-	-	+	-	-
	390,844	-	+	-	-	-	-	-
	422,535	-	-	+	-	-	+	-
	517,390	-	-	-	+	-	-	+
Nd	430,358	+	+	+	-	+	-	-
	406,109	-	+	-	-	-	+	-
	415,608	-	-	-	+	-	-	+
Sm	359,260	+	-	+	-	-	-	-
	373,912	-	+	-	-	-	-	-
	363,429	-	-	+	+	-	+	+
	356,827	-	-	-	-	+	-	-
Eu	281,394	+	-	+	-	-	-	-
	420,505	-	+	-	-	-	-	-
	290,668	-	-	-	+	-	-	+
	381,967	-	-	-	-	+	+	-

Продолжение Таблицы 5.1

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Матрица						
		SmCo	NdFeB	$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	$Y_2O_3:Eu$	$Y_2O_2S:Yb,Er$	$Gd_2O_2S:Tb$
Gd	301,013	+	-	-	-	-	-	-
	364,619	-	+	+	+	-	-	+
	335,047	-	-	-	+	+	+	+
Tb	387,417	+	-	-	-	-	-	-
	332,440	+	+	+	+	-	-	+
	350,917	-	-	+	-	+	-	-
	370,286	-	-	-	+	-	+	+
Dy	400,045	+	-	-	-	-	-	-
	338,502	-	+	-	-	-	-	-
	353,170	-	-	+	-	+	+	-
	394,468	-	-	-	+	-	-	+
Ho	339,898	+	-	-	+	-	-	+
	381,073	-	+	+	-	-	-	-
	345,600	-	-	+	-	+	+	-
Er	337,271	+	-	+	-	+	-	-
	323,058	-	+	+	-	+	+	-
	326,478	-	-	-	+	-	-	+
Tm	286,923	+	-	-	-	-	-	-
	342,508	-	+	+	+	+	-	+
	346,220	-	-	+	-	-	-	-
	336,261	-	-	-	-	-	+	-
Yb	328,937	+	+	-	-	-	-	-
	289,138	-	-	+	+	+	+	+
Lu	307,760	+	-	-	-	-	-	-
	291,139	+	+	-	-	-	-	-
	261,542	-	-	+	-	+	+	-
	513,509	-	-	-	+	-	-	+
Hf	232,247	+	×	×	×	×	×	×
Pb	216,999	×	×	+	×	×	×	×
	206,200			+				

(+) аналитическая линия используется для определения элемента  
 (-) аналитическая линия не используется для определения элемента  
 (×) элемент не определяли

Как видно из полученных результатов (Таблица 5.1) при определении целевых аналитов в ФМ-РЗМ для большинства элементов возможен выбор только по одной аналитической линии. Возможность выбора двух аналитических линий есть при определении Mg, Ni, Tb, Lu в магнитах на основе сплава SmCo; Nd – при анализе сплава на основе NdFeB; Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Cd, La, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Pb – при анализе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ ; Al, Sc, Gd, Tb – при анализе  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ ; V, Ni, Er – при анализе  $Y_2O_3:Eu$ ; V, Ni – при анализе  $Y_2O_2S:Yb,Er$ ; Sc, Gd, Tb – при анализе  $Gd_2O_2S:Tb$ . Использование двух аналитических линий при определении целевых аналитов может обеспечить, в том числе, оперативный контроль правильности полученных результатов.

## **5.2 Исследование влияния матричного эффекта на пределы определения целевых аналитов**

В отличие от МС-ИСП, метод АЭС-ИСП позволяет анализировать растворы, содержащие до 2 % матричного элемента. Однако, проблема наличия матричного эффекта остается актуальной, так как в зависимости от режимов обзора плазмы данный эффект может иметь разное влияние на уровень сигнала определяемого элемента. Исходя из этого, была проведена серия экспериментов по изучению влияния концентрации матрицы на уровень сигнала определяемых элементов при радиальном и аксиальном режимах обзора плазмы. Исследование влияния матричных элементов на аналитические сигналы целевых аналитов выполнено с использованием модельных растворов, содержащих от 0 до 4000 мг/л основных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ (Рис. 5.1 – 5.7) [7а, 8а].

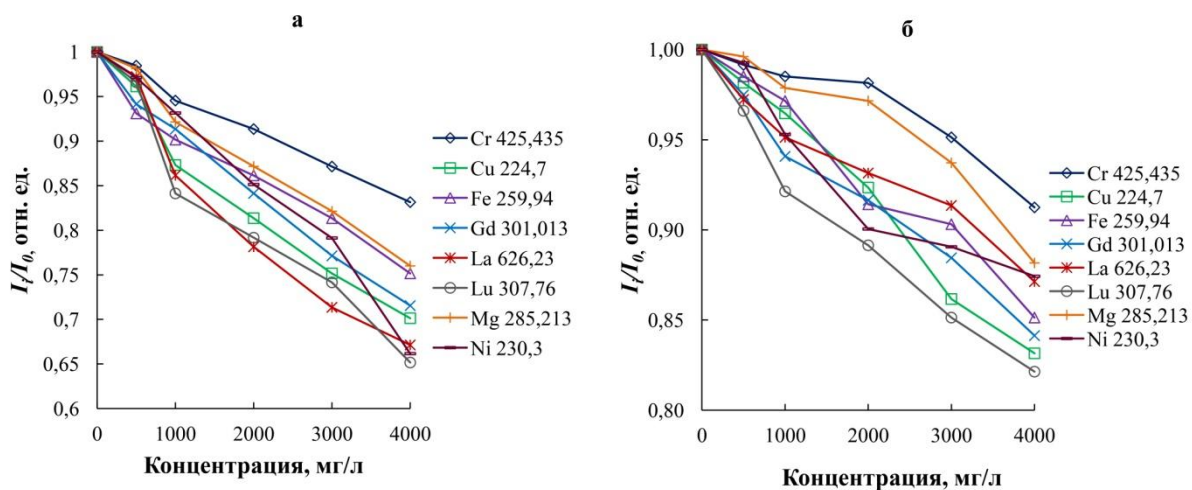


Рисунок 5.1 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых аналитов при АЭС-ИСП анализе магнитов на основе сплава SmCo:

а – аксиальный режим обзора плазмы, б – радиальный режим обзора плазмы

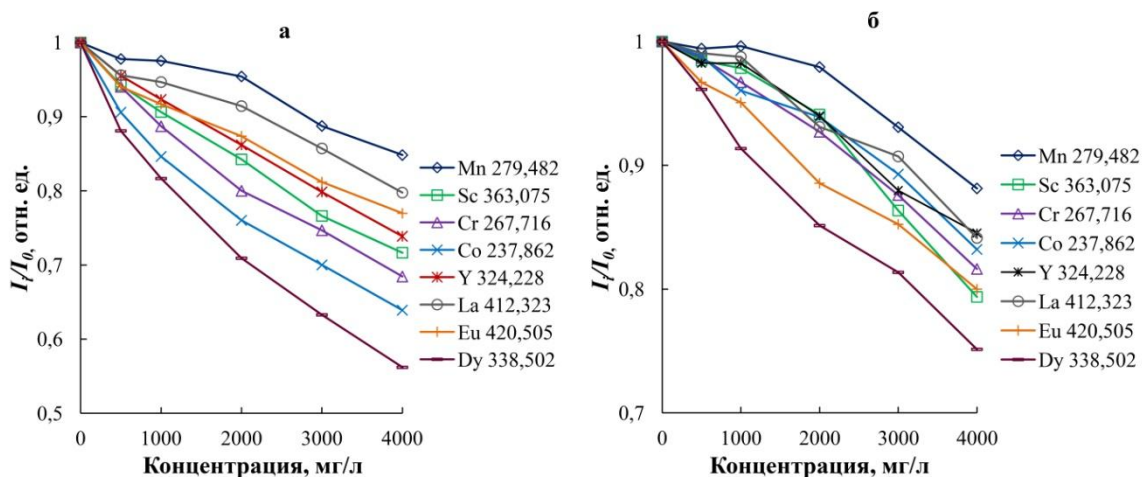


Рисунок 5.2 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых аналитов при АЭС-ИСП анализе магнитов на основе сплава NdFeB:

а – аксиальный режим обзора плазмы, б – радиальный режим обзора плазмы

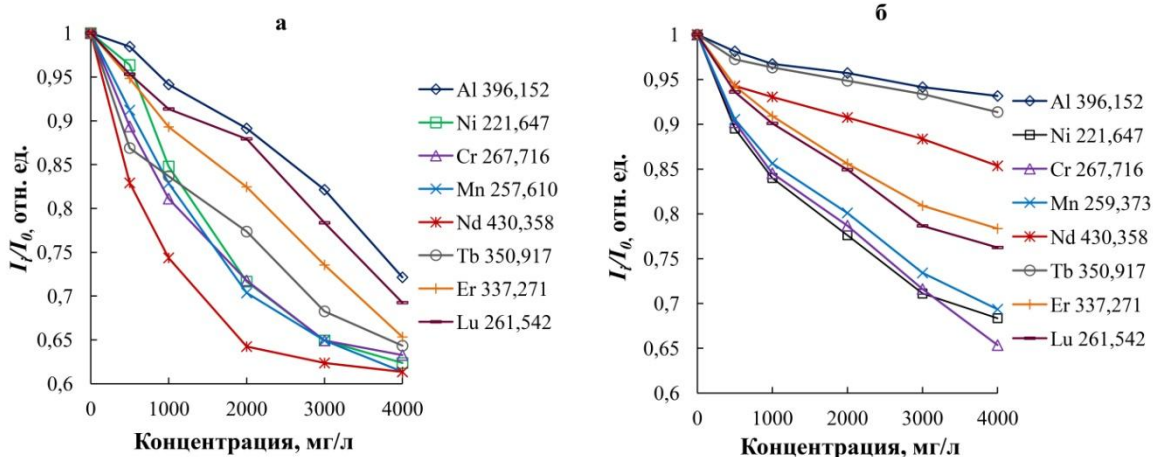


Рисунок 5.3 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых аналитов при АЭС-ИСП анализе керамики на основе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ :  
 а – аксиальный режим обзора плазмы, б – радиальный режим обзора плазмы

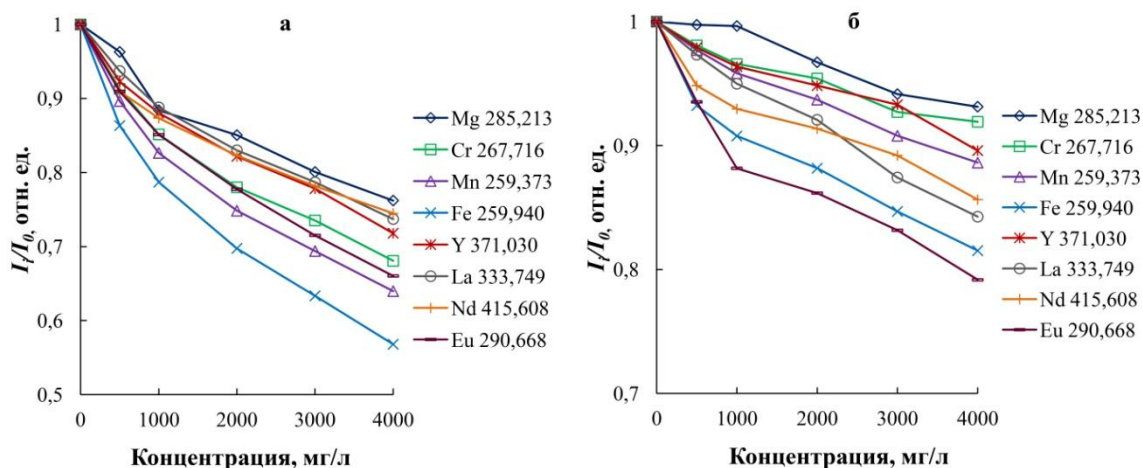


Рисунок 5.4 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых аналитов при АЭС-ИСП анализе керамики на основе  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ :  
 а – аксиальный режим обзора плазмы, б – радиальный режим обзора плазмы

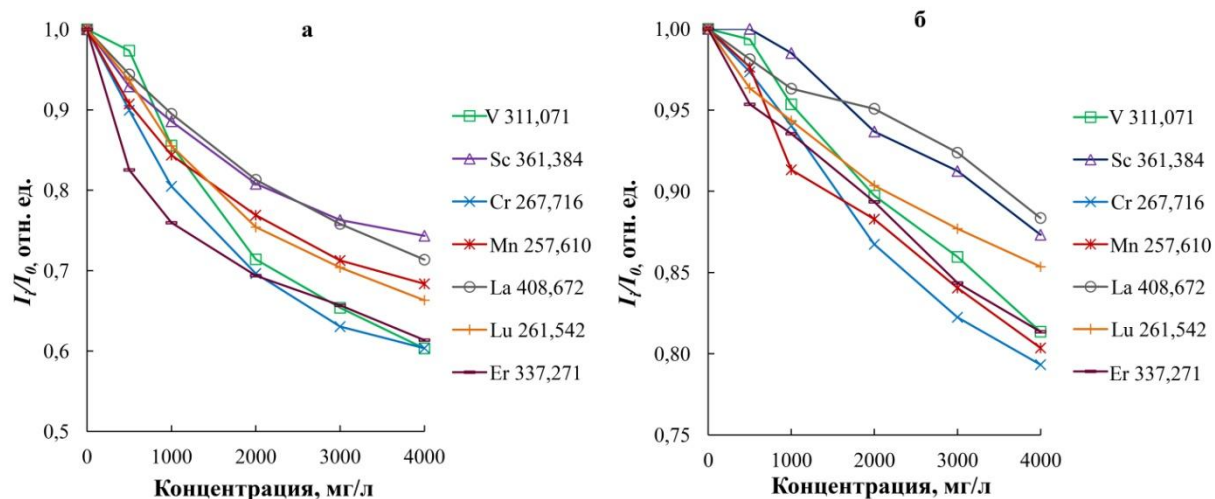


Рисунок 5.5 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых аналитов при АЭС-ИСП анализе люминофоров на основе  $Y_2O_3:Eu$ :

а – аксиальный режим обзора плазмы, б – радиальный режим обзора плазмы

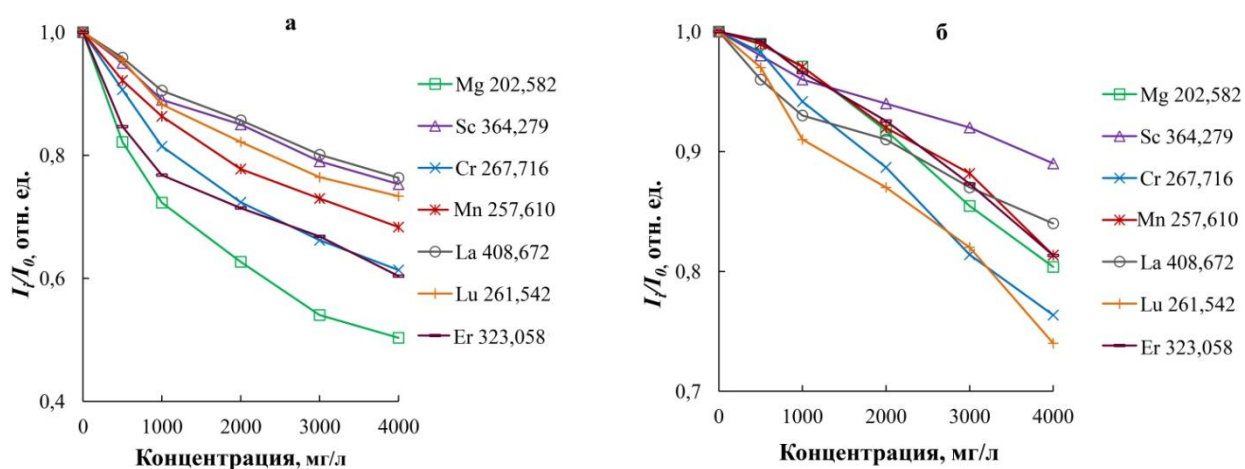


Рисунок 5.6 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых аналитов при АЭС-ИСП анализе люминофоров на основе  $Y_2O_2S:Yb,Er$ :

а – аксиальный режим обзора плазмы, б – радиальный режим обзора плазмы



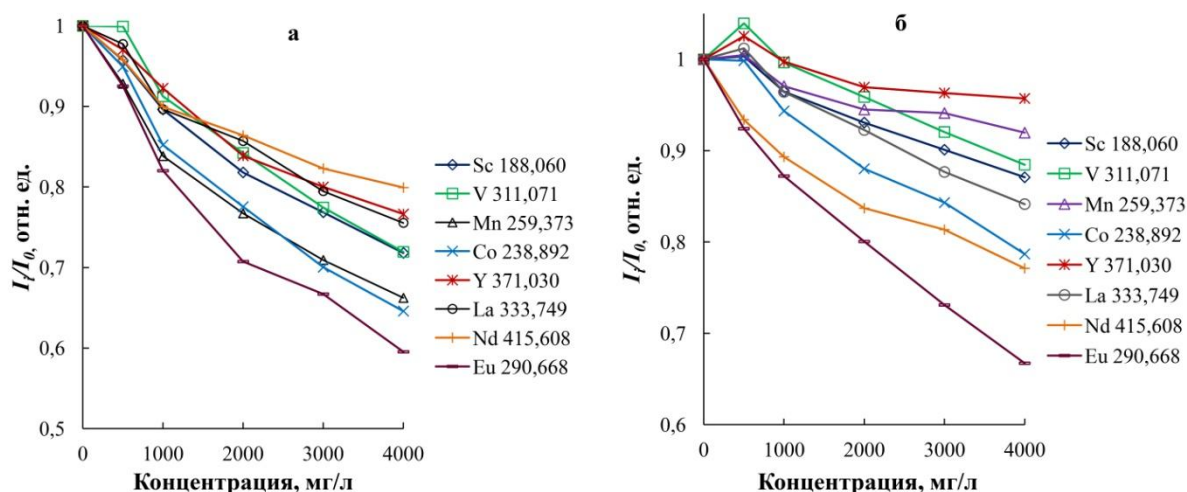


Рисунок 5.7 – Влияние концентрации основных элементов на интенсивность сигнала определяемых аналитов при АЭС-ИСП анализе люминофоров на основе  $Gd_2O_2S:Tb$ :

а – аксиальный режим обзора плазмы, б – радиальный режим обзора плазмы

Как видно из Рис. 5.1 – 5.7, увеличение концентрации матричных элементов при анализе ФМ-РЗМ приводит к уменьшению интенсивности сигнала для большинства аналитов. Это связано с тем, что присутствие матричных элементов в растворе изменяет пространственное распределение излучающих частиц, а также тепловые характеристики плазмы, что приводит к уменьшению эффективности процессов атомизации и ионизации элементов. Заметное снижение интенсивности сигнала определяемых аналитов наблюдается для растворов с концентрацией 1000 мг/л и более. Например, при радиальном режиме обзора плазмы, в растворе, содержащем 2000 мг/л матрицы, интенсивность сигнала падает на 2 – 23 отн. %, а при концентрации основных элементов – 4000 мг/л, значения достигают 4 – 35 отн. % в зависимости от исследуемого состава (Рис. 5.1 – 5.7). В свою очередь, аксиальный режим обзора плазмы демонстрирует большую чувствительность к матричному эффекту по сравнению с радиальным. Так, например, в растворе, содержащем 2000 мг/л основных элементов, наблюдается снижение интенсивности сигнала на 5 – 38 отн. %, а при 4000 мг/л – на 15 – 50 отн. % (Рис. 5.1 – 5.7) [3а, 7а, 8а].

Установлено, что для обоих режимов наблюдения плазмы величина матричного эффекта коррелирует со значениями потенциала возбуждения

для атомных линий и потенциалом ионизации для ионных линий [7а, 8а]. Например, интенсивность сигнала спектральных линий с высоким значением потенциала возбуждения (например, Mg (I) 285,213 нм,  $E_{exc} = 4,34$  эВ) уменьшается больше с увеличением концентрации SmCo, чем аналитические сигналы спектральных линий с низким значением потенциала возбуждения (например, Cr (I) 425,435 нм,  $E_{exc} = 2,91$  эВ). Так, при аксиальном режиме обзора плазмы, для концентрации SmCo 4000 мг/л (Sm – 40 %, Co – 60 %) интенсивность атомной линии Mg (I) 285,213 нм снизилась на 24 отн. %, тогда как интенсивность Cr (I) 425,435 нм уменьшилась на 17 отн. % (в радиальном режиме уменьшение составило 12 и 9 отн. %, соответственно) [7а]. Аналогичная зависимость также наблюдается для других исследуемых материалов. Так при анализе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  интенсивность сигнала для аналитических линий Cd (I) 228,802 нм ( $E_{exc} = 5,41$  эВ) и Se (I) 196,090 нм ( $E_{exc} = 6,32$  эВ) в растворе керамики на основе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  (1000 мг/л) уменьшилась на 20 – 27 отн. %, в то время как для Cr (I) 425,435 нм ( $E_{exc} = 2,91$  эВ) и Al (I) 396,152 нм ( $E_{exc} = 3,14$  эВ) – на 6 – 12 отн. % (в радиальном режиме обзора плазмы уменьшение составило 9 – 18 отн. % и 2 – 8 отн. %, соответственно) [8а].

Исходя из полученных результатов, также можно сделать вывод о том, что ионные линии более чувствительны к матричному эффекту, чем атомные (Рис. 5.1 – 5.7). Так, для аксиального режима обзора плазмы, при концентрации матричных элементов – 4000 мг/л, аналитический сигнал атомных линий снижается на 9 – 24 отн. % в зависимости от определяемого элемента и анализируемой матрицы, в то время как интенсивность сигнала ионных линий падает до 50 отн. % [7а, 8а]. Например, в растворе с концентрацией  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  1000 мг/л аналитический сигнал атомной линии Cd (I) 228,802 нм уменьшается на 18 отн. %, тогда как аналитической сигнал ионной линии Cd (II) 226,502 нм – на 23 отн. %, сигнал атомной линии Pb (I) 216,999 снижается на 5 отн. %, а ионной линии Pb (I) 220,353 нм – на 14 отн. %, аналитический сигнал атомной линии Zn (I) 213,856 падает на

9 отн. %, тогда как аналитической сигнал ионной линии Zn (II) 206,200 нм – на 17 отн. %. Исходя из этого, при выборе аналитических линий определяемых элементов уделено внимание не только матричному влиянию основных элементов, но также природе аналитических линий и их параметрам [7а, 8а].

### **5.3 Исследование влияния условий АЭС-ИСП анализа на пределы определения целевых аналитов**

Известно, что повышение толерантности спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно достигнуть, варьируя условия АЭС-ИСП анализа [3а, 6а, 7а, 8а]. Такими условиями обычно являются высокая мощность ( $> 1,3$  кВт) и низкие скорости распылительного потока аргона ( $< 0,8$  л/мин). В связи с этим, изучены и выбраны условия АЭС-ИСП анализа ФМ-РЗМ [7а, 8а].

Влияние скорости распылительного потока исследовали в диапазоне 0,5 – 1,3 мл/мин (Рис. 5.8). Мощность ВЧ генератора в данных экспериментах составляла 1150 Вт, концентрация основных элементов, имитирующих состав выбранных ФМ-РЗМ, – 1000 мг/л.

Установлено, что снижение скорости распылительного потока приводит к уменьшению матричного влияния (Рис. 5.8). Такой эффект связан со снижением нагрузки на плазму, а также с увеличением времени пребывания аэрозоля в плазме, что повышает эффективность процессов возбуждения и ионизации [7а, 8а].

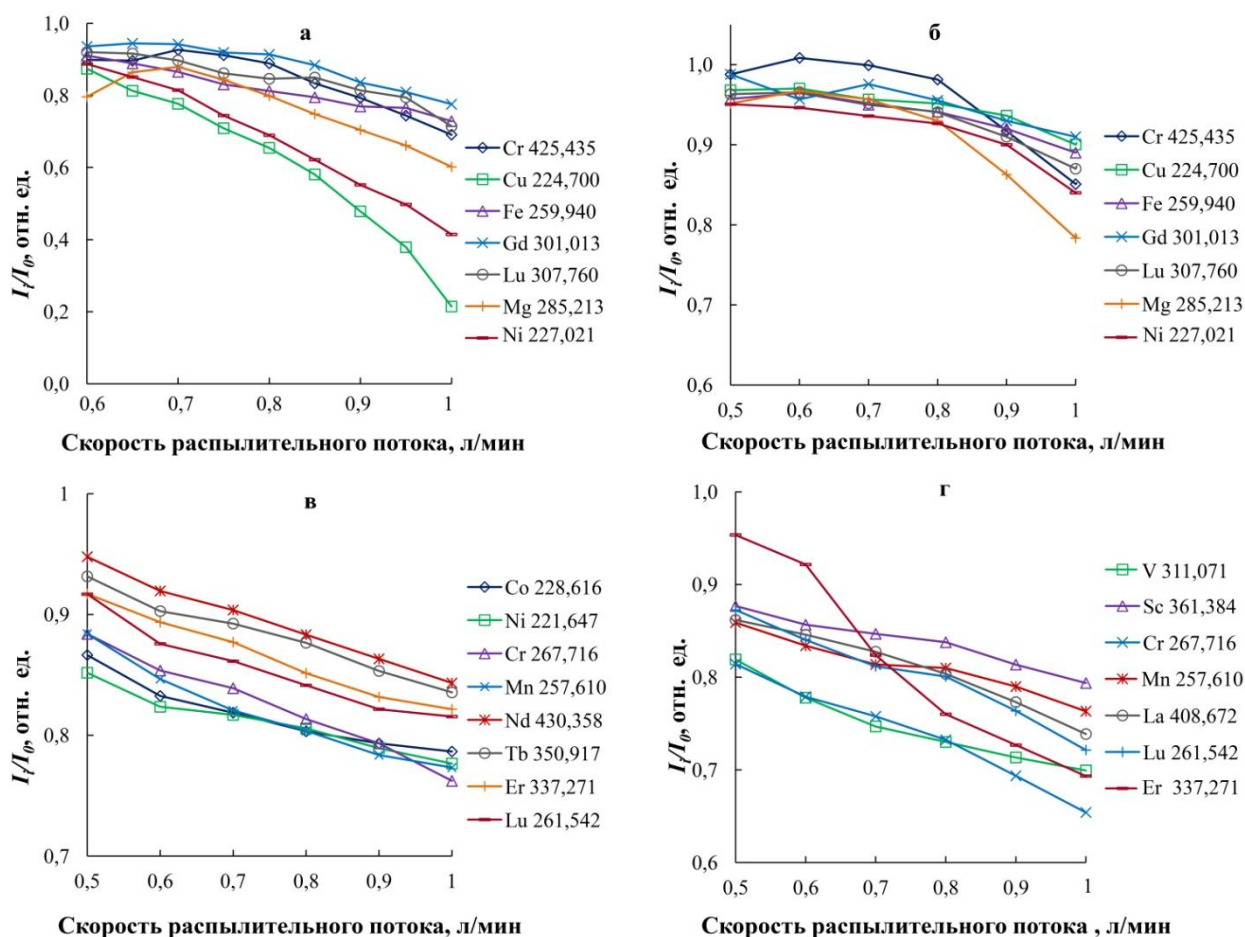


Рисунок 5.8 – Влияние скорости распылительного потока на интенсивность сигнала определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе:  
 а – SmCo (аксиальный режим), б – SmCo (радиальный режим),  
 в –  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  (аксиальный режим), г –  $Y_2O_3:Eu$  (аксиальный режим)

Как в аксиальном, так и в радиальном режиме увеличение скорости распылительного потока выше 0,5 – 0,7 л/мин приводит к повышению аналитических сигналов для большинства элементов (Рис. 5.8). В радиальном режиме в присутствии матричного элемента наименьшее подавление сигнала наблюдалось при значении распылительного потока ниже 0,7 – 0,8 л/мин, отношение  $I/I_0$  в данном случае варьировалось от 0,85 до 1,01 отн. ед. в зависимости от исследуемой матрицы и определяемого аналита. Относительное стандартное отклонение составило 0,4 – 2,2 %. В аксиальном режиме минимальный матричный эффект и максимальные аналитические сигналы для большинства элементов получены при скорости распылительного потока 0,5 – 0,6 л/мин. Относительное стандартное

отклонение составило 0,2 – 1,8 % [3а, 7а, 8а]. Выбранная скорость распылительного потока для исследуемых материалов представлена в Таблице 5.2.

Влияние мощности высокочастотного генератора на величину матричного эффекта исследовали в диапазоне 900 – 1400 Вт (Рис. 5.9). Скорость распылительного потока аргона в данных экспериментах составляла 0,6 л/мин. Исследования проводили в двух режимах наблюдения плазмы: аксиальном и радиальном.

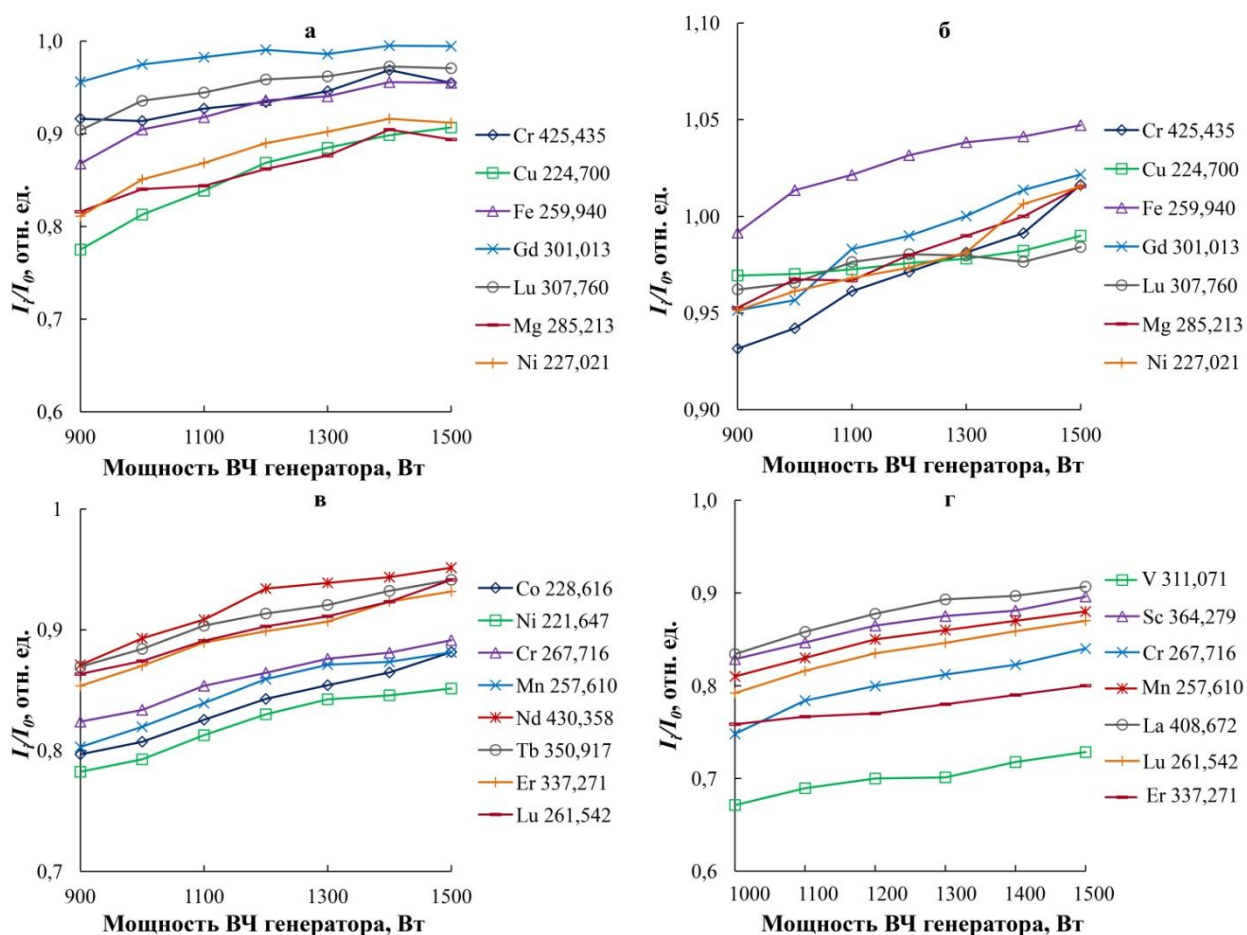


Рисунок 5.9 – Влияние мощности ВЧ генератора на интенсивность сигнала определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе:

а – SmCo (аксиальный режим), б – SmCo (радиальный режим),  
в –  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  (аксиальный режим), г –  $Y_2O_3:Eu$  (аксиальный режим)

Установлено, что с увеличением мощности плазмы, наблюдалось снижение матричного эффекта для большинства аналитов как в аксиальном, так и в радиальном режиме наблюдения (Рис. 5.9). При радиальном режиме обзора плазмы отношения  $I/I_0$  были близки к 1,0 при мощности плазмы 1300

– 1400 Вт в зависимости от исследуемого материала. Относительное стандартное отклонение результатов лежит в диапазоне 0,6 – 2,8 %. В аксиальном режиме отношения  $I/I_0$  составляли 0,85 – 1,5 отн. ед для большинства элементов. Относительное стандартное отклонение результатов лежит в диапазоне 0,4 – 3,2 % [7а, 8а]. Выбранная мощность высокочастотного генератора для исследуемых материалов представлена в Таблице 5.2 [7а, 8а].

Таблица 5.2 – Условия АЭС-ИСП анализа исследуемых материалов

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

#### 5.4 Оценка пределов определения целевых аналитов

Пределы определения оценены с использованием *IOS*-критерия для 10 параллельных измерений модельных растворов, соответствующих по составу исследуемым материалам и содержащих 1000 мг/л матрицы (Таблица 5.3 – 5.7). Оценка ПО проведена для аксиального режима обзора плазмы и при построении градуировочной зависимости методом добавок с использованием модельных растворов, имитирующих состав исследуемых ФМ-РЗМ.

Таблица 5.3 – Пределы определения целевых аналитов в магнитах на основе сплава SmCo

Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Mg	2,0	La	2,0
Al	1,0	Ce	5,0
Si	5,0	Pr	4,0
Sc	2,0	Nd	6,0

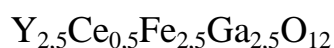
Окончание Таблицы 5.3

Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Ti	2,0	Eu	3,0
Cr	1,0	Gd	3,0
Mn	0,5	Tb	5,0
Fe	5,0	Dy	5,0
Ni	2,0	Ho	4,0
Cu	8,0	Er	3,0
Y	5,0	Tm	3,0
Zr	0,8	Yb	0,5
Nb	4,0	Lu	5,0
Mo	4,0	Hf	4,0

Таблица 5.4 – Пределы определения целевых аналитов в магнитах на основе сплава NdFeB

Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Mg	2,0	Mo	2,0
Al	8,0	La	10
Si	5,0	Ce	10
Sc	20	Pr	5,0
Ti	4,0	Sm	10,0
V	9,0	Eu	10,0
Cr	8,0	Gd	8,0
Mn	2,0	Tb	7,0
Co	4,0	Dy	8,0
Ni	3,0	Ho	9,0
Cu	4,0	Er	6,0
Zn	2,0	Tm	6,0
Y	10,0	Yb	5,0
Nb	3,0	Lu	4,0

Таблица 5.5 – Пределы определения целевых аналитов в керамике на основе



Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Mg	0,5	Te	5,0
Al	3,0	La	0,5
Si	0,5	Pr	0,5
P	0,5	Nd	1,0
Ca	0,5	Sm	0,5

Окончание Таблицы 5.5

Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Sc	0,5	Eu	0,5
Cr	0,5	Gd	0,5
Mn	0,5	Tb	1,0
Co	0,5	Dy	0,3
Ni	0,5	Ho	0,3
Cu	0,5	Er	0,5
Zn	0,5	Tm	0,5
Se	5,0	Yb	0,3
Cd	0,5	Lu	0,5
Sn	1,0	Pb	5,0

Таблица 5.6 – Пределы определения целевых аналитов в керамике на основе



Элемент	ПО, мкг/г	Элемент	ПО, мкг/г
Mg	1,0	Pr	8,0
Si	3,0	Nd	2,0
Ti	4,0	Sm	2,0
V	3,0	Eu	3,0
Cr	3,0	Tb	8,0
Mn	2,0	Dy	9,0
Fe	1,0	Ho	7,0
Co	0,5	Er	8,0
Ni	0,5	Tm	8,0
Cu	1,0	Yb	6,0
Y	1,0	Lu	2,0
La	0,5		

Таблица 5.7 – Пределы определения целевых аналитов в люминофорах на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$

Элемент	ПО, мкг/г		
	Матрица		
	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb,Er}$	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$
Sc	0,3	0,3	4,0
V	0,5	1,0	4,0
Cr	0,5	2,0	4,0
Mn	0,5	0,5	3,0
Fe	0,5	0,5	3,0



Окончание Таблицы 5.7

Элемент	ПО, мкг/г		
	Матрица		
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Yb,Er	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb
Co	0,5	0,5	1,0
Ni	0,3	0,4	2,0
Cu	0,5	1,0	2,0
Y	Осн.	Осн.	2,0
La	0,5	0,5	3,0
Ce	1,0	2,0	9,0
Pr	0,5	0,7	2,0
Nd	0,4	0,6	2,0
Sm	0,5	0,6	5,0
Eu	Осн.	0,7	5,0
Gd	0,5	0,5	Осн.
Tb	0,6	0,8	Осн.
Dy	0,5	0,5	8,0
Ho	0,5	0,5	8,0
Er	1,0	Осн.	9,0
Tm	0,5	0,4	8,0
Yb	0,5	Осн.	8,0
Lu	0,5	0,5	4,0

## **Глава 6 Разработка методик определения целевых аналитов в ФМ-РЗМ**

В результате проведенных исследований в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 5725-(2,3)-2002 разработаны две методики и оценены их метрологические характеристики: стандартное отклонение повторяемости  $S_r$ ; промежуточной прецизионности  $S_{I(ТО)}$ ; граница интервала  $\Delta$ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью  $P = 0,95$ ; значение пределов повторяемости  $r$ ; промежуточной прецизионности  $I(ТО)$  (для доверительной вероятности  $P = 0,95$ ). Контроль правильности полученных в ходе работы результатов, а также разработанных методик проведен с помощью метода введено-найдено, анализа образцов с известным химическим составом, а также сопоставлением с результатами анализа, полученными другими методами.

### **6.1 Методика масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных и керамических материалов**

Настоящая методика устанавливает масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой метод определения Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, Te, Y, Zr, Nb, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb в магнитных, люминофорных и керамических материалах в диапазонах содержаний (массовые доли, %), приведенных в Таблице 6.1. Методика основана на растворении образцов в закрытой системе с микроволновым нагревом и распылении раствора в аргоновую индуктивно связанную плазму для возбуждения спектра пробы с последующим автоматическим измерением интенсивностей изотопов определяемых элементов и определением содержаний аналитов по градуировочным зависимостям. Показатели точности методики приведены в Таблице 6.2.

Таблица 6.1 – Диапазоны содержаний определяемых элементов при МС-ИСП анализе магнитных, люминофорных и керамических материалов

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %
1. В магнитных материалах на основе сплава SmCo			
Mg	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	La	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Al	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ce	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$2,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sc	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ti	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$8 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$5,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$1,2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Zr	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Nb	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mo	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Hf	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
2. В магнитных материалах на основе сплава NdFeB			
Mg	$1,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Mo	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Al	$3,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	La	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ce	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sc	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ti	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$2,5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$1,72 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$1,25 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$6,4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$7 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$4 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Zn	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Nb	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
3. В керамических материалах на основе $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$			
Mg	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Te	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Al	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	La	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$2,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$2,6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
P	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ca	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$

Продолжение Таблицы 6.1

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %
Sc	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$7 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$2,6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$1,1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Zn	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Se	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cd	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pb	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
4. В керамических материалах на основе $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$			
Mg	$2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ce	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$2,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ti	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$7,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$2,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$7,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$4,15 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$3,6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
5. В люминофорах на основе $Y_2O_3:Eu$			
Sc	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$1,0 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ce	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Pr	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$		
6. В люминофорах на основе $Y_2O_2S:Yb,Er$			
Sc	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$

Окончание Таблицы 6.1

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %
Cr	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$5,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$1,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ce	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$1,1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
7. В люминофорах на основе $Gd_2O_2S:Tb$			
Sc	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$1,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$6 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$6,85 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ce	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$

Таблица 6.2 – Показатели точности методики

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm \Delta$	r	I(ТО)
1. В магнитных материалах на основе сплава SmCo						
Mg	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Si	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Sc, Ti, Mn, Hf	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Fe	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Ni	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Y	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Zr, Eu	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Nb, Mo	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
La, Ce	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
La, Ce	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Pr	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Nd	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
Gd, Tb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Dy	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
Ho	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Er	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Tm	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Yb	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Lu	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Lu	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
2. В магнитных материалах на основе сплава NdFeB						
Mg	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Al	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Si	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
Sc, Ce, Sm, Eu, Yb	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Ti	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
V, Ni, Cu	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Cr, Pr, Gd	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Mn	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$



Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Mn	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Co	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Zn, Nb, Mo	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Y, La, Tm	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Tb	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
Dy	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
Ho	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Lu	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
3. В керамических материалах на основе $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$						
Mg, Al	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Si	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
P	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ca	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Sc, Cd, La, Sm, Ho, Tm, Pb	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Cr, Cu, Zn	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Mn	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Co	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ni	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Se	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Sn	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Te, Nd, Dy, Yb	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Pr	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Eu, Er	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Gd	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Tb	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Lu	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
4. В керамических материалах на основе $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$						
Mg	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Si	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ti, Cr	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Ti, Cr	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
V, Mn	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Fe	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Co, Ce	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ni	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Cu, La	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Ce	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Y, Pr, Sm, Eu, Dy	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Nd, Ho	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Nd, Ho	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Tb	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Er	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Tm	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Yb	$4,15 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Lu	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
<b>5. В люминофорах на основе <math>Y_2O_3:Eu</math></b>						
Sc, Tb, Lu	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
V	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Cr, Cu, Ce, Sm, Yb	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Mn, La, Pr, Nd	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Mn, La, Pr, Nd	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Co, Ni, Er	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Gd, Dy, Ho	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Tm	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
6. В люминофорах на основе $Y_2O_3S:Yb,Er$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$
	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
Sc, Mn, Cu, Dy	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$
V	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Cr, La, Nd, Sm	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Fe	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
Co	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Ni, Ce	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$9,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Pr, Eu, Gd, Ho	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Tb	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Tm	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Lu	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
7. В люминофорах на основе $Gd_2O_2S:Tb$						
Sc, Mn, Nd, Sm	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
V	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
V	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Eu, Dy, Cr	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Co	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Cr, Ni, Cu, Pr, Er	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Y, La, Ho	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ce	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Tm	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Yb	$6,85 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$



## Окончание Таблицы 6.2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Lu	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$

Стандартное отклонение повторяемости  $S_r$  разработанной методики при анализе магнитных материалов на основе сплава SmCo находится в диапазоне 1 – 5 отн. %; для NdFeB – 1 – 3,5 отн. %; для керамики на основе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  – 1 – 5 отн. %; для керамики на основе  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$  – 1 – 6 отн. %; для люминофоров на  $Y_2O_3:Eu$  – 1 – 4 отн. %; для люминофоров на основе  $Y_2O_2S:Yb,Er$  – 1 – 4 отн. %; для люминофоров на основе  $Gd_2O_2S:Tb$  – 1 – 4 отн. %, Граница интервала  $\Delta$ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью  $P = 0,95$ , при анализе SmCo находится в диапазоне – 2,5 – 12 отн. %; для NdFeB – 2,5 – 8 отн. %; для  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  – 2,5 – 12 отн. %; для  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$  – 2,5 – 14 отн. %; для  $Y_2O_3:Eu$  – 2,5 – 9,5 отн. %; для  $Y_2O_2S:Yb,Er$  – 2,5 – 9,5 отн. %; для  $Gd_2O_2S:Tb$  – 2,5 – 9,5 отн. %. Проверка правильности проведена посредством анализа образцов ФМ-РЗМ с известным химическим составом (Таблица 6.5 – 6.11).

## 6.2 Методика атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа магнитных, люминофорных и керамических материалов

Разработанная методика устанавливает АЭС-ИСП метод определения В, Mg, Al, Si, P, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf, Pb в магнитных, люминофорных и керамических материалах в диапазонах содержаний (массовые доли, %), приведенных в Таблице 6.3. Методика основана на использовании автоклавного с микроволновым нагревом разложения ФМ-РЗМ и распылении полученных растворов в аргоновую индуктивно связанную плазму для возбуждения спектра пробы с последующим автоматическим измерением интенсивностей аналитических линий определяемых элементов и определением данных элементов по градуировочным характеристикам с использованием радиального режима обзора плазмы при определении основных элементов и макропримесей, и аксиального режима – для определения целевых примесей. Показатели точности методики приведены в Таблице 6.4.

Таблица 6.3 – Диапазоны содержаний определяемых элементов при АЭС-ИСП анализе магнитных, керамических материалов и люминофорах

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %
1. В магнитных материалах на основе сплава SmCo			
Mg	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	La	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Al	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ce	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$5 \cdot 10^{-4} - 15$	Pr	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sc	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ti	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	25 – 75
Cr	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$5 \cdot 10^{-4} - 15$	Tb	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	25 – 75	Dy	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$

Продолжение Таблицы 6.3

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %
Ni	$2 \cdot 10^{-4} - 15$	Ho	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$8 \cdot 10^{-4} - 15$	Er	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Zr	$8 \cdot 10^{-5} - 15$	Yb	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Nb	$4 \cdot 10^{-4} - 15$	Lu	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mo	$4 \cdot 10^{-4} - 15$	Hf	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
<b>2. В магнитных материалах на основе сплава NdFeB</b>			
B	5 – 30	Mo	$2 \cdot 10^{-4} - 10$
Mg	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	La	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
Al	$8 \cdot 10^{-4} - 10$	Ce	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$5 \cdot 10^{-4} - 10$
Sc	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	25 – 95
Ti	$4 \cdot 10^{-3} - 10$	Sm	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$9 \cdot 10^{-4} - 10$	Eu	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$8 \cdot 10^{-4} - 1$	Gd	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$2 \cdot 10^{-4} - 10$	Tb	$5 \cdot 10^{-4} - 10$
Fe	10 – 45	Dy	$5 \cdot 10^{-4} - 10$
Co	$4 \cdot 10^{-4} - 10$	Ho	$9 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$3 \cdot 10^{-4} - 10$	Er	$6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$4 \cdot 10^{-4} - 10$	Tm	$6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Zn	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Nb	$3 \cdot 10^{-4} - 10$		
<b>3. В керамических материалах на основе <math>Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}</math></b>			
Mg	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ga	20 – 25
Al	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Te	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	La	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
P	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ce	5 – 10
Ca	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pr	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sc	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	15 – 20	Gd	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Zn	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Se	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$

Продолжение Таблицы 6.3

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %
Y	20 – 30	Yb	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sn	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cd	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Pb	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
4. В керамических материалах на основе $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$			
Mg	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ce	$2 \cdot 10^{-1} - 5$
Al	10 – 15	Pr	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Si	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sc	1 – 15	Sm	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ti	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	50 – 60
Cr	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$9 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$7 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$		
5. В люминофорах на основе $Y_2O_3:Eu$			
Sc	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$4 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	5 – 10
Mn	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$6 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Co	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	70 – 75	Tm	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ce	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Pr	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$		
5. В люминофорах на основе $Y_2O_2S:Yb,Er$			
S	10 – 15	Pr	$7 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sc	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$6 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$6 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$7 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Fe	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$8 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$

Окончание Таблицы 6.3

Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %	Элемент	Диапазоны определяемых содержаний, массовые доли, %
Co	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$4 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	2 – 5
Y	60 – 65	Tm	$4 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	10 – 15
Ce	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$
7. В люминофорах на основе $Gd_2O_2S:Tb$			
S	5 – 10	Pr	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Sc	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Nd	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
V	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Sm	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cr	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Eu	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Mn	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Gd	80 – 85
Fe	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tb	$5 \cdot 10^{-2} - 1$
Co	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Dy	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Ho	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Cu	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Er	$9 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Y	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Tm	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
La	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Yb	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$
Ce	$9 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	Lu	$4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$

Таблица 6.4 – Показатели точности методики

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
1. В магнитных материалах на основе сплава SmCo						
Al, Cr	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Mn, Yb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Eu, Gd, Er, Tm	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Pr, Ho, Hf	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Pr, Ho, Hf	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Yb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Mg, Ti, Sc, La, Nd	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Y, Ce, Tb, Dy, Lu	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Zr	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^{-1}$	1,1
Nb, Mo	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$6,2 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$
Si, Fe	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Ni	1,0	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-1}$
Cu	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$
Sm	25,0	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$	1,2	1,4	1,7
	40,0	$7,6 \cdot 10^{-1}$	$9,1 \cdot 10^{-1}$	1,8	2,1	2,5
	75,0	1,3	1,5	3,0	3,5	4,2
Co	25,0	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	1,2	1,5	1,7
	40,0	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$	1,3	1,6	1,9
	75,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$	1,2	2,3	2,7	3,2
<b>2. В магнитных материалах на основе сплава NdFeB</b>						
B	5,0	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$
	10,0	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-1}$
	20,0	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$9,4 \cdot 10^{-1}$	1,1	1,3
	30,0	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-1}$	1,4	1,6	1,9
Mg	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Al	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$
Sc	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_f$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Sc	10,0	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$
Ti	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$
V, Ho	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-1}$
Cr, Gd	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
Mn, Mo	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$
Fe	10,0	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$
	20,0	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$8,9 \cdot 10^{-1}$	1,1	1,3
	45,0	$9,5 \cdot 10^{-1}$	1,1	2,2	2,6	3,2
Co, Cu, Lu	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-1}$
Ni, Nb	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$



Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Zn	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$
Y, La, Ce, Sm, Eu	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
	10,0	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$
Pr, Tb, Dy	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	10	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6, \cdot 10^{-2}$
	10,0	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-1}$	$7,3 \cdot 10^{-1}$
Nd	25,0	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-1}$	1,1	1,3	1,6
	50,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$	1,2	2,3	2,7	3,3
	70,0	1,2	1,5	2,9	3,5	4,2
	95,0	1,8	2,2	4,4	5,1	6,2
Er, Tm	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Yb	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
3. В керамических материалах на основе $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$						
Mg, P, Co, Cu, Gd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
Al, Dy, Ho, Yb	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Si, Ca, Zn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_f$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Sc, Ni, Cd, Sm, Cr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Fe	15,0	$2,6 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-1}$
	20,0	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-1}$	1,0	1,2
Y	20,0	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,9 \cdot 10^{-1}$	1,2	1,4
	30,0	$5,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	1,3	1,5	1,8
Ga	20,0	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-1}$	1,1	1,3
	25,0	$5,1 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-1}$	1,2	1,4	1,7
Ce	5,0	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
	10,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$
Se, Te, Pb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Sn, Nd, Tb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
La, Pr, Eu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
Er, Tm, Lu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
4. В керамических материалах на основе $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$						
Mg, Fe	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Al	10,0	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^{-1}$
Si	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Sc	1,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_f$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Sc	15,0	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-1}$
Ti, Cr	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Ti, Cr	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
V, Eu	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Mn, Nd, Sm, Lu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Co, Ni, La	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Cu, Y	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Ce	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	1,0	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$
Pr, Er	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Gd	50,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$	1,2	2,3	2,7	3,3
	60,0	1,1	1,3	2,6	3,1	3,7
Tb, Tm	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
Dy	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Ho	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_f$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Ho	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Yb	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
5. В люминофорах на основе $Y_2O_3:Eu$						
Sc, Ni	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
V, Fe, Co, Dy, Lu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Cr, Mn, Cu, Sm, Tm	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
Y	70,0	1,4	1,6	3,2	3,7	4,5
	75,0	1,5	1,8	3,4	4,0	4,9
La, Pr, Gd, Ho, Yb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Ce, Er	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Nd	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Eu	50	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
	10,0	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$
Tb	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
6. В люминофорах на основе $Y_2O_2S:Yb,Er$						

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
S	10,0	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-1}$
Sc	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
V, Cu, Ce	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
Mn, Fe, Co, Dy	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
Ni, Tm	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Y	60,0	1,0	1,2	2,4	2,8	3,4
	65,0	1,1	1,3	2,6	3,1	3,7
La, Gd, Ho, Lu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Pr, Eu	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Nd, Sm	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Tb	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_f$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	r	I(ТО)
Er	2,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
	5,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
Yb	10,0	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$
	15,0	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-1}$	1,0
7. В люминофорах на основе $Gd_2O_2S:Tb$						
S	5,0	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$
	10,0	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$
Sc	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
V, Cr, Lu	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Mn, Fe, La	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3, \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Co	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Ni, Cu, Y, Pr, Nd	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Ce, Er	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Sm, Eu	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Gd	80,0	1,2	1,4	2,8	3,3	4,0
	85,0	2,1	2,6	5,0	5,9	7,1
Tb	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	1,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
Tm, Yb	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 6.4

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$S_{I(ТО)}$	$\pm\Delta$	$r$	$I(ТО)$
Тм, Yb	$1,0 \cdot 100^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$

Стандартное отклонение повторяемости  $S_r$  разработанной методики при анализе магнитных материалов на основе сплава SmCo находится в диапазоне 1 – 2,5 отн. %; для магнитных материалов на основе сплава NdFeB – 1 – 4 отн. %; для керамики на основе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  – 1 – 4,5 отн. %; для керамики на основе  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$  – 0,5 – 3 отн. %; для люминофоров на основе  $Y_2O_3:Eu$  – 1 – 4 отн. %; для люминофоров на основе  $Y_2O_2S:Yb,Er$  – 1 – 3 отн. %; для люминофоров на основе  $Gd_2O_2S:Tb$  – 1 – 2,5 отн. %, Граница интервала  $\Delta$ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью  $P = 0,95$  при анализе SmCo находится в диапазоне – 2,5 – 6 отн. %; для NdFeB – 2,5 – 9,5 отн. %; для  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  – 2,5 – 10,5 отн. %; для  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$  – 1 – 7 отн. %; для  $Y_2O_3:Eu$  – 2,5 – 9,5 отн. %; для  $Y_2O_2S:Yb,Er$  – 2,5 – 7 отн. %; для  $Gd_2O_2S:Tb$  – 2,5 – 6 отн. %. Проверка правильности проведена посредством анализа образцов ФМ-РЗМ с известным химическим составом (Таблица 6.5 – 6.11).

Таблица 6.5 – Результаты анализа магнита на основе сплава SmCo

Элемент	Содержание $X \pm \Delta$ , масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Mg	$(6,60 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$	$(6,78 \pm 0,27) \cdot 10^{-3}$	$(6,70 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$	—
Al	$(2,55 \pm 0,15) \cdot 10^{-1}$	$(2,57 \pm 0,12) \cdot 10^{-1}$	$(2,48 \pm 0,10) \cdot 10^{-1}$	—
Si	$1,45 \pm 0,04$	$1,42 \pm 0,04$	—	—
Sc	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	—
Ti	$(3,30 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(3,37 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	$(3,28 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$	—
Cr	$(2,60 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$	$(2,63 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	$(2,65 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	—
Mn	$(5,20 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$	$(5,09 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$	$(5,15 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$	—
Fe	$(2,30 \pm 0,15) \cdot 10^{-1}$	$(2,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$	$(2,36 \pm 0,09) \cdot 10^{-1}$	$0,22 \pm 0,15$

Окончание Таблицы 6.5

Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Co	58,05 ± 2,0	57,65 ± 1,9	—	57,46 ± 1,75
Ni	(8,60 ± 0,45)·10 <sup>-2</sup>	(8,72 ± 0,40)·10 <sup>-2</sup>	(8,54 ± 0,41)·10 <sup>-2</sup>	—
Cu	(2,10 ± 0,10)·10 <sup>-2</sup>	(1,99 ± 0,09)·10 <sup>-2</sup>	(2,11 ± 0,12)·10 <sup>-2</sup>	—
Y	(2,20 ± 0,10)·10 <sup>-3</sup>	(2,18 ± 0,10)·10 <sup>-3</sup>	(2,14 ± 0,07)·10 <sup>-3</sup>	—
Zr	(1,20 ± 0,08)·10 <sup>-3</sup>	(1,19 ± 0,07)·10 <sup>-3</sup>	(1,21 ± 0,04)·10 <sup>-3</sup>	—
Nb	1,95 ± 0,15	1,90 ± 0,09	—	2,14 ± 0,25
Mo	4,60 ± 0,25	4,58 ± 0,20	—	4,73 ± 0,53
La	(1,00 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	(9,86 ± 0,40)·10 <sup>-4</sup>	(1,06 ± 0,04)·10 <sup>-3</sup>	—
Ce	(1,30 ± 0,05)·10 <sup>-2</sup>	(1,36 ± 0,06)·10 <sup>-2</sup>	(1,32 ± 0,05)·10 <sup>-2</sup>	—
Pr	(7,70 ± 0,45)·10 <sup>-4</sup>	(8,05 ± 0,41)·10 <sup>-4</sup>	(7,41 ± 0,40)·10 <sup>-4</sup>	—
Nd	(1,70 ± 0,5)·10 <sup>-2</sup>	(1,64 ± 0,04)·10 <sup>-2</sup>	(1,78 ± 0,09)·10 <sup>-2</sup>	—
Sm	33,85 ± 1,50	33,18 ± 1,10	—	34,17 ± 1,60
Eu	(3,65 ± 0,10)·10 <sup>-3</sup>	(2,75 ± 0,13)·10 <sup>-3</sup>	(3,53 ± 0,10)·10 <sup>-3</sup>	—
Gd	(6,75 ± 0,30)·10 <sup>-3</sup>	(6,58 ± 0,31)·10 <sup>-3</sup>	(6,82 ± 0,20)·10 <sup>-3</sup>	—
Tb	(1,55 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	(1,64 ± 0,08)·10 <sup>-3</sup>	(1,55 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	—
Dy	(7,05 ± 0,50)·10 <sup>-3</sup>	(7,28 ± 0,34)·10 <sup>-3</sup>	(6,95 ± 0,68)·10 <sup>-3</sup>	—
Ho	(3,25 ± 0,20)·10 <sup>-3</sup>	(3,12 ± 0,16)·10 <sup>-3</sup>	(3,35 ± 0,33)·10 <sup>-3</sup>	—
Er	(4,80 ± 0,20)·10 <sup>-3</sup>	(5,02 ± 0,23)·10 <sup>-3</sup>	(4,52 ± 0,21)·10 <sup>-3</sup>	—
Tm	(2,90 ± 0,15)·10 <sup>-3</sup>	(3,03 ± 0,14)·10 <sup>-3</sup>	(2,76 ± 0,10)·10 <sup>-3</sup>	—
Yb	(1,20 ± 0,07)·10 <sup>-3</sup>	(9,98 ± 0,40)·10 <sup>-4</sup>	(1,23 ± 0,08)·10 <sup>-3</sup>	—
Lu	(7,25 ± 0,30)·10 <sup>-5</sup>	<2,0·10 <sup>-4</sup>	(7,20 ± 0,28)·10 <sup>-5</sup>	—
Hf	(1,20 ± 0,05)·10 <sup>-4</sup>	<2,0·10 <sup>-4</sup>	(1,16 ± 0,07)·10 <sup>-4</sup>	—

Таблица 6.6 – Результаты анализа магнита на основе сплава NdFeB

Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
B	(9,50 ± 0,40)·10 <sup>-1</sup>	(9,53 ± 0,53)·10 <sup>-1</sup>	—	—
Mg	(5,0 ± 0,20)·10 <sup>-4</sup>	(4,96 ± 0,23)·10 <sup>-4</sup>	(5,03 ± 0,24)·10 <sup>-4</sup>	—
Al	(4,0 ± 0,15)·10 <sup>-4</sup>	<8,0·10 <sup>-4</sup>	(4,08 ± 0,21)·10 <sup>-4</sup>	—
Si	(1,0 ± 0,05)·10 <sup>-2</sup>	(1,05 ± 0,05)·10 <sup>-2</sup>	(1,02 ± 0,06)·10 <sup>-2</sup>	—
Ti	(1,4 ± 0,05)·10 <sup>-2</sup>	(1,46 ± 0,07)·10 <sup>-2</sup>	(1,34 ± 0,05)·10 <sup>-2</sup>	—
V	<2,0·10 <sup>-4</sup>	<9,0·10 <sup>-4</sup>	<1,0·10 <sup>-5</sup>	—
Mn	(1,2 ± 0,06)·10 <sup>-2</sup>	(1,22 ± 0,06)·10 <sup>-2</sup>	(1,17 ± 0,06)·10 <sup>-2</sup>	—
Fe	66,10 ± 3,50	65,54 ± 3,24	—	67,75 ± 3,50
Cr	(6,0 ± 0,50)·10 <sup>-2</sup>	(6,20 ± 0,57)·10 <sup>-2</sup>	6,08 ± 0,24)·10 <sup>-2</sup>	—
Co	1,50 ± 0,05	1,44 ± 0,06	—	1,62 ± 0,15



## Окончание Таблицы 6.6

Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Cu	$(1,70 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	$(1,66 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	$(1,74 \pm 0,09) \cdot 10^{-1}$	$0,17 \pm 0,07$
Ni	$(7,05 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$	$(7,12 \pm 0,33) \cdot 10^{-2}$	$(6,95 \pm 0,38) \cdot 10^{-2}$	—
Zn	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$(3,77 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	—
Y	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,09 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	—
Nb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,45 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	—
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,32 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	—
Sc	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	$(7,46 \pm 0,37) \cdot 10^{-5}$	—
La	$(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,04 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(9,97 \pm 0,46) \cdot 10^{-4}$	—
Ce	$(3,20 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$(3,16 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$(3,22 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	—
Pr	$(4,05 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$	$(4,09 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$	$(4,06 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$	—
Nd	$31,45 \pm 1,50$	$32,12 \pm 1,43$	—	$30,63 \pm 1,54$
Sm	$(7,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-3}$	$(7,07 \pm 0,33) \cdot 10^{-3}$	$(7,04 \pm 0,33) \cdot 10^{-3}$	—
Eu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	—
Gd	$(7,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	$(7,08 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	—
Tb	$(8,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(8,09 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$	$<1,72 \cdot 10^{-3}$	—
Dy	$(8,75 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$	$(8,80 \pm 0,41) \cdot 10^{-4}$	$<6,4 \cdot 10^{-4}$	—
Ho	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<9,0 \cdot 10^{-4}$	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	—
Er	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	—
Tm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Yb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	—
Lu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	—

Таблица 6.7 – Результаты анализа керамических материалов на основе



Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Mg	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	—
Al	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	—
Si	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,5 \cdot 10^{-3}$	—
P	$(5,0 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	$(4,96 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	—
Ca	$(1,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,23 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(1,24 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	—
Sc	$(8,4 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	$(8,5 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$	$(8,46 \pm 0,35) \cdot 10^{-5}$	—
Cr	$(5,6 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(5,61 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(5,58 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	—
Mn	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	—
Fe	$17,50 \pm 0,85$	$17,25 \pm 0,73$	—	$16,78 \pm 1,95$
Co	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<1,1 \cdot 10^{-4}$	—

## Окончание Таблицы 6.7

Элемент	Содержание $X \pm \Delta$ , масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	—
Cu	$(6,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$	$(6,50 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(6,44 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	—
Zn	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	—
Ga	$21,9 \pm 1,10$	$21,63 \pm 1,0$	—	$21,77 \pm 2,50$
Se	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	—
Y	$27,8 \pm 1,50$	$27,96 \pm 1,20$	—	$27,71 \pm 3,25$
Cd	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	—
Sn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	—
Te	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	—
La	$(9,2 \pm 0,40) \cdot 10^{-5}$	$(9,3 \pm 0,43) \cdot 10^{-5}$	$(9,17 \pm 0,38) \cdot 10^{-5}$	—
Ce	$8,8 \pm 0,20$	$8,93 \pm 0,24$	—	$9,69 \pm 1,10$
Pr	$(6,0 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$	$(5,8 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$	$<2,6 \cdot 10^{-4}$	—
Nd	$(1,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(1,12 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	—
Sm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,03 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	—
Eu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$(7,05 \pm 0,35) \cdot 10^{-6}$	—
Gd	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	—
Tb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,6 \cdot 10^{-4}$	—
Dy	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Ho	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	—
Er	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	—
Tm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	—
Yb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Lu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	—
Pb	$(4,3 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(4,34 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	$(4,27 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	—

Таблица 6.8 – Результаты анализа керамических материалов на основе

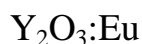


Элемент	Содержание $X \pm \Delta$ , масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Mg	$(1,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,42 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$(1,47 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	—
Al	$14,63 \pm 0,70$	$14,82 \pm 0,66$	—	—
Sc	$5,75 \pm 0,85$	$5,64 \pm 0,25$	—	—
Si	$(2,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$(2,47 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	$(2,60 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	—
Ti	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,08 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	—
V	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	—
Cr	$(2,3 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$(2,15 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	—
Mn	$(6,8 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(6,86 \pm 0,32) \cdot 10^{-4}$	$(6,74 \pm 0,27) \cdot 10^{-4}$	—

Окончание Таблицы 6.8

Элемент	Содержание $X \pm \Delta$ , масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Fe	$(3,5 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(3,44 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$	$(3,58 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$	—
Co	$(1,65 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(1,71 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(1,62 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	—
Ni	$(2,8 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$(2,73 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	$(2,76 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	—
Cu	$(1,4 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(1,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(1,37 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	—
Y	$(3,1 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(3,16 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$(3,06 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	—
La	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	—
Ce	$(3,6 \pm 0,20) \cdot 10^{-1}$	$(3,66 \pm 0,17) \cdot 10^{-1}$	$(3,50 \pm 0,19) \cdot 10^{-1}$	$0,35 \pm 0,05$
Pr	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	$(6,24 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	—
Nd	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$(2,17 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	—
Sm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$(3,62 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	—
Eu	$(1,0 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,13 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	—
Gd	$54,72 \pm 2,50$	$54,08 \pm 2,73$	—	$55,00 \pm 3,5$
Tb	$(3,4 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	$(3,35 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$	—
Er	$(4,7 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$<9,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,65 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$	—
Ho	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<7,0 \cdot 10^{-4}$	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	—
Tm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	$<7,5 \cdot 10^{-5}$	—
Yb	$(8,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(8,12 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	$<4,15 \cdot 10^{-3}$	—
Lu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,6 \cdot 10^{-4}$	—

Таблица 6.9 – Результаты анализа люминофорных материалов на основе



Элемент	Содержание $X \pm \Delta$ , масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Sc	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,22 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	—
V	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	—
Cr	$(5,2 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(5,04 \pm 0,73) \cdot 10^{-4}$	$(5,18 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	—
Mn	$(1,1 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(1,14 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$(1,07 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	—
Fe	$(5,6 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(5,54 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$	$(5,80 \pm 0,37) \cdot 10^{-4}$	—
Co	$(7,0 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$	$(7,16 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$	$(6,95 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	—
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,12 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(4,06 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	—
Cu	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$(8,23 \pm 1,15) \cdot 10^{-5}$	$(7,68 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$	—
Y	$74,15 \pm 3,50$	$73,65 \pm 3,34$	—	$73,30 \pm 3,50$
La	$(3,5 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	$(3,46 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	—
Ce	$(1,6 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(1,65 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(1,57 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	—
Pr	$(4,2 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$(4,24 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(4,16 \pm 0,23) \cdot 10^{-4}$	—
Nd	$(8,0 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$	$(8,07 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$	$(7,95 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$	—
Sm	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,07 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$(1,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	—

Окончание Таблицы 6.9

Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Eu	6,90 ± 0,40	7,03 ± 0,32	—	6,90 ± 0,45
Gd	(6,5 ± 0,30) · 10 <sup>-4</sup>	(6,42 ± 0,30) · 10 <sup>-4</sup>	(6,5 ± 0,34) · 10 <sup>-4</sup>	—
Tb	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	<1,0 · 10 <sup>-6</sup>	—
Dy	(1,8 ± 0,10) · 10 <sup>-4</sup>	(1,76 ± 0,08) · 10 <sup>-4</sup>	(1,82 ± 0,09) · 10 <sup>-4</sup>	—
Ho	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	<2,0 · 10 <sup>-6</sup>	—
Er	(4,3 ± 0,15) · 10 <sup>-4</sup>	(4,34 ± 0,20) · 10 <sup>-4</sup>	(4,24 ± 0,12) · 10 <sup>-4</sup>	—
Tm	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	—
Yb	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	<2,0 · 10 <sup>-6</sup>	—
Lu	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	<1,0 · 10 <sup>-6</sup>	—

Таблица 6.10 – Результаты анализа люминофорных материалов на основе  
Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Yb,Er

Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
S	11,40 ± 0,50	11,32 ± 0,48	—	—
Sc	(4,8 ± 0,20) · 10 <sup>-5</sup>	(5,15 ± 0,20) · 10 <sup>-5</sup>	(4,74 ± 0,22) · 10 <sup>-5</sup>	—
V	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<1,0 · 10 <sup>-5</sup>	—
Cr	(7,6 ± 0,40) · 10 <sup>-4</sup>	(7,5 ± 0,35) · 10 <sup>-4</sup>	(7,58 ± 0,28) · 10 <sup>-4</sup>	—
Mn	<5,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	(3,08 ± 0,15) · 10 <sup>-5</sup>	—
Fe	(1,2 ± 0,05) · 10 <sup>-4</sup>	(1,18 ± 0,06) · 10 <sup>-4</sup>	(1,23 ± 0,09) · 10 <sup>-4</sup>	—
Co	<6,0 · 10 <sup>-5</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	(2,43 ± 0,12) · 10 <sup>-5</sup>	—
Ni	<4,0 · 10 <sup>-5</sup>	<4,0 · 10 <sup>-5</sup>	(1,98 ± 0,06) · 10 <sup>-5</sup>	—
Cu	(5,5 ± 0,20) · 10 <sup>-4</sup>	(5,48 ± 0,25) · 10 <sup>-4</sup>	(5,56 ± 0,26) · 10 <sup>-4</sup>	—
Y	61,50 ± 2,60	61,05 ± 2,46	—	59,80 ± 2,90
La	(6,1 ± 0,30) · 10 <sup>-5</sup>	(6,05 ± 0,28) · 10 <sup>-5</sup>	(6,14 ± 0,22) · 10 <sup>-5</sup>	—
Ce	(5,4 ± 0,20) · 10 <sup>-5</sup>	<2,0 · 10 <sup>-4</sup>	(5,32 ± 0,16) · 10 <sup>-5</sup>	—
Pr	<7,0 · 10 <sup>-5</sup>	<7,0 · 10 <sup>-5</sup>	(3,67 ± 0,17) · 10 <sup>-5</sup>	—
Nd	(1,0 ± 0,06) · 10 <sup>-4</sup>	(1,02 ± 0,07) · 10 <sup>-4</sup>	(1,01 ± 0,04) · 10 <sup>-4</sup>	—
Sm	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<6,0 · 10 <sup>-5</sup>	(1,64 ± 0,06) · 10 <sup>-5</sup>	—
Eu	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<7,0 · 10 <sup>-5</sup>	(4,82 ± 0,23) · 10 <sup>-5</sup>	—
Gd	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	(3,14 ± 0,15) · 10 <sup>-5</sup>	—
Tb	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<8,0 · 10 <sup>-5</sup>	<5,0 · 10 <sup>-6</sup>	—
Dy	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	<2,0 · 10 <sup>-6</sup>	—
Ho	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<5,0 · 10 <sup>-5</sup>	<2,0 · 10 <sup>-6</sup>	—
Er	2,70 ± 0,15	2,64 ± 0,06	—	3,10 ± 0,30
Tm	<1,0 · 10 <sup>-4</sup>	<4,0 · 10 <sup>-5</sup>	<1,5 · 10 <sup>-5</sup>	—

## Окончание Таблицы 6.10

Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
Yb	12,25 ± 0,50	12,33 ± 0,35	—	12,75 ± 0,60
Lu	<1,0·10 <sup>-4</sup>	<5,0·10 <sup>-5</sup>	<1,1·10 <sup>-4</sup>	—

Таблица 6.11 – Результаты анализа люминофорных материалов на основе Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb

Элемент	Содержание X ± Δ, масс. %			
	Известное значение	АЭС-ИСП	МС-ИСП	РФА
S	7,05 ± 0,40	7,12 ± 0,35	—	—
Sc	<1,0·10 <sup>-4</sup>	<4,0·10 <sup>-4</sup>	<2,0·10 <sup>-6</sup>	—
V	<1,0·10 <sup>-4</sup>	<4,0·10 <sup>-4</sup>	<1,5·10 <sup>-5</sup>	—
Cr	(1,1 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	(1,07 ± 0,04)·10 <sup>-3</sup>	(1,09 ± 0,03)·10 <sup>-3</sup>	—
Mn	<5,0·10 <sup>-4</sup>	<3,0·10 <sup>-4</sup>	(2,12 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	—
Fe	(2,3 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	<3,0·10 <sup>-4</sup>	(2,34 ± 0,05)·10 <sup>-4</sup>	—
Co	<2,0·10 <sup>-4</sup>	<1,0·10 <sup>-4</sup>	(6,08 ± 0,30)·10 <sup>-5</sup>	—
Ni	(3,2 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	(3,24 ± 0,06)·10 <sup>-4</sup>	(3,17 ± 0,08)·10 <sup>-4</sup>	—
Cu	(3,8 ± 0,15)·10 <sup>-4</sup>	(3,74 ± 0,07)·10 <sup>-4</sup>	(3,85 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	—
Y	(5,2 ± 0,20)·10 <sup>-4</sup>	(5,25 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	(5,14 ± 0,24)·10 <sup>-4</sup>	—
La	<1,0·10 <sup>-4</sup>	<3,0·10 <sup>-4</sup>	(7,49 ± 0,35)·10 <sup>-5</sup>	—
Ce	<2,0·10 <sup>-4</sup>	<9,0·10 <sup>-4</sup>	(4,75 ± 0,15)·10 <sup>-5</sup>	—
Pr	<1,0·10 <sup>-4</sup>	<2,0·10 <sup>-4</sup>	(2,12 ± 0,06)·10 <sup>-5</sup>	—
Nd	(5,6 ± 0,14)·10 <sup>-4</sup>	(5,66 ± 0,11)·10 <sup>-4</sup>	(5,53 ± 0,26)·10 <sup>-4</sup>	—
Sm	(2,2 ± 0,06)·10 <sup>-4</sup>	<5,0·10 <sup>-4</sup>	(2,17 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	—
Eu	<3,0·10 <sup>-4</sup>	<5,0·10 <sup>-4</sup>	(8,78 ± 0,26)·10 <sup>-5</sup>	—
Gd	84,06 ± 4,75	83,42 ± 4,86	—	83,08 ± 2,42
Tb	(5,0 ± 0,20)·10 <sup>-2</sup>	(5,08 ± 0,21)·10 <sup>-2</sup>	(5,14 ± 0,27)·10 <sup>-2</sup>	—
Dy	<2,0·10 <sup>-4</sup>	<8,0·10 <sup>-4</sup>	<3,0·10 <sup>-6</sup>	—
Ho	(4,5 ± 0,15)·10 <sup>-4</sup>	<8,0·10 <sup>-4</sup>	(4,46 ± 0,20)·10 <sup>-4</sup>	—
Er	(3,7 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	<9,0·10 <sup>-4</sup>	(3,75 ± 0,10)·10 <sup>-4</sup>	—
Tm	<1,0·10 <sup>-4</sup>	<8,0·10 <sup>-4</sup>	<1,0·10 <sup>-4</sup>	—
Yb	<1,0·10 <sup>-4</sup>	<8,0·10 <sup>-4</sup>	<6,85·10 <sup>-3</sup>	—
Lu	(6,5 ± 0,30)·10 <sup>-4</sup>	(6,65 ± 0,27)·10 <sup>-4</sup>	(6,76 ± 0,50)·10 <sup>-4</sup>	—

### **6.3 Комбинирование методов МС-ИСП и АЭС-ИСП и оценка их эффективности для определения целевой химической чистоты ФМ-РЗМ**

Исходя из особенностей ФМ-РЗМ как объекта исследования: широкого диапазона определяемых содержаний, вариативности состава, сложной матрицы на основе РЗМ, следует констатировать, что определение ряда целевых элементов индивидуальными методами не позволяет получить полную и достоверную аналитическую информацию. Метод МС-ИСП позволяет обеспечить определение большинства целевых примесей с ПО  $n \cdot 10^{-6}$  –  $n \cdot 10^{-5}$  масс. %. Однако в случае наличия спектральных помех от полиатомных и двухзарядных ионов, образованных от матричного элемента, аргона и растворителя, нижние границы определяемых концентраций (ПО) ряда элементов повышаются до  $n \cdot 10^{-4}$  –  $n \cdot 10^{-3}$  масс. %. Кроме того, метод МС-ИСП неприменим для определения элементов с высокой концентрацией. В свою очередь метод АЭС-ИСП обладает более широким диапазоном определяемых концентраций и позволяет определять элементы в диапазоне от  $n \cdot 10^{-5}$  до 90 и более масс. %. Однако при анализе материалов сложного состава, таких как ФМ-РЗМ, аналитические линии определяемых элементов подвергаются влиянию матричных элементов, вследствие чего ПО возрастают до  $n \cdot 10^{-3}$  масс. %. Для преодоления данных ограничений нами предложено использовать комбинирование метода МС-ИСП с методом АЭС-ИСП. Кроме этого, совместное взаимодополняющее применение данных методов в пределах их концентрационного пересечения, позволяет контролировать правильность полученных результатов для ФМ-РЗМ. В Таблице 6.12 в качестве примера дополняющего применения двух методов для расширения номенклатуры определяемых элементов приведено определение целевых аналитов в исследуемых ФМ-РЗМ.

Таблица 6.12 – 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	
SmCo	Y, Ni, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Yb							МС-ИСП
	Mg, Al, Fe, Sc, Ti, Mn, Cu, Gd, Tb, Dy, Lu							
	Cr, Nb, Mo, Ho, Er, Tm, Hf							
	Si							
	Mn							АЭС-ИСП
	Zr, Yb							
	Mg, Al, Sc, Ti, Cr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf							
	Si, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo							
	Co, Sm							
NdFeB	Sc, Ti, Cr, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu							МС-ИСП
	Mg, Al, V, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo							
	Mn, Er							
	Si, Co, Dy							
	Tb							АЭС-ИСП
	Al, Mg, Si, Ti, Cr, Ni, Zn, Pr, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu							
	B, V, Mn, Co, Cu, Nb, Mo, Tb, Dy							
	Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu							
Nd, Fe								
$Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$	Ti, Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Te, La, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb							МС-ИСП
	Mg, Al, Mn, Sn, Gd							
	Ca, Co, Se, Pr, Tb							
	Si, P							
	Mg, Si, P, Ca, Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu							АЭС-ИСП
	Al, Se, Sn, Te, Nd, Tb, Pb							
	Ce							
	Y, Fe, Ga							

Окончание Таблицы 6.12

$Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$	Ti, Cr, Mn, Co, Cu, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho						МС-ИСП
	Mg, V, Fe, Ni, Er, Tm						
	Tb, Lu						
	Si, Yb						
	Co, Ni, La						АЭС-ИСП
	Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu						
	Sc, Ce						
	Al, Gd						
$Y_2O_3:Eu$	Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Dy, Ho, Er						МС-ИСП
	V, Fe, Tm, Yb, Lu						
	Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu						АЭС-ИСП
	Ce, Er						
	Y, Eu						
$Y_2O_2S:Yb,Er$	Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho						МС-ИСП
	V, Fe, Tm						
	Lu						
	Sc, Mn, Fe, Co, Ni, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu						АЭС-ИСП
	V, Cr, Cu, Ce						
	S, Y, Er, Yb						
$Gd_2O_2S:Tb$	Sc, Cr, Mn, Ni, Cu, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, V, Fe, Co, Ho						МС-ИСП
	Tb, Tm, Lu						
	Yb						
	Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu						
	Tb						АЭС-ИСП
	S, Gd						

Как видно из Таблицы 6.12, например, в случае анализа магнитных материалов на основе сплава SmCo применение метода АЭС-ИСП позволяет расширить диапазон определяемых содержаний для макропримесей (Si, Nb,



Mo – до 1,45 – 4,60 масс. %) и основных элементов (Sm, Co – до 33,85 – 58,05 масс. %) (Таблица 6.12) [4a]. 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 достигнут взаимодополняющий эффект как по определяемым элементам, так и по внутреннему контролю правильности полученных результатов (Таблица 6.12) [4a, 6a, 7a].

При анализе сплава на основе NdFeВ метод АЭС-ИСП способствует повышению верхних границ определяемых содержаний для примесных элементов, которые могут выступать в сплаве в качестве макрокомпонентов (В, V, Mn, Co, Cu, Nb, Mo, Tb, Dy), а также позволяет определять основные элементы – Nd и Fe. Кроме того, метод АЭС-ИСП способствует получению более низких ПО для Si, Co и Dy. При этом применение метода МС-ИСП обеспечивает более низкие границы определяемых содержаний для Sc, Ti, Cr, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tm, Yb, Lu –  $n \cdot 10^{-6}$  масс. % (Таблица 6.12).

Аналогичным образом достигнуто расширение номенклатуры определяемых элементов при определении основных элементов и легирующих добавок при анализе  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  (Y, Fe, Ga, Ce),  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$  (Al, Sc, Ce, Gd),  $Y_2O_3:Eu$  (Y, Eu),  $Y_2O_2S:Yb,Er$  (S, Y, Er, Yb),  $Gd_2O_2S:Tb$  (S, Tb, Gd) (Таблица 6.1), а также достигнут взаимодополняющий эффект методов АЭС-ИСП с МС-ИСП при определении большего числа целевых примесей. Стоит отметить, что применение метода МС-ИСП способствует получению более низких ПО для таких элементов, как Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, РЗЭ (кроме элементов, подверженных влиянию полиатомных ионов, образованных от матрицы и кислорода). В то время как метод АЭС-ИСП способствует снижению нижних границ определяемых содержаний для таких элементов как Si и P (Таблица 6.12).

## Выводы

1. Предложены способы разложения с использованием автоклавной системы для ФМ-РЗМ, а именно: для магнитов на основе сплава SmCo, содержащих в составе труднорастворимые элементы; керамики состава  $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$  и  $Gd_{2,73}Ce_{0,02}Sc_{1,0}Al_{4,25}O_{12}$ ; люминофоров состава  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Y_2O_2S:Yb,Er$  и  $Gd_2O_2S:Tb$ . Достигнут полный перевод в раствор магнитов на основе сплава SmCo, легированного труднорастворимыми элементами (Mo, Nb, Si), при помощи комбинации кислот:  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  и  $HF$ , позволяющей сохранить стабильность раствора в процессе анализа.
2. Исследован матричный эффект при МС-ИСП анализе выбранных ФМ-РЗМ. Подтверждено подавление интенсивности сигнала определяемых элементов: с легкими а.е.м. – от 1 до 77 отн. %, со средними а.е.м. – от 1 до 52 отн. %, с тяжелыми а.е.м. – от 1 до 50 отн. %, для растворов с концентрацией матричных элементов от 100 до 500 мг/л. Показана возможность увеличения концентрации основных элементов в растворе до 500 мг/л при использовании внутреннего стандарта (Rh, In) и выборе условий МС-ИСП анализа.
3. Изучены и обоснованы условия МС-ИСП анализа. Показано, что при анализе выбранных ФМ-РЗМ наилучшему соотношению интенсивности сигнала определяемого элемента к уровню фона способствуют: скорость распылительного потока – 0,80 – 0,95 л/мин, потенциал на линзе-экстракторе – (-300) – (-350) В, глубина плазмоотбора – 0 или 100 усл. ед., скорость пробоотбора – 35 – 50 об/мин, мощность ВЧ генератора – 1300 Вт. Предложенные условия обеспечивают ПО в диапазоне  $n \cdot 10^{-6}$  –  $n \cdot 10^{-3}$  масс. %.
4. Оценено влияние полиатомных ионов, образованных от основных элементов, выбранных ФМ-РЗМ, и элементов растворителя, на кажущуюся концентрацию целевых аналитов в методе МС-ИСП. Предложен и обоснован способ устранения спектральных помех от ионов  ${}^nAr^{16}O^+$ ,  ${}^nR3E^{16}O^+$ ,  ${}^nAr^{16}O^1H^+$  и  ${}^nR3E^{16}O^1H^+$  с помощью столкновительной ячейки, позволяющий при

скорости расхода  $Ne$  6,5 мл/мин уменьшить кажущуюся концентрацию на порядок и достичь ПО от  $1 \cdot 10^{-5}$  масс. % до  $7 \cdot 10^{-3}$  масс. % в зависимости от определяемого элемента и анализируемого ФМ-РЗМ.

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

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

7. Разработаны методики определения целевых аналитов в ФМ- РЗМ:

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

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

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

## Работы, опубликованные по теме диссертации

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

2. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.** Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов // Цветные металлы. – 2020. – № 11. – С. 54–62. DOI: 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. DOI: 10.17580/tsm.2020.11.08

3. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1077–1088. DOI: 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. DOI: 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.

DOI: 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. DOI: 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. – № 4. – С. 25–44. DOI: 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. DOI: 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. – № 21. – С. 268–278. DOI: 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. DOI: 10.22184/2227-572X.2022.12.4.268.278

8. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ церий-замещенных феррогранатов иттрия методом атомно-эмиссионной

спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с предварительным разложением в микроволновой системе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89. – № 11. – С. 24–33. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-11-24-33

А также тезисы конференций:

1. **Короткова Н.А.**, К.В. Петрова, В.Б. Барановская. Аналитические возможности атомно-эмиссионного и масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой методов для прямого анализа редкоземельных металлов и соединений на их основе / Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» // Сборник тезисов.– Москва: АО «Гиредмет», 2021, стр. 118-119.
2. **Короткова Н.А.**, Архипенко А.А. Аналитические возможности дугового спектрального и масс-спектрального методов для контроля чистоты  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  / XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии // Тезисы докладов конференции, Москва, 2021. – стр. 209.
3. Короткова Н.А. Масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой метод определения целевых элементов в оксиде церия / Ломоносов 2021 // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021».– М.: МАКС Пресс, 2021. – стр. 57.
4. Архипенко А.А., Петрова К.В., **Короткова Н.А.**, Барановская В.Б. Сорбционное концентрирование целевых примесей в оксиде неодима / VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием // Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием, – 2021. – стр. 38.
5. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Аналитический контроль магнитных материалов спектральными методами с предварительным микроволновым разложением / II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» // Сборник тезисов. – Москва: АО «Гиредмет», 2022. – стр. 254.

6. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Аналитические возможности прямого атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа отходов самарий-кобальтовых магнитов / XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии // Тезисы докладов конференции. – Москва, 2021. – стр. 130.
7. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Микроволновое разложение отходов Sm-Co магнитов с последующим определением основных и примесных элементов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / IV Съезд аналитиков России // Тезисы докладов. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – стр. 11.
8. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Аналитические возможности атомно-эмиссионного и масс-спектрального методов с индуктивно связанной плазмой для контроля чистоты оксидов редкоземельных металлов / Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение // Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции. – Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2022. – стр. 85.
9. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ церий замещенных феррогранатов с предварительным микроволновым разложением / XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии // Тезисы докладов конференции. – Москва, 2023. – стр. 42.
10. **Короткова Н.А.**, Петрова К.В., Барановская В.Б. Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ люминофоров на основе оксида и оксисульфида иттрия с предварительным микроволновым разложением / IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием // Материалы конференции. – Краснодар, 2023. – стр. 137.

## Список литературы

1. Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact / V. Balaram // *Geoscience Frontiers*. – 2019. – Vol. 10. – P. 1286–1303. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005
2. Kogel, J.E. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. 7-th Edition / J.E. Kogel, N.C. Trivedi, J.M. Barker [et al.] // USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration Incorporate, 2009. – 769–792 p.
3. Statista. Rare earth elements – Statistics and Facts [электронный ресурс]. – 2023. – Режим доступа: <https://www.statista.com>
4. Omodara, L. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications – A review / L. Omodara, S. Pitkäaho, E.M. Turpeinen [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 236. – P. 1–13. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.07.048
5. Charalampides, G. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe / G. Charalampides, K.I. Vatalis, B. Apostoplos [et al.] // *Procedia Economics and Finance*. – 2015. – Vol. 24. – P. 126–135. DOI: 10.1016/S2212-5671(15)00630-9
6. Trench, A. Rare Earth Permanent Magnets and Their Place in the Future Economy / A. Trench, J.P. Sykes // *Engineering*. – 2020. – Vol. 6. – P. 115–118. DOI: 10.1016/j.eng.2019.12.007
7. Li, L. Experimental and theoretical model study on the dynamic mechanical behavior of sintered NdFeB / L. Li, G. Yang, L. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 890. – P. 1–13. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161787
8. Lee, Y.I., Wong Y.J., Chang H.W., Chang W.C. Coercivity enhancement of hot-deformed NdFeB magnets by doping  $R_{80}Ga_{20}$  (R=Pr, Dy, Tb) alloys / Y.I. Lee, Y.J. Wong, H.W. Chang [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 478. – P. 43–47. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.01.090



9. Chang, H.W. Significant coercivity enhancement of hot deformed NdFeB magnets by doping Ce-containing (PrNdCe)<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> alloys powders / H.W. Chang, Y.I. Lee, P.H. Liao [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 14615. – P. 222–225. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.11.052
10. Zeng, H. Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr-Al-Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior / H. Zeng, Z. Liu, W. Li [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 4711. – P. 97–104. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.09.080
11. Li, J. Effects of diffusing DyZn film on magnetic properties and thermal stability of sintered NdFeB magnets / J. Li, C. Guo, T. Zhou [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 45415. – P. 215–220. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.01.070
12. Li, J. Tuning magnetic properties, thermal stability and microstructure of NdFeB magnets with diffusing Pr-Zn films / J. Li, X. Huang, L. Zeng [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2020. – Vol. 4115. – P. 81–87. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.09.024
13. Liu, Z. Development of non-rare earth grain boundary modification techniques for Nd-Fe-B permanent magnets / Z. Liu, J. He, Q. Zhou [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – Vol. 98. – P. 51–61. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.05.012
14. Fan, X. Whole process metallurgical behavior of the high-abundance rare earth elements LRE (La, Ce and Y) and the magnetic performance of Nd<sub>0.75</sub>LRE<sub>0.25</sub>FeB sintered magnets / X. Fan, G. Ding, K. Chen [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 1541. – P. 343–354. DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2018.05.046
15. Chen, H., Yang X., Sun L., Yu P., Luo L. Effects of Ag on the magnetic and mechanical properties of sintered NdFeB permanent magnets / H. Chen, X. Yang, L. Sun [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 4851. – P. 49–53. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.071

16. Nababan, D.C. Kinetics of high temperature oxidation of end-of-life Ni/Cu/Ni coated NdFeB rare earth permanent magnets / D.C. Nababan, R. Mukhlis, Y. Durandet [et al.] // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 189. – P. 1–12. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109560
17. Nababan, D.C. Mechanism and microstructure evolution of high temperature oxidation of end-of-life NdFeB rare earth permanent magnets / D.C. Nababan, R. Mukhlis, Y. Durandet [et al.] // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 182. – P. 1–18. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2021.109290
18. Wu, Q. A unique synthesis of rare-earth-Co-based single crystal particles by “self-aligned” Co nano-arrays / Q. Wu, L. Cong, M. Yue [et al.] // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – No. 26. – P. 13958–13963. DOI: 10.1039/D0NR00490A
19. Shen, B. Stabilizing Fe Nanoparticles in the SmCo<sub>5</sub> Matrix / B. Shen, A. Mendoza-Garcia, S. Baker [et al.] // *Nano Lett.* – 2017. – Vol. 17. – P. 5695–5698. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b02593
20. Shen, B. Chemical Synthesis of Magnetically Hard and Strong Rare Earth Metal Based Nanomagnets / B. Shen, C. Yu, A.A. Baker [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58. – P. 602–606. DOI: 10.1002/anie.201812007
21. Wang, S. Dependence of macromagnetic properties on the microstructure in high-performance Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>-type permanent magnets / S. Wang, Y. Fang, C. Wang [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 510. – P. 1–10. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166942
22. Xu, C. Correlation between ordered solid solution and cellular structure of Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> type magnets with high iron content / C. Xu, H. Wang, B. Liu [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 519. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167477
23. Wang, S. Optimization of both coercively and knee-point magnetic field of Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>-type magnets via solid solution process / S. Wang, Y. Fang, K. Song [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2020. – Vol. 38. – P. 1224–1230. DOI: 10.1016/j.jre.2019.11.009

24. Wu, H. Twinning, phase boundary structure and development of high coercivity in Fe-rich  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type magnets / H. Wu, Z. Liu, C. Zhang [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2022. – Vol. 40. – P. 102–111. DOI: 10.1016/j.jre.2021.01.004
25. Wang, L. Correlation of mechanical anisotropy with fine grain strengthening for  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type sintered permanent magnets / L. Wang, C. Wang, Q. Li [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2021. – Vol. 40. – No. 10. – P. 1584–1591. DOI: 10.1016/j.jre.2021.07.012
26. Wu, H. Nanoscale short-range ordering induced cellular structure and microchemistry evolution in  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type magnets / H. Wu, C. Zhang, Z. Liu [et al.] // *Acta Materialia*. – 2020. – Vol. 200. – P. 883–892. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.09.057
27. Zhang, Y. Atomic-scale oxidation of a  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type magnet / Y. Zhang, H. Tan, X. Cao [et al.] // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol. 220. – P. 1–11. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117343
28. Zhang, Y. Decomposition behavior in the early-stage oxidation of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -type magnets / Y. Zhang, X. Cao, H. Tan [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2021. – Vol. 200. – P. 1–5. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.113911
29. Mittireddi, R.T. Effect of dry thermal oxidation on the microstructure and magnetic properties of  $\text{SmCo}_5$  permanent magnet / R.T. Mittireddi, R.K. Singh, E. Panda // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 190. – P. 1–14. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109647
30. Li, D. Prospect and status of iron-based rare-earth-free permanent magnetic materials / D. Li, Y. Li, D. Pan [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 4691. – P. 535–544. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.09.032
31. Pritha, P. Transparent tellurite glass-ceramics for photonics applications: A comprehensive review on crystalline phases and crystallization mechanisms / P. Pritha, A. Kalyandurg // *Progress in Materials Science*. – 2022. – Vol. 125. – P. 1–36. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100890

32. Tarala, V.A. Estimation of  $\text{Sc}^{3+}$  solubility in dodecahedral and octahedral sites in YSAG:Yb / V.A. Tarala, M.S. Shama, I.S. Chikulina [et al.] // Journal American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102. – P. 4862–4873. DOI: 10.1111/jace.16294
33. Malyavina, F.F. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics / F.F. Malyavina, V.A. Tarala, S.V. Kuznetsov [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – P. 4418–4423. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.119
34. Balashov, V.V. Composite ceramic  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG/ $\text{Cr}^{4+}$ :YAG laser elements / V.V. Balashov, V.V. Bezotosnyi, E.A. Cheshev [et al.] // Journal of Russian Laser Research. – 2019. – Vol. 40. – No. 3. – P. 23 –242. DOI: 10.1007/s10946-019-09795-3
35. Liu, J. Influence of doping concentration on microstructure evolution and sintering kinetics of Er:YAG transparent ceramics / J. Liu, Q. Liu, J. Li [et al.] // Optical Materials. – 2014. – Vol. 37. – P. 706–713. DOI: 10.1007/s10946-019-09795-310.1016/j.optmat.2014.08.016
36. Nikova, M.S. The scandium impact on the sintering of YSAG:Yb ceramics with high optical transmittance / M.S. Nikova, V.A. Tarala, D.S. Vakalov [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39. – P. 4946–4956. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.003
37. Nikova, M.S. Temperature-related changes in the structure of YSAG:YB garnet solid solution with high  $\text{Sc}^{3+}$  concentration / M.S. Nikova, V.A. Tarala, D.S. Vakalov [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39. – No. 15. – P. 4946–4956. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.041
38. Tarala, V.A. Estimation of  $\text{Sc}^{3+}$  Solubility in dodecahedral and octahedral sites in YSAG:YB / V.A. Tarala, M.S. Shama, I.S. Chikulina [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – Vol. 102. – No. 8. – P. 4862–4873. DOI: 10.1111/JACE.16294
39. Yasuhiko, T. Broadband-sensitive upconversion emission of Er,Ni,Nb-codoped  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  garnet / T. Yasuhiko, H.N. Luitel, M. Shintaro // Japanese Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 57. – P. 1–8. DOI: 10.7567/JJAP.57.08RF02

40. Mahlik, S. Luminescence and Luminescence Kinetics of  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  Polycrystals Doped with  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  / S. Mahlik, B. Kuklinski, M. Grinberg // *Acta physica polonica A*. – 2010. – Vol. 117. – No. 1. – P. 117–121. DOI: 10.12693/APhysPolA.117.117
41. Chen, X. Microstructure and optical properties of transparent Nd:GAGG ceramics prepared via solid-state reactive sintering / X. Chen, H. Qin, Y. Zhang [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2016. – Vol. 6. – No. 2. – P. 1–10. DOI: 10.1364/OME.6.000610
42. Zhaojun, X. Study on the structure, mechanical properties, and 2- $\mu\text{m}$  fluorescence of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped transparent  $\text{TeO}_2$ -based glass–ceramics / X. Zhaojun, G. Song, L. Xueqiang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 660. – P. 375–381. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2015.11.149
- 43) Xing, Z.J.  $\sim 3 \mu\text{m}$  fluorescence behavior of  $\text{Ho}^{3+}$  doped transparent tellurite glass ceramics / Z.J. Xing, X.Q. Liu, S. Gao [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 215. – P. 1–5. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116562
44. Kang, S.L. 2.7  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Er}^{3+}$ -doped transparent telluride glass ceramics / S.L. Kang, D.D. Chen, Q.W. Pan [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2016. – Vol. 6. – No. 6. – P. 1861–1870. DOI: 10.1364/OME.6.001861
45. Gupta, G. Mid-IR transparent  $\text{TeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  glass and its crystallization behavior for photonic applications / G. Gupta, S. Balaji, K. Biswas [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101. – P. 3900–3916. DOI: 10.1111/jace.15558
46. Gupta, G. Influence of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  on optimizing nanostructured  $\text{Ln}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$  anti-glass phases to attain transparent  $\text{TeO}_2$ -based glass-ceramics for mid-IR photonic applications / G. Gupta, S. Bysakh, S. Balaji [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 22. – No. 5. – P. 1901357. DOI: 10.1002/adem.v22.510.1002/adem.201901357
47. Kaur, R. Structural, thermal and optical characterization of co-existing glass and anti-glass phases of  $x\text{La}_2\text{O}_3$ – $(100-x)\text{TeO}_2$  and  $2\text{TiO}_2$ – $x\text{La}_2\text{O}_3$ – $(98-x)\text{TeO}_2$  systems / R. Kaur, A. Khanna, M. Gonz'alez-Barriuso [et al.] // *Journal of Non-*

- Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 540. – P. 1–12. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120117
48. Kaur, R. Photoluminescence and thermal properties of trivalent ion-doped lanthanum tellurite anti-glass and glass composite samples / R. Kaur, A. Khanna // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 225. – P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117375
49. Sobczyk, M. From  $\text{Sm}^{3+}:\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-TeO}_2$  glasses to transparent glass ceramics containing  $\text{ZnTeO}_3$  and  $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  nanocrystals – Influence of the heat treatment on crystal growth and fluorescence properties / M. Sobczyk, Ł. Marek, K. Korzeniowski // Materials Letters.– 2018. – Vol. 221. – P. 175–208. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.03.11
50. Trofimov, A.A. Comparative investigation of transparent polycrystalline ceramic and single crystal  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  scintillators: Microstructural and thermoluminescence analyses / A.A. Trofimov, T.A. De Vol, L.G. Jacobsohn // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 238. – P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118229
51. Jia, Y. Ab-initio study of oxygen vacancy stability in bulk and Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate / Y. Jia, A. Miglio, X. Gonze [et al.] // Journal of Luminescence. – 2018. – Vol. 204. – P. 499–505. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.08.039
52. Fan, L. Elaboration and luminescence of cerium-doped lutetium silicate glass-ceramics via in-situ growth from containerless processed lutetium silicate glass / L. Fan, M. Wang, T. Wang [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2022. – Vol. 577. – P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121317
53. Chen, K. Fast growth of cerium-doped lutetium yttrium orthosilicate single crystals and their scintillation properties / K. Chen, D. Xue // Journal of Rare Earths. – 2021. – Vol. 39. – P. 1527–1532. DOI: 10.1016/j.jre.2021.07.010
54. Feng, H. Structure, photoluminescence, and scintillation characteristics of a  $\text{Gd}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{SiO}_5:0.5\%\text{Ce}$  GYSO:Ce) single crystal scintillator / H. Feng, J. Chen, Z.

- Zhang [et al.] // Radiation Measurements. – 2018. – Vol. 109. – P. 8–12. (DOI: 10.1016/j.radmeas.2017.12.001)
55. Wan, B. Analysis of luminescence spectra and decay kinetics of LYSO:Ce scintillating crystals with varied yttrium content / B. Wan, D. Ding, L. Wang [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – P. 16918–16925. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.002
56. Ricci, P.C. Ce<sup>3+</sup>-doped lutetium yttrium orthosilicate crystals: Structural characterization / P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, D. Chiriu [et al.] // Materials Science and Engineering B. – 2008. – Vol. 146. – P. 2–6. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.07.037
57. Zazubovich, S. Effect of Li<sup>+</sup> co-doping on the luminescence and defects creation processes in Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce scintillation crystals / S. Zazubovich, V.V. Laguta, P. Machek [et al.] // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 242. – P. 1–15. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118548
58. Martinazzoli, L. Scintillation properties and timing performance of state-of-the-art Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystals / L. Martinazzoli, N.S. Kratochwil, S. Gundacker [et al.] // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A. – 2021. – Vol. 1000. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.nima.2021.165231
59. Markovskiy, A. Development of novel scintillation and photo-conversion materials based on Gd<sub>3</sub>(Sc,Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce single crystals grown by micro-pulling-down method / A. Markovskiy, K. Bartosiewicz, W. Chewpraditkul [et al.] // Materials Science and Engineering B. – 2021. – Vol. 273. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115395
60. Sakthong, O. Luminescence and scintillation properties of Mo co-doped Y<sub>0.8</sub>Gd<sub>2.2</sub>(Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>12</sub>:Ce multicomponent garnet crystals / O. Sakthong, W. Chewpraditkul, W. Chewpraditkul [et al.] // Optical Materials. – 2021. – Vol. 122. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111783
61. Qi, Q. Luminescence and scintillation properties of Yb – Codoped GAGG:Ce single crystal / Q. Qi, M. Li, S. Zhao [et al.] // Optical Materials. – 2022. – Vol. 123. – P. 1–6. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111904

62. Wang, X. Optical and scintillation properties of Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal fibers grown by laser heated pedestal growth method / X. Wang, Y. Dai, Z. Zhang [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2021. – Vol. 39. – P. 1533–1539. DOI: 10.1016/j.jre.2021.06.008
63. Tyagi, K.M. Growth, luminescence, defects and scintillation properties of Sr co-doped LiI:Eu single crystal scintillator / K.M. Tyagi, A.K. Singh, G. Sonu [et al.] // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 29. – P. 1–10. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.103011
64. Yang, M. Effects of different Eu concentrations and Cu, Mg or Ba ions co-doping on optical and scintillation properties of LiCaAlF<sub>6</sub>:Eu single crystals / M. Yang, Y. Wu, J. Shi [et al.] // Radiation Measurements. – 2021. – Vol. 147. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.radmeas.2021.106638
65. Gupta, I. Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review / I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – P. 19282–19303. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.308
66. Singh, S. Synthesis and photoluminescence behavior of SrMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup> nanocrystalline phosphor / S. Singh, V. Tanwar, A.P. Simantilleke [et al.] // Optik. – 2021. – Vol. 225. – P. 1–22. (DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165873)
67. Kadyan, S. Optical and structural investigations of MLaAlO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (M = Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup>) nanophosphors for full-color displays / S. Kadyan, S. Singh, S. Sheoran [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – Vol. 31. – P. 414–422. DOI: 10.1007/s10854-019-02544-x
68. Shi, H. Preparation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> nanopowders with tunable luminescence by ammonium bicarbonate coprecipitation method / H. Shi, X.Y. Zhang, N.L. Wang [et al.] // Functional Materials Letters. – 2015. – Vol. 8. – No. 1. – P. 1–6. DOI: 10.1142/S179360471550006X
69. Zhang, X. Investigation of energy transfer mechanisms in rare-earth doped amorphous silica films embedded with tin oxide nanocrystals / X. Zhang, R. Chen, P. Wang [et al.] // Optics Express. – 2019. – Vol. 27. – No. 3. – P. 2783–2791. DOI: 10.1364/oe.27.002783



70. Qian, B. Columnar  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  phosphors: preparation, luminescence properties and growth mechanism / B. Qian, H. Zou, D. Meng [et al.] // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – No. 45. – P. 7322–7328. DOI: 10.1039/C8CE01441H
71. Shen, S. Synthesis of silica/rare-earth complex hybrid luminescence materials with cationic surfactant and their photophysical properties / S. Shen, M. Kang, A. Lu [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – Vol. 133. – P. 79–84. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.05.011
72. Singh, S. Structural and photoluminescent investigations of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$  improved nanophosphors for solar cells / S. Singh, V. Tanwar, A.P. Simantilleke [et al.] // *Nano-Structures and Nano-Objects*. – 2020. – Vol. 21. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.nanoso.2020.100427
73. Singh, D. Synthesis and enhanced luminescent characterization of  $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$  (RE = Nd, Dy) nanophosphors for light emitting applications / D. Singh, V. Tanwar, A.P. Simantilleke [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – P. 5303–5308. DOI: 10.1007/s10854-016-4428-2
74. Singh, S. Synthesis and spectroscopic investigations of trivalent europium-doped  $\text{M}_2\text{SiO}_5$  (M = Y and Gd) nanophosphor for display applications / S. Singh, D. Singh // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – V. 31. – P. 5165–5175. DOI: 10.1007/s10854-020-03076-5
75. Ricci, P.C. Optical and Structural Characterization of Terbium-Doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  Phosphor Particles / P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, R. Corpino [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – No. 33. – P. 16630–16636. DOI: 10.1021/jp203523s
76. Kim, Y.  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  co-doped  $\text{Ba}_9\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$  phosphors based on near-UV-excitable LED lights / Y. Kim, S. Park // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 49. – P. 469–474. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.09.035

77. Liang, W. Photon cascade emission of Pr<sup>3+</sup>-doped K<sub>2</sub>YZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Phosphor / W. Liang, L.F. Niu, Y.H. Gao [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 815. – P. 677–681. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.815.677
78. Guo, N. Ca<sub>9</sub>Lu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>: a potential single-phased white-light-emitting phosphor suitable for whitelight-emitting diodes / N. Guo, Y. Huang, H. You [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – No. 23. – P. 10907–10913. DOI: 10.1021/ic101749g
79. Ningombam, G.S. Enhancement of Eu<sup>3+</sup> Emission in YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals by Li<sup>+</sup> Codoping: an oxidant-resistant dispersion and polymer film / G.S. Ningombam, T.S. David, N.R. Singh // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4. – P. 13762–13771. DOI: 10.1021/acsomega.9b01265
80. Bishnoi, S. Enhancement of GdVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> red fluorescence through plasmonic effect of silver nanoprisms on Si solar cell surface / S. Bishnoi, S. Chawla // *Journal of Applied Research and Technology*. – 2017. – Vol. 15. – P. 102–109. DOI: 10.1016/j.jart.2017.01.007
81. Chen, H.L. Characterizations of Pr<sup>3+</sup> Ion-Doped LaVO<sub>4</sub> phosphor prepared using a sol–gel method / H.L. Chen, L.K. Wei, Y.S. Chang // *Journal of Electronic Materials*. 2018. Vol. 47. P. 6649–6654. DOI: 10.1007/s11664-018-6561-6
82. Pavitra, E. Solvothermal synthesis and luminescent properties of Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> spheres / E. Pavitra, G.S.R. Raju, J.S. Yu // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. – 2013. – Vol. 7. – P. 224–227. DOI: 10.1002/pssr.201206484
83. Zhang, S. Increased 1D2 red emission of Pr<sup>3+</sup> in NaGdTiO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> due to temperature-assisted host sensitization and its color variation / S. Zhang, H. Liang, C. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – No. 5. – P. 2216–2221. DOI: 10.1021/jp3120258
84. Fiorenza, V. Lanthanide-doped fluoride nanoparticles: luminescence, upconversion, and biological applications / V. Fiorenza, J.A. Capobianco // *International Journal of Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 5. – P. 9–12. DOI: 10.1504/IJNT.2008.019840

85. Sagar, R. Concentration and wavelength dependent frequency downshifting photoluminescence from a Tb<sup>3+</sup> doped yttrianano-phosphor: A photochromic phosphor / R. Sagar, Y. Shyam, B. Rai // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – Vol. 114. – P. 179–186. DOI: 10.1016/J.JPCS.2017.11.025
86. Yadav, R.S. Effect of annealing and excitation wavelength on the down conversion photoluminescence of Sm<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-crystalline phosphor / R.S. Yadav, S.B. Rai // *Optics & Laser Technology*. – 2019. – Vol. 111. – P. 169–175. DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.09.049
87. Зуев, М.Г. Новые наноразмерные люминофоры, полученные испарением силикатов и германатов РЗЭ / М.Г. Зуев, В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин [et al.] // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – № 5. – С. 1003–1011. DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47610.34F
88. Wu, Q. The electronic structure, site occupancy and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> activated Li<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> blue phosphor / Q. Wu, Z. He, Q. Huang [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – No. 4. – P. 4511–4518. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.178
89. Li, Q. Luminescence properties and energy transfer investigations of Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped NaCaGaSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors / Q. Li, L. Cheng, W. Zhang [et al.] // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2019. – Vol. 150. – P. 175–181. DOI: 10.1016/j.apradiso.2019.05.029
90. Tripathi, S. A review reports on rare earth activated AZrO<sub>3</sub> (A = Ba, Ca, Sr) phosphors for display and sensing applications / S. Tripathi, R. Tiwari, A.K. Shrivastava [et al.] // *Optik*. – 2018. – Vol. 157. – P. 365–381. DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.11.017
91. Murayama, M. Effect of Al co-doping on the luminescence properties of Nd<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> thin films / M. Murayama, K. Yoda, S. Komuro [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 216. – P. 1–4. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116656
92. Кемелбекова, А.Е. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка легированных редкоземельными элементами (обзор) / А.Е. Кемелбекова,

- Д.М. Мухамедшина // Комплексное использование минерального сырья. – 2019. – Т. 311. – № 4. – С. 12–18. DOI: 10.31643/2019/6445.33
93. Hao, H. Tunable emission color of  $Gd_2(MoO_4)_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}$  phosphors via different excitation condition / H. Hao, H. Lu, G. Ao [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 148. – P. 298–305. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.09.019
94. Yadav, R.S. Enhanced photoluminescence in  $Tm^{3+}, Yb^{3+}, Mg^{2+}$  tri-doped  $ZnWO_4$  phosphor: Three photon upconversion, laser induced optical heating and temperature sensing / R.S. Yadav, S.J. Dhoble, S.B. Rai // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – Vol. 273. – P. 1425–1434. DOI: 10.1016/J.SNB.2018.07.049
95. Yadav, M. Intense blue upconversion emission and intrinsic optical bistability in  $Tm^{3+}/Yb^{3+}/Zn^{2+}$  tridoped  $YVO_4$  phosphors / M. Yadav, M. Mondal, L. Mukhopadhyay [et al.] // *Methods Appl Fluoresc*. – 2018. – Vol. 6. – No. 2. – P. 1–7. DOI: 10.1088/2050-6120/aa9e46
96. Marcello, X.F. A novel white-light emitting  $BaBi_2Nb_2O_9: Li^+/Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$  upconversion phosphor / X.F. Marcello, F. Carmo, P.C. Nascimento [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 204. – P. 539–547. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.08.016
97. Zhang, X. Hybrid luminescent materials of graphene oxide and rare-earth complexes with stronger luminescence intensity and better thermal Stability / X. Zhang, W. Zhang, Y. Li [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2017. – Vol. 140. – P. 150–156. DOI: 10.1016/J.DYEPIG.2017.01.019
98. Li, Q., Yan B. Multi-component assembly of luminescent rare earth hybrid materials / Q. Li, B. Yan // *Journal of Rare Earths*. – 2019. – Vol. 37. – No. 2. – P. 113–123. DOI: 10.1016/j.jre.2018.10.001
99. Yadav, R.S. Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials / R.S. Yadav, M.S.B. Rai, S.J. Dhoble // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2020. – Vol. 57. – P. 1–16. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2019.100267

100. Девярых, Г.Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Г.Г. Девярых, Ю.А. Карпов, Л.И. Осипова – Москва: Наука, 2003. – 236 с.
101. Кучумов, В.А. Аналитический контроль производства магнитных материалов на основе сплава Nd-Fe-B / В.А. Кучумов // Тезисы докладов XII международной конференции по постоянным магнитам – М., 1997. – 98 с.
102. Юрасова, О.В. Экстракционная технология получения высокочистого оксида лютеция для кристаллов-сцинтилляторов ортосиликатов лютеция / О.В. Юрасова, Д.А. Самиева, Т.В. Федулова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2019. – Т. 89. – № 11. – С. 79–82. DOI: 10.23670/IRJ.2019.89.11.014
103. Юрасова, О.В. Получение и контроль качества высокочистых оксидов редкоземельных металлов для кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем / О.В. Юрасова, Д.А. Самиева [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2022. – Т. 28. – № 1. – С. 27–38. DOI: 10.17073/0021-3438-2022-1-27-38
104. Карпов, Ю.А. Сравнительный анализ номенклатуры и требований по качеству редкоземельной продукции в России и за рубежом / Ю.А. Карпов, Е.Г. Хомутова [и др.] // Химическая технология. – 2004. – № 6. – С. 43–47.
105. Редкоземельные металлы и их оксиды. Методы анализа / ГОСТ 23862.0-17 – ГОСТ 23862.36-79 – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 280 с.
106. Карпов, Ю.А. Аналитический контроль в металлургическом производстве: Учебное пособие / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин – М.: ИКЦ "Академкнига", 2006. – 351 с.
107. Balaram, V. Indicator Minerals, Pathfinder Elements, and Portable Analytical Instruments in Mineral Exploration Studies / V. Balaram, S. Sawant // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – No. 4. – P. 1–35. DOI: 10.3390/min12040394
108. Minowa, H. Separation of rare earth elements from scandium by extraction chromatography: Application to radiochemical neutron activation analysis for trace rare earth elements in geological samples / H. Minowa, M. Ebihara // Analytica

- Chimica Acta. – 2003. – Vol. 498. – No. 1–2. – P. 25–37. DOI: 10.1016/J.ACA.2003.08.056
109. Chen, J. Determination of trace gadolinium by catalytic kinetic fluorimetry / J. Chen, Y. Liu, Y. Gao // Rare Metals. – 2015. – Vol. 34. – No. 8. – P. 595–599. DOI: 10.1007/s12598-013-0085-2
110. Rojas, F.S. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004-2008: a review / F.S. Rojas, C. Bosch // Analytica Chimica Acta. – 2009. – Vol. 635. – No. 1. – P. 22–44. DOI: 10.1016/j.aca.2008.12.039
111. Adrian, A. Ammann Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool / A. Adrian // Journal of Mass Spectrometry. – 2007. – Vol. 42. – P. 419–427. DOI: 10.1002/jms.1206
112. Карпов, Ю.А. Методы анализа редких и благородных металлов – пути развития / Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская // Аналитика. – 2019. – Т. 9. – № 1. – С. 40–47. DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.1.40.47
113. Badawy, W. Elemental distribution patterns in rock samples from Egypt using neutron activation and complementary X-ray fluorescence analyses / W. Badawy, I. Silachyov, A. Dmitriev [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2023. Vol. 202. – P. 111063. DOI: 10.1016/j.apradiso.2023.111063
114. Aliyu, A.S., Musa Y., Liman M.S. [et al.] Determination of rare earth elements concentration at different depth profile of Precambrian pegmatites using instrumental neutron activation analysis / A.S. Aliyu, Y. Musa, M.S. Liman [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – Vol. 131. – P. 36–40. DOI: 10.1016/j.apradiso.2017.10.046
115. Силачев, И.Ю. Комплексообразование нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания редкоземельных элементов в геологических образцах / И.Ю. Силачев // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 7. – С. 616–628. DOI: 10.31857/S0044450220070142

116. Aliyu, A.S. Determination of rare earth elements concentration at different depth profile of Precambrian pegmatites using instrumental neutron activation analysis / A.S. Aliyu, Y. Musa, M.S. Liman [et al.] // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2018. – Vol. 131. – P. 36–40. DOI: 10.1016/j.apradiso.2017.10.046
117. Wang, Y. Distribution of rare earth elements (REEs) in supergene environment around a typical ion adsorption–type REE deposit / Y. Wang, H. Fu, X. Lin [et al.] // *Ore Geology Reviews*. – 2023. – Vol. 162. – P. 105721. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2023.105721
118. Wu, W. Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China / W. Wu, T. Xu, Q. Hao [et al.] // *Journal of rare earths*. – 2010. – Vol. 28. – P. 30–36. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60353-5
119. Schramm, R. Use of X-ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements / R. Schramm // *Physical Sciences Reviews*. – 2016. – Vol. 1. – No. 9. – P. 20160061. DOI: 10.1515/psr-2016-0061
120. Sitko, R. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / R. Sitko, B. Zawisza, M. Czaja // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2005. – Vol. 20. – No. 5. – P. 741–745. DOI: 10.1039/B502994E
121. Arkhipenko, A.A. [et al.] X-ray Fluorescence Analysis of Waste Sm-Co Magnets: A Rational Approach / A.A. Arkhipenko, G.E. Marina, M.S. Doronina [et al.] // *Recycling*. – 2023. – Vol. 8. – P. 84. DOI: 10.3390/recycling8060084
122. De Vito, I.E. Preconcentration and elimination of matrix effects in XRF determinations of rare earth elements by preparing a thin film through chemofiltration / I.E. De Vito, R.A. Olsinaab, A.N. Masiab // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2001. – Vol. 16. – P. 2758. DOI: 10.1039/B008165P
123. Dixit, R.M. An XRF Method for the Determination of Common Rare Earth Impurities in High Purity Yttrium Oxide / R.M. Dixit, S.S. Deshpande // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. – 1977. – Vol. 288. – P. 180– 82.
124. Vaněk, J. Mono(pyridine-N-oxide) analog of DOTA as a suitable organic reagent for a sensitive and selective fluorimetric determination of Ln(III) ions / J.

- Vaněk, P. Lubal, R. Ševčíková [et al.] // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132. – P. 2030–2035. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.03.018
125. Мешкова, С.Б. Увеличение чувствительности люминесцентного определения лантаноидов при использовании их комплексных соединений / С.Б. Мешкова, П.Г. Дога // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 3. – С. 209–229 DOI: 10.31857/S0044450220030147
126. Orefice, M. Solvometallurgical route for the recovery of Sm, Co, Cu and Fe from SmCo permanent magnets / M. Orefice, H. Audoor [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 219. – P. 281–289. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2019.03.029
127. Liu, R. The diffusion behavior and striking coercivity enhancement by Dip-coating TbH<sub>3</sub> powders in sintered NdFeB magnets / R. Liu, P. Qu, T. Zhou [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 536. – P. 1–5. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168091
128. Zhou, T. Coercivity and thermal stability enhancement of NdFeB magnet by grain boundary diffusion Tb<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> alloys / T. Zhou, Y. Guo, G. Xie [et al.] // Intermetallics. – 2021. – Vol. 138. – P. 1–5. DOI: 10.1016/j.intermet.2021.107335
129. Liu, Q. High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching / Q. Liu, T. Tu, H. Guo [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2021. – Vol. 39. – P. 323–330. DOI: 10.1016/j.jre.2020.04.020
130. Zhang, K. Long-term effects of electrochemical corrosion on magnetic properties of sintered NdFeB magnets / K. Zhang, E. Fan, J. He [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Vol. 538. – P. 1–8. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168309
131. Jiang, B. Evolution of microstructures and magnetic properties of SmCo/Fe (Co) nanocomposite magnets prepared by HPTC with different soft-phase contents / B. Jiang, L. Lou, Q. Zhang [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2020. – Vol. 587. – P. 1–5. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412137



132. Li, X. Metal Recovery from Spent Samarium–Cobalt Magnets Using a Trichloride Ionic Liquid. *ACS Sustain* / X. Li, Z. Li [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 7. – P. 2578–2584. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b05604
133. Luo, C. Improved microstructure and mechanical properties for sintered NdFeB permanent magnet/steel soldered joints by Nd addition / C. Luo, X. Qiu [et al.] // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2021. – Vol. 64. – P. 323–332. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.01.032
134. Wei, L. Effects of temperature gradients on magnetic anisotropy of SmCo based films / L. Wei, Y.W. Zhang, Y.S. Gong [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 898. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162900
135. Zhong, M. Tailoring the magnetic properties and microstructure of NdFeB ribbon alloys by Hf addition / M. Zhong, L. Tao, T. Wu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 876. – P. 1–10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160197
136. Пупышев, А.А. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.А. Пупышев, Е.Н. Эпова // *Аналитика и контроль*. – 2001. – № 4. – С. 335–369.
137. Пупышев, А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А.А. Пупышев, В.Т. Суриков – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 276 с.
138. Makonnen, Y. Investigation of a measure of robustness in inductively coupled plasma mass spectrometry / Y. Makonnen, D. Beauchemin // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2015. – Vol. 103–104. – P. 57–62. DOI: 10.1016/j.sab.2014.11.010
139. Hoffmann, E. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 3rd Edition. / E. Hoffmann, V. Stroobant – New York: Wiley, 2007. – 502 p.
140. 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 / V. Balaram //

- Rapid Commun Mass Spectrom. – 2021. – Vol. 35. – P. 1–29. DOI: 10.1002/rcm.9065
141. Becker, J.S. Inorganic Mass Spectrometry. Principles and Applications / J.S. Becker – USA: John Wiley & Sons, 2007. – 496 p.
142. Balaram, V. Recent advances and trends in ICP mass spectrometry and applications / V. Balaram // Spectroscopy. – 2018. – Vol. 16. – No. 2. – P. 8–13.
143. Agatemor, Ch. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review / Ch. Agatemor, D. Beauchemin // Analytica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 706. – P. 66–83. DOI: 10.1016/j.aca.2011.08.027
144. Kim, Y.S. Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry / Y.S. Kim, H. Kawaguchi [et al.] // Spectrochim Acta Part B: At Spectrosc. – 1990. – Vol. 45. – No. 3. – P. 333–339. DOI: 10.1016/0584-8547(90)80108-U
145. Vaughan, M.A. Effect of sampler and skimmer orifice size on analyte and analyte oxide signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry / M.A. Vaughan, G. Horlick // Spectrochim Acta Part B: At Spectrosc. – 1990. – Vol. 45. – No. 12. – P. 1289–1299. DOI: 10.1016/0584-8547(90)80183-j
146. Newman, K. Effects of the sampling interface in MC-ICP-MS: Relative elemental sensitivities and non-linear mass dependent fractionation of Nd isotopes / K. Newman // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – Vol. 27. – No. 1. – P. 63–70. DOI: 10.1039/c1ja10222b
147. Praphairaksit, N. Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: Ion transmission and mass spectral characteristics / N. Praphairaksit, R.S. Houk // Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – No. 11. – P. 2356–2361. DOI: 10.1021/AC000159U
148. Al-Ammar, A. Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry / A. Al-Ammar, E. Reitznerová, R.M. Barnes // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 2001. – Vol. 370. – No. 5. – P. 479–482. DOI: 10.1007/S002160100837

149. Hattendorf, B. Abundance and impact of doubly charged polyatomic argon interferences in ICP-MS spectra / B. Hattendorf, B. Gusmini, L. Dorta [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 88. – No. 14. – P. 7281–7288. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b01614
150. Thomas, R. A beginner's guide to ICP-MS, part XII – A review of interferences / R. Thomas // *Spectroscopy*. – 2002. – Vol. 17. – No. 10. – P. 24–31.
151. Gilbert, S. Matrix dependency for oxide production rates by LA-ICP-MS. / S. Gilbert, P. Olin, J. Thompson [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2017. – Vol. 32. – No. 3. – P. 638–646. DOI: 10.1039/c6ja00395h
152. Karandashev, V.K. Analysis of High Purity Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Review) / V.K. Karandashev, K.V. Zhernokleeva [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2013. – Vol. 49. – No. 14. – P. 1249–1263. DOI: 10.1134/S0020168513140057
153. Zhang, X. Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma mass spectrometry after extraction chromatographic separation / X. Zhang, J. Liu, Y. Yi [et al.] // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2007. – Vol. 260. – P. 57–66. DOI: 10.1016/J.IJMS.2006.07.003
154. Cao, X. Determination of rare earth impurities in high purity gadolinium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after 2-ethylhexylhydrogen-ethylhexy phosphonate extraction chromatographic separation / X. Cao, M. Yin, B. Li // *Talanta*. – 1999. – Vol. 48. – P. 517–525. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00251-3
155. Zhang S.X. Determination of rare earth impurities in ultrapure europium oxide by inductively-coupled plasma mass spectrometry / S.X. Zhang, S. Murachi [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – Vol. 314. – P. 193 – 201. DOI: 10.1016/0003-2670(95)00273-3
156. Pedreira, W.R. Determination of trace amounts of rare earth elements in highly pure praseodymium oxide by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography / W.R. Pedreira,

- J.E.S. Sarkis, C. Rodrigues [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 323. – P. 49–52. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)00997-5
157. Zhang, X. Direct determination of rare earth impurities in high purity erbium oxide dissolved in nitric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry / X. Zhang, Y. Yi, Y. Liu [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 555. – P. 57–62. DOI: 10.1016/J.ACA.2005.08.055
158. Pedreira, W.R. Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure lanthanum oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICPMS) and high performance liquid chromatography (HPLC) techniques / W.R. Pedreira, J.E.S. Sarkis, C. Rodrigues [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 344. – No. 1. – P. 17–20. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00297-9
159. Pedreira, W.R. Determination of trace amounts of rare-earth elements in highly pure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques / W.R. Pedreira, J.E.S. Sarkis, C.A.S. Queiroz [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – Vol. 171. – No. 1. – P. 3–6. DOI: 10.1016/S0022-4596(02)00003-8
160. Pedreira, W.R. Quantification of trace amounts of rare earth elements in high purity gadolinium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / W.R. Pedreira, C.A. Queiroz [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 374. – P. 129–132. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.11.148
161. Pedreira, W.R. Trace amounts of rare earth elements in high purity samarium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by HPLC / W.R. Pedreira, C.A. Queiroz, A. Abr ao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 418. – P. 247–250. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.10.081
162. He, M. ICP-MS Direct determination of trace amounts of rare earth impurities in various rare earth oxides with only one standard series / He M., Hu B. [et al.] //

- Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 390. – No. 1. – P. 168–174.  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.06.107
163. Kharitonov, P.S. Determination of the rare earth element admixtures in neodymium oxide of high purity using mass-spectrometry with induction-bound plasma / P.S. Kharitonov, A.I. Stepanov [et al.] // *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostics of Materials.* – 2001. – Vol. 67. – No. 8. – P. 18–20.
164. Qin S. HPLC combined with ICP\_MS for the determination of trace amounts of rare earth impurities in high purity  $\text{La}_2\text{O}_3$  by using 2-ethylhexylhydrogen-2-ethylhexylphosphonate resin as a stationary phase / S. Qin, Z. Jiang, B. Hu [et al.] // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry.* – 2000. – Vol. 367. – No. 3. – P. 250–253. DOI: 10.1007/S002160000334
165. Zhang, A. Determination of rare earth impurities in high purity europium oxide by inductively coupled plasma-mass spectrometry and evaluation of concentration values for europium oxide standard material / A. Zhang, X. Liu, W. Zhang // *Mass Spectrom.* – 2004. – Vol. 10. – P. 589–598. DOI: 10.1255/ejms.667
166. Zhernokleeva, K.V. Analysis of pure scandium, yttrium, and their oxides using methods of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry / K.V. Zhernokleeva, V.B. Baranovskaya // *Inorganic Materials.* – 2011. – Vol. 47. – No. 15. – P. 1627–1634. DOI: 10.1134/S0020168511150192
167. Karandashev, V.K. Determination of admixtures of high-melting metals in rare earth metals and their compounds / V.K. Karandashev, K.V. Zhernokleeva, A.N. Turanov [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry.* – 2012. – Vol. 67. – No. 4. – P. 340–348. DOI: 10.1134/S1061934812040107
168. Saha, A. Determination of trace rare earth elements in gadolinium aluminate by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry / A. Saha, S.B. Deb [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2014. – Vol. 94–95. – P. 14–21. DOI: 10.1016/j.sab.2014.03.002
169. Leikin, A.Yu. The Application of Collision/Reaction Cell for Detection of Impurity Elements in Rare Earth Metals by ICP-MS Analysis / A.Yu. Leikin, V.K.

Karandashev [et al.] // *Inorganic Material*. – 2015. – Vol. 51. – No. 14. – P. 1389–1393.

170. Wei-Ming, W. Direct Determination of 14 Trace Rare Earth Elements in High Purity  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  by Triple Quadrupole Inductively Coupled-Plasma Mass Spectrometry / W. Wei-Ming, L. He-Lian, Z. Teng-Fei // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 43. – No. 5. – P. 697–702.

171. Nagar, B.K. Microwave-assisted dissolution of highly refractory dysprosium-titanate ( $\text{Dy}_2\text{TiO}_5$ ) followed by chemical characterization for major and trace elements using ICP-MS, UV-visible spectroscopy and conventional methods / B.K. Nagar, K. Kumari, S.B. Deb [et al.] // *Radiochimica Acta*. – 2018. – Vol. 106. – No. 11. – P. 917–926. DOI: 10.1515/ract-2018-2934

172. Nagar, B.K. Development of an analytical method for quantification of trace metallic impurities in U-Mo alloy employing time of flight based ICP-MS / B.K. Nagar, M.K. Saxena, B.S. Tomar // *Atomic Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 38. – No. 5. – P. 117. DOI: 10.46770/AS.2017.05.001

173. O'vá'ri, M. Investigation of lanthanum-strontium-cobalt ferrites using laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry / M. O'vá'ri, G. Tarsoly, Z. Ne'meth [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 127. – P. 42–47. DOI: 10.1016/j.sab.2016.11.010

174. Zhang, J. A similar-matrix-matched calibration strategy by using microsecond pulsed glow discharge mass spectrometry in the application of purity analysis of high purity lanthanum oxide / J. Zhang, T. Zhou, D. Song [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2020. – Vol. 164. – P. 105748. DOI: 10.1016/j.sab.2019.105748

175. Cui, W. In situ quantitative yttrium and trace elements imaging analysis of Y-doped  $\text{BaF}_2$  crystals by LA-ICP-MS / W. Cui, Z. Cai, Q. Li [et al.] // *Talanta*. – 2023. – Vol. 255. – P. 124248. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.124248

176. Алексеев, А.В. Анализ празеодима методом ИСП-МС / А.В. Алексеев, П.В. Якимович // *Труды ВИАМ*. – 2022. – Т. 113. – № 7. – С. 116–124. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-116-124

177. Salem, D.B. Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS / D.B. Salem, J.A. Barrat // *Talanta*. – 2021. – Vol. 221. – P. 121589. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121589
178. Veiga, M. Presence of other rare earth metals in gadolinium-based contrast agents / M. Veiga, P. Mattiazzi, J.S. de Gois [et al.] // *Talanta*. – 2020. – Vol. 216. – P. 120940. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.120940
179. Zhang, Y. Solvent extraction ICP-MS/MS method for the determination of REE impurities in ultra-high purity Ce chelates / Y. Zhang, Z. Pan, P. Jiao [et al.] // *Atomic Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 40. – P. 167–172. DOI: 10.46770/AS.2019.05.003
180. Xu, Y. Impurities in large scale produced Nd-doped phosphate laser glasses. I. Cu ions / Y. Xu, M. Li, C. Wang [et al.] // *Optical Materials X*. – 2019. – Vol. 4. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.omx.2019.100033
181. Lorenz, T. Recycling of rare earth elements from FeNdB-Magnets via solid-state / T. Lorenz, M. Bertau // *Chlorination Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 215. – P. 131–143. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.051
182. Lackey, H. A versatile and low-cost chip-to-world interface: Enabling ICP-MS characterization of isotachophoretically separated lanthanides on a microfluidic device / H. Lackey, D. Bottenus, M. Liezers [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2020. – Vol. 1137. – P. 11–18. DOI: 10.1016/j.aca.2020.08.049
183. Чудинов, Э.Г. Аналитическая химия. Том 2. Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой / Э.Г. Чудинов – Москва: ВИНТИ, 1990. – 254 с.
184. Прокопчук, С.И. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении некоторых редкоземельных элементов и иттрия в природных объектах / С.И. Прокопчук, Е.В. Смирнова, Н.Г. Балбекина // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т. 55. – № 4. – С. 352–359.
185. Пупышев, А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе / А.А. Пупышев // *Заводская*

- лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1. – Р. 15–32.  
DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32
186. Зильберштейн, Х.И. Спектральный анализ высокочистых веществ. / Х.И. Зильберштейн, З.Г. Фраткин, О.Н. Никитина – Л.: Химия, 1971. – 416 с.
187. Пупышев, А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанный плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2022. – 202 с.
188. Daskalova, N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-I. Cerium, neodymium and lanthanum matrices / N. Daskalova, S. Velichkov [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1992. – Vol. 47B. – No. 14. – P. 1595–1620.  
DOI: 10.1016/0584-8547(92)80148-a
189. Velichkov, S. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in ‘pure’ rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-II. Praseodymium and samarium / S. Velichkov, N. Daskalova, P. Slavova // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1993. – Vol. 48. – No 14. – P. 1743–1789. DOI: 10.1016/0584-8547(93)80161-m
190. Daskalova, N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in "pure" rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry Part III. Europium / N. Daskalova, S. Velichkov, P. Slavova // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1996. – Vol. 51. – P. 733–768. DOI: 10.1016/0584-8547(96)01472-3
191. Velichkov, S. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part IV. Lutetium and yttrium / S. Velichkov, E. Kostadinova, N. Daskalova // *Spectrochimica Acta*



Part B: Atomic Spectroscopy. – 1998. – Vol. 53. – P. 1863–1888. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00199-2

192. Kostadinova, E. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in ‘pure’ rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part V: gadolinium and erbium / E. Kostadinova, L. Aleksieva [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2000. – Vol. 55. – P. 689–729. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00171-3

193. Aleksieva, L. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in ‘pure’ rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Part VI – Ytterbium / L. Aleksieva, N. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2002. – Vol. 57.– P. 1339–1350. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00064-2

194. Kolibarska, I. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry Part VII – Terbium, Dysprosium, Holmium and Thulium / I. Kolibarska, S. Velichkov, N. Daskalova // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2008. – Vol. 63. – P. 603–606. DOI: 10.1016/j.sab.2008.03.007

195. Евдокимов, И.И. Определение примесей в оптической керамике и ее прекурсорах методами атомной спектроскопии / И.И. Евдокимов, В.Г. Пименов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 4. – С. 98–102.

196. Евдокимов, И.И. Определение примесей в особо чистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / И.И. Евдокимов, В.Г. Пименов // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 2. – С. 170–176.

197. Евдокимов, И.И. Анализ оксида иттрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и концентрированием

примесей соосаждением / И.И. Евдокимов, В.Г. Пименов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – № 9. С. 5–12.

198. München, D.D. Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs) / D.D. München, H.M. Veit // Waste Management. – 2017. – Vol. 61. – P. 372–376. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.01.032

199. Papai, R. Additivity of optical emissions applied to neodymium and praseodymium quantification in metallic didymium and (Nd,Pr)-Fe-B alloy samples by low-resolution atomic emission spectrometry: An evaluation of the mathematical approach used to solve spectral interferences / R. Papai, M.A.S. Freita, K.T. Fonseca [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 1085. – P. 21–28. DOI:10.1016/j.aca.2019.07.049

200. Ni'am, A.C. Recovery of rare earth elements from waste permanent magnet (WPMs) via selective leaching using the Taguchi method / A.C. Ni'am, Y.F. Wang [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – Vol. 97. – P. 137–145. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.01.006

201. Su, X. Recovery of Sm (III), Co (II) and Cu (II) from waste SmCo magnet by ionic liquid-based selective precipitation process / X. Su, Y. Wang, X. Guo [et al.] // Waste Management. – 2018. – Vol. – 78. – P. 992–1000. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.07.004

202. Lorenz, T. Recycling of rare earth elements from SmCo<sub>5</sub>-Magnets via solid-state Chlorination. / T. Lorenz, M. Bertau. // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 246. P. 118980. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118980

203. Orefice, M. Solvometallurgical route for the recovery of Sm, Co, Cu and Fe from SmCo permanent magnets / M. Orefice, H. Audoor [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. – 219. – P. 281–289. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.029

204. Patil, A.B. Insights about inductively coupled plasma optical emission spectroscopy interferences of major rare earth elements in complex e-waste feeds / A.B. Patil, M. Tarik, A.J. Schuler [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2022. – Vol. 191. – P. 106399. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106399

205. Chausseau, M. High-Resolution ICP-OES for the Determination of Trace Elements in a Rare Earth Element Matrix and in NdFeB Magnetic Materials / M. Chausseau, A. Stankova, Z. Li [et al.] // Spectroscopy. Special Issues. – 2014. – Vol. 29. – No. 11. – P. 1–9.
206. She, Z. Determination of Trace Thorium and Uranium Impurities in Scandium with High Matrix by ICP-OES / Z. She, M. Li, Z. Feng [et al.] // Materials. – 2023. Vol. 16. – No. 8. – P. 3023. DOI: 10.3390/ma16083023
207. Цыганкова, А.Р. Анализ соединений европия, иттрия и лантана методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / А.Р. Цыганкова, О.В. Лундовская, А.И. Сапрыкин // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71. – №. 2. – С. 185–190. DOI: 10.7868/S0044450216020158
208. Евдокимов, И.И. Определение матричных элементов и празеодима в стеклах системы Ga–Ge–As–Se методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / И.И. Евдокимов, Д.А. Фадеева, А.Е. Курганова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 7. – С. 606–615. DOI: 10.31857/S0044450220070063
209. Auerbach, R. Critical raw materials – Advanced recycling technologies and processes: Recycling of rare earth metals out of end of life magnets by bioleaching with various bacteria as an example of an intelligent recycling strategy / R. Auerbach, K. Bokelmann, R. Stauber [et al.] // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 134. – P. 104–117. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.12.022
210. Elif, E.K. Recycling of NdFeB magnets employing oxidation, selective leaching, and iron precipitation in an Autoclave / E.K. Elif, P. Buse, S. Srecko [et al.] // RSC Advances. – 2023. – Vol. 13. – P. 1320. DOI: 10.1039/D2RA06883D
211. Stopic, S. Recovery of Rare Earth Elements through Spent NdFeB Magnet Oxidation (First Part) / S. Stopic, B. Polat, H. Chung [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1464. DOI: 10.3390/met12091464
212. Chung, H. Recovery of Rare Earth Elements from Spent NdFeB-Magnets: Separation of Iron through Reductive Smelting of the Oxidized Material (Second

- Part) / H. Chung, E.E. Kaya [et al.] // *Metals*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1615. DOI: 10.3390/met12101615
213. Kaya, E.E. NdFeB Magnets Recycling Process: An Alternative Method to Produce Mixed Rare Earth Oxide from Scrap NdFeB Magnets / E.E. Kaya, O. Kaya, S. Stopic [et al.] // *Metals*. – 2021. – Vol. 11. – P. 716. DOI: 10.3390/met11050716
214. Карандашев, В.К. Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Хвостиков В.А. [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2015. – Т. 81. – № 5. – С. 5–18.
215. Лейкин, А.Ю. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.Ю. Лейкин, П.В. Якимович // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т. 67. – № 8. – С. 752–762.
216. Tanner, S.D. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review / S.D. Tanner, V.I. Baranov, D.R. Bandura // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2002. – Vol. 57. – P. 1361–1452. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00069-1
- 1a. Baranovskaya, V.B. Current trends in the use of rare earth metals and their compounds in metallurgy and production of optical materials / V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov, K.V. Petrova, N.A. Korotkova // *Tsvetnye Metally*. – 2020. – No. 11. – P. 54–62. DOI: 10.17580/tsm.2020.11.08  
(Барановская, В.Б. Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов / В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов, К.В. Петрова, Н.А. Короткова // *Цветные металлы*. – 2020. – № 11. – С. 54–62. DOI: 10.17580/tsm.2020.11.08)
- 2a. Baranovskaya, V.B. Actual Trends in the Application of Rare-Earth Metals and Their Compounds in the Production of Magnetic and Luminescent Materials: A Review / V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov, K.V. Petrova, N.A. Korotkova //

- Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62. – No. 1. – P. 10–31.  
DOI: 10.3103/S1067821221010041
- (Барановская, В.Б. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминисцентных материалов / В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов, К.В. Петрова, Н.А. Короткова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2020. – № 6. – С. 1–20. DOI: 10.3103/S1067821221010041)
- 3а. Korotkova, N.A. Analysis of Cerium Oxide by Mass Spectrometry and Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma / N.A. Korotkova, K.V. Petrova, V.B. Baranovskaya // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 76. – P. 1384–1394. DOI: 10.1134/s1061934821120066
- (Короткова, Н.А. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно связанной плазмой / Н.А. Короткова, К.В. Петрова, В.Б. Барановская // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – №. 12. – С. 1077–1088. DOI: 10.31857/s0044450221120069)
- 4а. Korotkova, N.A. Microwave Digestion and ICP-MS Determination of Major and Trace Elements in Waste Sm-Co Magnets / N.A. Korotkova, V.B. Baranovskaya, K.V. Petrova // Metals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1308. DOI: 10.3390/met12081308
- 5а. Petrova, K.V. Separation and Preconcentration of Impurities in Rare-Earth-Based Materials for Spectrometric Methods / K.V. Petrova, V.V. Es'kina, V.B. Baranovskaya, M.S. Doronina, N.A. Korotkova, A.A. Arkhipenko // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2022. – Vol. 63. – No. 5. – P. 510–525. DOI: 10.3103/S106782122205008X
- 6а. Барановская, В.Б. Комплекс методов оптико-спектрального анализа для установления целевой химической чистоты соединений редкоземельных металлов и материалов на их основе / В.Б. Барановская, К.В. Петрова, М.С. Доронина, Е.С. Кошель, Н.А. Короткова, А.А. Архипенко // Аналитика. – 2022. – № 4. – С. DOI: 10.22184/2227-572x.2022.12.4.268.278

7a. Petrova, K.V. Direct inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of waste samarium-cobalt magnets / K.V. Petrova, V.B. Baranovskaya, N.A. Korotkova // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 15. – P. 103501. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103501

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