

Применение масс-спектральных методов для аналитического контроля функциональных материалов на основе редкоземельных металлов

***Н.А. Короткова¹, К.В. Петрова¹, В.Б. Барановская^{1,2}, М.С. Доронина¹**

¹ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук»,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Ленинский пр-т, 31, с1.

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Российская Федерация, 119049, Москва, Ленинский проспект, 4

*Адрес для переписки: Короткова Наталья Александровна, E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru

Поступила в редакцию 19 января 2024 г., после доработки - 30 июля 2024 г.

Редкоземельные металлы и соединения на их основе востребованы в разработке и производстве функциональных материалов, таких как оптическая керамика, постоянные магниты, люминофоры, катализаторы, стекла, сплавы и др. Уникальные физические и химические свойства данных материалов во многом зависят от элементного состава (панорамного и целевого), который нужно контролировать на всех стадиях производства, от исходных соединений до промежуточных и конечных продуктов. Метод масс-спектрометрии с различными источниками ионизации (индуктивно связанная плазма, вакуумный искровой разряд, тлеющий разряд, лазерный источник, источник вторичных ионов) и системами ввода образца (распыление растворов, лазерный пробоотбор, электротермическое испарение) является одним из перспективных и востребованных при определении целевых элементов в материалах сложного состава с высокой чувствительностью. Есть ряд других преимуществ, которые обеспечивает данный метод, а именно: селективность сигнала определяемых элементов, возможность проведения многоэлементного анализа, точность результатов анализа. Однако материалы сложного состава, в том числе содержащие редкоземельные металлы в качестве основных элементов, требуют изучения влияния условий анализа и других факторов для получения достоверных результатов и разработки методик. В данной статье проведен обзор публикаций, содержащих методические решения и подходы для преодоления ограничений метода масс-спектрометрии с различными источниками ионизации применительно к анализу редкоземельных металлов и функциональных материалов на их основе. Обзор включает в себя российские и зарубежные публикации с 2014 по 2023 года.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, редкоземельные металлы, анализ, функциональные материалы, обзор

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 3, pp. 231-243

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.3.001

Analytical control of functional materials based on rare earth metals by mass spectrometry methods

***N.A. Korotkova¹, K.V. Petrova¹, V.B. Baranovskaya^{1,2}, M.S. Doronina¹**

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS),
31 b1 Leninsky Prospekt str., Moscow, 119991, Russian Federation

²National University of Science and Technology «MISIS»,
4 Leninsky Prospekt str., Moscow, 119049, Russian Federation

*Corresponding author: Natalia A. Korotkova, E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru

Submitted 19 January 2024, received in revised form 30 July 2024

Rare earth metals and compounds based on them are in demand for development and production of functional materials, such as optical ceramics, permanent magnets, phosphors, catalysts, glasses, alloys, etc. Unique physical and chemical properties of these materials largely depend on the elemental composition

(panoramic and target), which must be controlled at all stages of production, from initial compounds to intermediate and final products. The mass spectrometry method with various ionization sources (inductively coupled plasma, vacuum spark discharge, glow discharge, laser source, secondary ion source) and a sample introduction system (solutions' spraying, laser sampling, electrothermal evaporation) is one of the most promising and in demand for determining target elements with high sensitivity in materials of complex composition. There are a number of other advantages offered by this method, namely selectivity of the signal from the elements being determined, the possibility of conducting multi-element analysis, and the accuracy of the analysis results. However, materials of complex composition, including those containing rare earth metals as main elements, require studying the influence of analysis conditions and other factors in order to obtain reliable results and to develop analytical procedures. The article provides a review of publications containing methodological solutions and approaches to overcome the limitations of mass spectrometry with various ionization sources in relation to the analysis of rare earth metals and functional materials based on them. The review includes Russian and foreign publications from 2014 to 2023.

Keywords: mass spectrometry, rare earth metals, analysis, functional materials, review

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы и соединения на их основе являются одними из самых востребованных в разработке и производстве функциональных материалов, таких как оптическая керамика, постоянные магниты, люминофоры, катализаторы и другие [1–2]. Уникальные физические и химические свойства данных материалов во многом зависят от элементного состава (панорамного и целевого), который нужно контролировать на всех стадиях производства, от исходных соединений до конечных продуктов. Содержание в них основных элементов, легирующих добавок и примесных элементов различается в зависимости от области применения функциональных материалов. Например, в промежуточных и готовых продуктах определение элементов осуществляется в широком диапазоне массовых долей – от $1 \cdot 10^{-6}$ % до 90 % и более. А в исходных веществах для получения оптических и сцинтилляционных материалов – редкоземельные металлы (РЗМ), их оксиды и соли имеют требования к содержанию основного вещества 99,99 – 99,999 %. При этом контролируют содержание примесей на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ %. [3–5].

Современная аналитическая химия предлагает широкий выбор инструментальных методов определения элементного состава различных объектов. Однако анализ материалов на основе редкоземельных металлов представляет сложную задачу, особенно при определении редкоземельных примесей (РЗП) что связано с близкими химическими свойствами аналитов и матрицы [5–6]. Среди аналитических методов, пригодных для решения этой задачи, перспективным является метод масс-спектрометрии с различными источниками ионизации [3–6]. Это связано с аналитическими возможностями данного метода: одновременным определением большинства элементов периодической системы, селективностью, низкими пределами обнаружения, широким линейным диапазоном определяемых концентраций [3–6].

Методы элементной масс-спектрометрии различаются, прежде всего, видом источника ионизации, в качестве которого используют индуктивно

связанную плазму (ИСП) при анализе растворов (МС-ИСП) и с лазерным проботбором (абляцией) при анализе твердых образцов (ЛА-МС-ИСП), вакуумный искровой разряд (ИМС), тлеющий разряд (МС-ТР), лазерный источник (ЛИМС), источник вторичных ионов (ВИМС) [5, 7-19].

По теме масс-спектрометрии, ее особенностям, аспектам применения, ограничениям и достоинствам опубликовано большое количество статей, начиная со второй половины XX века. Объектов, для которых в разных вариантах применялся этот метод, много: чистые вещества [4, 23], металлы, сплавы [29-32], минеральное сырье [11, 20, 22, 28], химические соединения [41] и ряд других.

В данном обзоре обобщены российские и зарубежные публикации 2014 – 2023 годов, посвященные применению масс-спектральных методов для анализа функциональных материалов на основе РЗМ.

АКТУАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЗМ МЕТОДАМИ ПРЯМОГО АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ПРОБ

В 2016 году коллективом авторов (под руководством А.А.Ганеева [8]) выпущена обзорная статья по масс-спектральным методам прямого элементного и изотопного анализа твердотельных материалов. В работе описаны принципы действия методов ИМС, ЛИМС, ЛА-МС-ИСП, ВИМС, МС-ТР, приведены аналитические характеристики и обсуждены тенденции развития.

Главным преимуществом методов прямого масс-спектрального анализа твердых проб является возможность выполнять анализ без перевода образцов в раствор с высокой чувствительностью [8–9, 20–46]. Среди достоинств данных методов также выделяют: низкий фон, более слабый матричный эффект и уровень образования оксидных и гидроксидных ионов с основными элементами (${}^n\text{M}^{16}\text{O}^+$, ${}^n\text{M}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$) по сравнению с МС-ИСП [5, 22–23]. При прямом анализе твердых проб матричный эффект выражен

в меньшей степени, важную роль играют условия пробоотбора, а также анализируемый материал: его состав, равномерность распределения элементов, состояние поверхности образца [8–9].

Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом

Среди возможных комбинаций тлеющего разряда (постоянного тока, радиочастотный, импульсный разряд с током смещения, импульсный радиочастотный разряд) с масс-анализаторами различного типа, распространение получили несколько вариантов: тлеющий разряд постоянного тока и импульсного разряда с секторным магнитным или времяпролетным масс-анализаторами [8]. Ограничения метода масс-спектрометрии с тлеющим разрядом в основном связаны с анализом только токопроводящих материалов [8, 27]. Это обусловлено использованием в спектрометрах разрядной ячейки Гримма [8]. Тем не менее, метод МС-ТР активно применяют для решения ряда задач на практике, например, таких как анализ геологических материалов, металлов и сплавов различной природы, в том числе на основе РЗМ [28–32]. Одним из решений, предложенных для преодоления данного ограничения в методе МС-ТР, является использование смеси анализируемого образца с образцом чистого металла [27]. Для анализа материалов на основе РЗМ подход был реализован на примере анализа оксида лантана [27], а также определения основных и примесных элементов в кристаллах $\text{KGd}_{1-y}\text{Nd}_y(\text{WO}_4)_2$ ($y = 0.05$) [33]. Для определения полного примесного состава La_2O_3 предложено использовать смесь оксида с высокочистой медью в соотношении: $\text{Cu} - 80\%$, $\text{La}_2\text{O}_3 - 20\%$ [27]. Полученные пределы определения находятся в диапазоне $0.0001 - 0.01$ мкг/г [27]. Для анализа кристаллов $\text{KGd}_{1-y}\text{Nd}_y(\text{WO}_4)_2$ предложено предварительно измельчать и прессовать образцы с Al высокой чистоты в таблетку диаметром 10 мм и толщиной 2 мм.

Еще один способ анализа непроводящих ток материалов – нанесение металла на образец, например, серебра [35]. Такой способ был предложен для определения основных компонентов в кристаллах LaF_3 , легированных SrF_3 и GdF_3 [35]. Отмечается, что слой Ag в 2 – 3 мкм способствует устранению дрейфа интенсивности сигнала определяемых элементов [35].

Для количественной оценки результатов анализа в методе МС-ТР используют коэффициенты относительной чувствительности (КОЧ) определяемых элементов, полученные с применением стандартных образцов, близких по составу к анализируемой пробе [27, 32]. Как показали проведенные исследования, КОЧ в МС-ТР являются величинами одного порядка, что позволяет проводить полуколичественный анализ без использования градуировочных образцов. Однако при этом ухудшается точность анализа (стандартное отклонение полученных результатов может достигать 20 %) [8]. Одним из способов по-

строения градуировочной зависимости в методе МС-ТР является применение образцов с матрицей, близкой к исследуемой [33, 35]. Так, например, для анализа кристаллов $\text{KGd}_{1-y}\text{Nd}_y(\text{WO}_4)_2$ предложено использовать образцы KCl , WO_3 , Al , Nd_2O_3 и Gd_2O_3 , которые смешивали в различном соотношении и прессовали в таблетки [33], а для анализа кристаллов LaF_3 – таблетки на основе смеси LaF_3 , SrF_2 , Gd_2O_3 , LaCl_3 и Al [35].

Помимо определения легкоионизируемых элементов, метод МС-ТР позволяет определять такие элементы, как хлор, кислород и фтор [34, 36]. Для этого, например, в качестве разрядного газа используют смесь He с Ar ($\text{He} - 30\%$), He с Ar и H_2 ($\text{H}_2 - 0,3\%$) или Ne [8, 34–36], что повышает интенсивность сигнала определяемых аналитов.

Спектральные помехи в методе МС-ТР представляют собой наложение сигнала от ионов, образованных от элементов пробы и аргона на сигнал определяемых элементов [8]. При ионизации в тлеющем разряде, как правило, применяют анализаторы с двойной фокусировкой и времяпролетные анализаторы, характеризующиеся высокой разрешающей способностью (4000 и 10 000 $M/\Delta M$ для магнитно-секторного и до 5000 $M/\Delta M$ для времяпролетного спектрометра). Это позволяет устранить большую часть спектральных помех, а высокая чувствительность спектрометров обеспечивает низкие пределы определения целевых аналитов. Кроме того, в случае импульсного тлеющего разряда, задержка времени выталкивающего импульса относительно импульса разряда способствует снижению образования таких ионов, как $^{36/38/40}\text{Ar}^+$, $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{O}^{1+}$, $^{36/38/40}\text{Ar}^{36/38/40}\text{Ar}^+$ и $^{36/38/40}\text{Ar}^{++}$ [8, 33]. Для снижения уровня образования мешающих ионов от матричных элементов в методе МС-ТР также используют дополнительный полый катод. Проведенные исследования показали, что наилучшим вариантом является использование катода на основе Ta , так как в масс-спектре при этом отсутствуют ионы $^{16}\text{O}^{1+}$, $^{16}\text{O}^{1+}\text{H}_2^+$, $^{16}\text{O}^{1+}\text{H}_3^+$, $^{12}\text{C}^{1+}\text{H}_2^+$, $^{12}\text{C}^{1+}\text{H}_3^+$ и $^{16}\text{O}^+$ [8]. Кроме того, применяют катоды на основе Nb и Al [8, 33–35].

Для улучшения аналитических характеристик метода МС-ТР в ряде публикаций изучают влияние операционных параметров: напряжения, частоты и времени импульсного разряда; а также характеристик самого образца, его однородности и плотности [27, 37]. Критериями для выбора параметров выступают – максимальная чувствительность по целевому элементу при высокой стабильности его сигнала [27, 37]. Так, например, при анализе высокочистого оксида лантана в смеси с медью максимальную интенсивность и стабильность сигнала для лантана обеспечивают следующие параметры тлеющего разряда: напряжение разряда – 1000 В; расход аргона – 505 мл/мин; длительность импульса – 70 мкс; частота импульсов – 2000 Гц [27]. Одним из подходов для повышения интенсивности сигнала определяемых элементов является использование

смеси аргона с гелием (He – 30 %) [8]. Эффект повышения интенсивности объясняется возникновением дополнительного канала пеннинговской ионизации атомов пробы [8]. В работе [37] показано, что помимо характеристик тлеющего разряда на результаты анализа влияют плотность таблетки и состояние поверхности образца. Доказано, что чем ниже плотность таблетки, тем хуже сходимость параллельных измерений [37]. Кроме того, стоит отметить, что при определении примесного состава материалов, следует обращать внимание на состояние используемых анода и расходомерной трубки [37].

Масс-спектрометрия с искровым разрядом

Метод масс-спектрометрии с искровым разрядом основан на испарении и ионизации пробы в искровом разряде в высоком вакууме. В свое время метод ИМС был успешно реализован на приборе JMS 010B (JEOL, Япония), в котором разделение ионов происходит в анализаторе с двойной фокусировкой, а регистрация осуществляется на фотопластинку с нанесенной на нее специальной иончувствительной эмульсией [8, 44]. Метод ИМС позволяет определить в анализируемом образце до 72 элементов в динамическом диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ % до 1 % [44]. Одним из главных достоинств метода ИМС является отсутствие необходимости в предварительной информации о составе образца [44]. Спектральные помехи в ИМС представляют собой наложение сигналов полиатомных и многозарядных ионов аргона и матричных элементов на сигналы аналитов. Однако при работе в режимах высокого разрешения – до $5000 \text{ M}/\Delta\text{M}$, данные помехи практически незначимы [8, 44]. К недостаткам метода можно отнести достаточно высокую погрешность – около 30 %, связанную с селективностью процессов ионизации элементов в плазме, а также, применительно к прибору JMS 010B (JEOL, Япония), отсутствие программного обеспечения для обработки результатов анализа [44]. Метод ИМС в настоящее время не имеет широкого распространения, а выпуск оборудования прекращен [8]. Сегодня есть возможность провести анализ материалов на основе РЗМ методом ИМС в Испытательном аналитико-сертификационном центре АО «ГИРЕДМЕТ». Этот центр имеет аттестованные методики для определения изотопного и примесного состава материалов методом ИМС на спектрометре JEOL (Япония) [45–46].

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП) основан на испарении сфокусированным на поверхности пробы импульсным лазерным излучением микрооб-

ъема вещества с последующим переносом частиц сконденсированного пара потоком газа в горелку ИСП, где происходит образование ионов элементов с последующим их детектированием с помощью масс-спектрометра [8]. Этот метод становится все более распространенным в научных лабораториях и на предприятиях благодаря тому, что позволяет решить задачу анализа труднорастворимых материалов, определения отдельных включений в образцах и профиля содержания элементов по поверхности и глубине образца [24]. Для решения проблемы построения градуировочной зависимости в случае отсутствия доступных градуировочных образцов в данном методе используются несколько подходов [31–32, 38–42]. Одним из самых распространенных приемов является самостоятельная разработка градуировочного образца, содержащего основные элементы в соотношении, соответствующему анализируемому объекту [40, 42]. Важными критериями при этом являются равномерность распределения элементов и плотность образца. Для обеспечения оптимальных значений данных параметров, например, при разработке градуировочного образца для керамических материалов на основе фторида бария, легированного иттрием ($\text{BaF}_2 \cdot \text{Y}$), рекомендуют предварительно просеивать исходные соединения через сито не более 200 меш, прессовать таблетки и спекать их не менее 6 ч при температуре 600 °С. Для последующей обработки результатов анализа пробы с неизвестным примесным составом проводят измерение интенсивности сигнала аналита и определение КОЧ [40]. Следует отметить, что для контроля равномерности распределения элементов и стабильности сигнала в качестве внутреннего стандарта используют изотоп одного из основных элементов [40, 42]. Так, при определении редкоземельных элементов (РЗЭ) в кристаллах $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ в качестве внутреннего стандарта применяют ^{89}Y [42], а для компенсаций колебаний сигнала при анализе керамики на основе фторида бария – ^{132}Ba [40]. Стоит добавить, что стандартное отклонение содержания компонентов для разработанных градуировочных образцов не должно выходить за пределы 6 – 10 % в зависимости от определяемого элемента [42]. Помимо использования градуировочных образцов с соотношением основных элементов, соответствующему анализируемому, используют образцы, отличные по составу матрицы от анализируемых, но с точно известным содержанием определяемых элементов. Так, например, при анализе Ta_2O_5 и шихты танталата лития, легированной РЗМ, методом ЛА-МС-ИСП, в качестве градуировочного образца предложено использовать апатитовый концентрат – SRS 2462-82 (массовая доля Pr_2O_3 – 0.040 %, Nd_2O_3 – 0.14 %, Sm_2O_3 – 0.021 %, Eu_2O_3 – 0.0058 %, Gd_2O_3 – 0.022 %, Dy_2O_3 – 0.0018 %) [41]. Для контроля правильности получаемых результатов наиболее часто применяют сопоставление результатов с другим методом, например, МС-ИСП [39–40].

Помимо изучения способов контроля правильности и построения градуировочной зависимости в методе ЛА-МС-ИСП исследуют влияние параметров лазерного пробоотбора (частоты лазерных импульсов, диаметра фокального пятна), режимов сканирования, состава газов-носителей на интенсивность сигнала определяемых элементов [38–41]. Режимы абляции в методе ЛА-МС-ИСП делятся на стационарный («в точке») и сканирующий. Наиболее часто анализ материалов на основе РЗМ проводят в сканирующем режиме, так как он обеспечивает контроль распределения элементов в образце. Скорость сканирования зависит от природы анализируемого образца и может меняться в диапазоне от 20 до 40 мкм/с [38–41]. Например, при определении примесей в кристаллах лантан-галлиевого силиката ($\text{La}_3\text{Ga}_{(5,5+x)}\text{Si}_{(0,5-x)}\text{O}_{14}$) скорость сканирования составляет 20 мкм/с; при анализе фторида бария, легированного иттрием – 40 мкм/с [40], а для керамики на основе лантан-стронций-железо-кобальта ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,025}\text{Co}_{0,975}\text{O}_3$, где $x = 0 - 0.5$) – 35 мкм/с [39]. Стационарный режим применяют в случае необходимости повышения чувствительности и снижения пределов определения примесных элементов. В качестве газов-носителей используют: аргон со скоростью расхода – 0.7 [40] – 0.9 л/мин, смесь гелия с аргоном (расход He – 0.55 л/мин, Ar – 0.6 л/мин). При выборе параметров лазерной абляции для определения основных элементов в материалах на основе РЗМ делается упор на получении наиболее стабильного сигнала при минимальном количестве поступающего в плазму материала. Для этого предложено увеличивать диаметр фокального пятна до 300 мкм, уменьшать частоту лазерных импульсов до 0.5 Гц, уменьшать мощность в импульсе до 70 % от максимальной и снижать напряжение на детекторе на 10 %. При определении примесных элементов, наоборот, акцентируют внимание на повышении чувствительности [38]. Частоту лазерных импульсов выбирают в диапазоне 5 – 20 Гц [38–41], а диаметр фокального пятна варьируют от 20 до 80 мкм [38–41]. Стоит отметить, что большему диаметру фокального пятна соответствует меньшая частота лазерных импульсов, так, при диаметре 80 мкм выбрана частота импульсов – 5 – 8 Гц [41], при 60 мкм – 10 Гц [38], а при 20 мкм – 20 Гц [39].

Исходя из рассмотренных работ, можно сделать вывод о том, что параметры для лазерной абляции часто специфичны и зависят как от состава матрицы анализируемой пробы, так и от ее физических характеристик (однородности, плотности, качества поверхности) [12, 21–22, 24, 31–32]. В одной из работ исследовано влияние плотности мощности лазерного излучения на абсолютную чувствительность и на коэффициенты относительной чувствительности при определении примесных элементов методом ЛА-МС-ИСП с наносекундным лазером для широкого ряда матриц [24]. В качестве образцов для исследования использованы стандартные образцы силикатных

стекло (SRM-616, SRM-614, SRM-612, SRM-610); базальтовых стекол (GSC-16, GSD-1G, GSE-1G); полиметаллических сульфидов Mass-1; ряд чистых синтетических образцов сапфира; керамики на основе лантана, галлия и тантала; карбида кремния, нитрата алюминия; тербий-галлиевого граната [24]. В качестве определяемых элементов выбраны: Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U [24]. Эксперименты проведены при постоянных значениях энергии лазерного импульса – 3 мДж и апертуры оптической системы – 4 мм, диапазон изменения диаметра фокального находился в пределах 25 – 150 мкм [24]. Время измерения составило 40 с, частота лазерных импульсов – 10 Гц. При данных параметрах плотность мощности лазерного излучения находилась в диапазоне $2.4 \cdot 10^9 - 1.5 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Из результатов анализа сделан вывод о том, что для большинства исследуемых матриц чувствительность максимальна при диаметре фокального пятна 100 – 120 мкм, что соответствует плотности мощности лазерного излучения $(0.5 - 0.7) \cdot 10^{10}$ Вт/см². Коэффициенты относительной чувствительности устойчивы для разных групп элементов при диаметре фокального пятна 100 мкм ($1 \cdot 10^{10}$ Вт/см²). Помимо исследований, проведенных в сканирующем режиме (20 мкм/с), проведены эксперименты для пробоотбора «в точке». Результаты показали, что в стационарном режиме чувствительность падает с течением времени, в то время как коэффициенты относительной чувствительности остаются стабильными. Поэтому рекомендуется использовать наибольшую плотность мощности лазерного излучения. Для обеспечения правильности результатов следует использовать несколько внутренних стандартов в широком диапазоне масс и с различными потенциалами ионизации [24]. Полученные результаты актуальны для наносекундных лазеров, для фемтосекундных лазерных систем реализуется другой механизм абляции, поэтому для них полученные данные не применимы [24]. Абляция фемтосекундным импульсом более детерминирована по сравнению с наносекундным, а плотность мощности более высокая, что приводит к образованию более мелких частиц. В результате этого улучшается транспорт аэрозоля и его последующая ионизация в ИСП, следовательно, интенсивность и стабильность сигнала аналитов более высокая, по сравнению с наносекундным лазером [43]. Сравнительные исследования показали, что фемтосекундный лазер способствует получению более стабильной во времени интенсивности сигнала при одинаковой с наносекундным лазером частоте лазерных импульсов (20 Гц), но меньшей энергией импульсов (фемтосекундный лазер – 30 мкДж, наносекундный лазер – 800 мкДж) [43].

АКТУАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АНАЛИЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЗМ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Наибольшее количество публикаций, посвященных анализу функциональных материалов на основе РЗМ и опубликованных за последние десять лет, описывают применение метода МС-ИСП, в котором пробу в виде аэрозоля раствора вводят в индуктивно связанную плазму [27, 39–40, 47–60]. Одним из главных преимуществ масс-спектрального анализа с использованием растворов является возможность применения стандартных многоэлементных и одноэлементных растворов для построения градуировочной зависимости, а также приготовления модельных растворов для проверки правильности результатов анализа и проведения предварительных экспериментов для выбора условий анализа конкретных материалов [3]. Однако по сравнению с масс-спектрометрией прямого анализа твердых проб, метод МС-ИСП характеризуется более выраженным матричным эффектом и повышенным уровнем образования полиатомных ионов от основы, элементов растворителя и аргона [3, 5]. Матричный эффект в МС-ИСП проявляется в снижении или увеличении интенсивности сигнала определяемых элементов с увеличением концентрации основного элемента и зависит как от атомного номера матричного, так и определяемого элемента, а также рабочих параметров спектрометра и состояния пробоотборных конусов [11–14]. Наиболее серьезным ограничением метода является наличие полиатомных ионов, образованных матричными элементами, элементами растворителя и аргоном, а также двухзарядных ионов (${}^n\text{Э}^{++}$, ${}^n\text{Э}^1\text{H}^+$, ${}^n\text{Э}^{12/13}\text{C}^+$, ${}^n\text{Э}^{14/15}\text{N}^+$, ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$, ${}^n\text{Э}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, ${}^n\text{Э}^{40}\text{Ar}^+$), которые влияют на интенсивность сигнала определяемых элементов, что значительно повышает их пределы определения (ПО) за счет роста кажущейся концентрации [3, 5, 12, 17–19]. Особенно это актуально при анализе РЗМ, так как РЗЭ имеют близкие массы [12]. Кроме того, многие РЗЭ (${}^{142-146/148/150}\text{Nd}$, ${}^{144/147-150/152/154}\text{Sm}$, ${}^{152/154-158/160}\text{Gd}$) имеют несколько стабильных изотопов, что в свою очередь приводит к образованию большого количества полиатомных и/или двухзарядных ионов [3, 12].

Кроме того, помимо данных ограничений, перед анализом ряда материалов стоит задача их растворения. Поэтому часть вышедших публикаций по анализу материалов на основе РЗЭ содержат в себе разработку методики пробоподготовки исследуемых образцов в виде перевода их в раствор [39–40, 47, 53, 58]. В выполненных исследованиях [39–40, 47, 53, 58] предложены автоклавные способы разложения с резистентным и микроволновым нагревом для алюмината гадолиния (GdAlO_3) [47]; отходов магнитных материалов на основе сплава

Sm-Co, содержащих Si, Nb и Mo в концентрации более 1 % [53]; керамики на основе лантан-стронций-железо-кобальта ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.025}\text{Co}_{0.975}\text{O}_3$, где $x = 0 - 0.5$) [39]; фторида бария, легированного иттрием ($\text{BaF}_2\cdot\text{Y}$) [40]; титаната диспрозия (Dy_2TiO_5) [58]. В качестве кислотных систем для растворения материалов выбраны: для GdAlO_3 – 3 мл H_2SO_4 , 3 мл H_3PO_4 и 4 мл H_2O [47]; для Sm-Co, содержащего Si, Nb и Mo – 10 мл H_2O , 2 мл HNO_3 , 0.25 мл HF, 10 мл HCl и 1 мл H_2SO_4 ; для керамики на основе лантан-стронций-железо-кобальта – 5 мл HCl и 5 мл деионизированной воды; для $\text{BaF}_2\cdot\text{Y}$ – 10 мл HF и 2 мл HClO_4 [40], для Dy_2TiO_5 – смесь H_2SO_4 , HNO_3 , HF и HCl в соотношении 2:1:1:1 и H_2SO_4 и HCl в соотношении 3:2 [58].

Для решения проблемы матричного эффекта в методе МС-ИСП при анализе функциональных материалов на основе РЗМ используют следующие подходы: разбавление анализируемого раствора до концентрации матричных элементов 100 – 500 мг/л [27, 47, 49, 51–53, 55]; исследование и выбор условий анализа, таких как мощность высокочастотного генератора, скорость распылительного потока, глубина плазмоотбора, настройка ионной оптики [39, 48–49, 53, 55, 58–59, 61]; введение внутреннего стандарта, например, ${}^{115}\text{In}$ или ${}^{103}\text{Rh}$ [39–40, 47–49, 53]. Выбор условий определений при МС-ИСП анализе функциональных соединений на основе РЗМ позволяет частично компенсировать матричный эффект, что дает возможность использовать один внутренний стандарт на всю шкалу масс и добиться лучшей точности результатов анализа [48–49, 53]. При МС-ИСП анализе РЗМ и их соединений в основном используют более «холодную» плазму, мощность высокочастотного (ВЧ) генератора в среднем не превышает 1300 Вт, при том, что современные масс-спектрометры позволяют проводить анализ при мощности ВЧ генератора 1600 Вт [48–49, 53, 55, 58–59]. Одно из исследований, посвященное определению примесей (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Cs, Ba, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U) в празеодиме, показало, что при определении галлия, рубидия и стронция оптимально использовать мощность ВЧ генератора – 1300 Вт, при определении селена – 1200 Вт, а при определении мышьяка – 1400 Вт [55].

Как уже упоминалось выше, основная проблема при анализе РЗМ и материалов на их основе с использованием квадрупольной МС-ИСП – помехи от двухзарядных и полиатомных ионов, образованных от основного элемента. Одним из самых простых и распространенных способов минимизации этого ограничения является выбор изотопов определяемых элементов, свободных от влияний подобного рода [27, 47, 49, 51, 53, 55]. Однако в ряде случаев выбор изотопов отдельных элементов, свободных от спектральных помех, невозможен. Например, при анализе материалов на основе церия, сигнал единственного стабильного изотопа тербия – ${}^{159}\text{Tb}$

подвержен влиянию сигнала иона $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ [49]. Вторым часто применяемым подходом является предварительное выделение и концентрирование аналитов или отделение основного элемента. В настоящее время данный прием также активно применяют, научные группы предлагают новые способы разделения и концентрирования РЗМ, например, с помощью углеродных или магнитных наночастиц, новых элюентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии, метода твердофазного хлорирования, технологии микрофлюидики [51–54, 57]. Помимо данных подходов также используют: реакционно-столкновительную ячейку [51, 56–57, 60], математическую коррекцию [47, 50, 67], оптимизацию параметров системы ввода масс-спектрометра [49, 53], а также спектрометры с высоким разрешением [27, 50]. Применение данных приемов позволяет снизить ПО целевых примесей при анализе РЗМ и материалов на их основе методом МС-ИСП до $0.007 - 1 \text{ мкг/г}$ [47–60].

Одним из наиболее важных параметров системы ввода образцов масс-спектрометра является объемная скорость распылительного потока аргона. Увеличение данного параметра позволяет усилить сигнал для определяемых элементов, однако при этом растет количество оксидных и двухзарядных ионов (например, $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$, $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$), а при скорости $1.00 - 1.20 \text{ л/мин}$ (в зависимости от оборудования), интенсивность сигнала аналитов начинает снижаться [49, 53]. Исходя из задачи исследования, данный параметр изменяют либо в сторону усиления интенсивности сигнала аналита [48–49, 53], либо в сторону снижения количества образуемых двухзарядных и других мешающих ионов [49, 53]. Оптимального усиления сигнала для определяемых аналитов без превышения уровня образования двухзарядных ионов более 3 % позволяет достигнуть объемная скорость распылительного потока в диапазоне от 0.85 до 1.10 л/мин в зависимости от используемого оборудования и объекта исследования [48–49, 53]. Задача снижения уровня образующихся мешающих ионов не менее актуальна при анализе РЗМ и соединений на их основе, чем усиление сигнала от определяемых элементов, поскольку данные ионы создают помехи при определении некоторых элементов [3, 5, 23]. Согласно ряду опубликованных исследований, оптимальная скорость распылительного потока для уменьшения спектральных помех при минимальной потере чувствительности – 0.75 л/мин [49, 53].

В реакционно/столкновительной ячейке в качестве столкновительного газа применяют гелий [51, 55–56]. Проведенные исследования показали, что применение ^2He с расходом 6 мл/мин , дает возможность уменьшить интенсивность сигнала оксидных ($^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$) и гидроксидных ($^n\text{Э}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) ионов не менее чем на 1 порядок, расход 7.2 мл/мин приводит к снижению кажущейся концентрации на несколько порядков, а в некоторых случаях к полному устра-

нению влияния [56]. Однако стоит отметить, что для гидрид-ионов ($^n\text{Э}^1\text{H}^+$) применение гелия в ячейке практически не снижает их кажущуюся концентрацию. Это связано с тем, что гидрид-ионы практически не отличаются по размерам от ионов основы. Также следует обратить внимание на то, что при переходе из стандартного режима в режим с использованием гелия чувствительность спектрометра снижается в $10 - 40$ раз [56]. Помимо указанных значений расхода гелия, в других работах также предлагают использовать: поток гелия 4.8 мл/мин – при анализе фосфатных стекол, легированных неодимом ($(58-62) \text{P}_2\text{O}_5 - (8-12)\text{Al}_2\text{O}_3 - (12-16)\text{K}_2\text{O} - (8-12)\text{BaO} - (1-2)\text{PЗМ}_2\text{O}_3$) [51] или 6.5 мл/мин – при анализе празеодима [55]. В динамической реакционной ячейке используются газы с высокой реакционной способностью, например, кислород и аммиак [42, 48, 51]. Так, при анализе хелатных комплексов церия для определения ^{139}La ($^{138}\text{Ce}^1\text{H}^+$), ^{141}Pr ($^{140}\text{Ce}^1\text{H}^+$), $^{155-158}\text{Gd}$ ($^{140/142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$, $^{138/140}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) предложено использовать кислород, а для определения ^{159}Tb ($^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) – аммиак. Применение кислорода в ячейке позволяет проводить определение аналита на массовом числе изотопа его оксидного иона $^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$ ($n+16 \text{ а.е.м.}$), а в случае использования аммиака – на массовом числе иона $^n\text{Э}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$ ($n+15 \text{ а.е.м.}$) [57]. Данный подход позволяет снизить кажущуюся концентрацию от полиатомных ионов церия на $2 - 3$ порядка [57], а при определении ^{159}Tb ($^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$), $^{161-164}\text{Dy}$ ($^{145/146,148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{144/145}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) и ^{165}Ho ($^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$) в неодиме получить пределы обнаружения в диапазоне $4 - 40 \text{ нг/л}$ [60]. Объемная скорость расхода реакционных газов, по сравнению со столкновительным, находится на более низком уровне, например, расход кислорода устанавливают на $0.3 - 0.5 \text{ мл/мин}$ [51], а аммиака на $0.2 - 0.4 \text{ мл/мин}$ [57].

Применение математической коррекции позволяет учитывать наиболее сильные помехи от полиатомных ионов основного элемента [47, 50, 67]. Так, например, в работе по определению La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho и Tm в алюминате гадолиния (GdAlO_3) предложен подход на основе учета уровня образования оксидных ионов ($^n\text{Э}^{16}\text{O}^+ / \text{Э}^+$) для компенсации помех от оксидных ионов РЗЭ [47]. Для этого изучен уровень образования $^n\text{Э}^{16}\text{O}^+ / \text{Э}^+$ при анализе растворов, содержащих 10 мкг/л определяемых элементов и 250 мг/л матрицы. Проведенные эксперименты показали, что наличие матричных элементов в растворе не влияет на степень образования $^n\text{Э}^{16}\text{O}^+ / \text{Э}^+$. На основе полученных данных разработан способ для математической коррекции, учитывающей интерференцию ионов $^n\text{Э}^{16}\text{O}^+$, образованных от основных элементов и бария, влияющих на кажущуюся концентрацию определяемых РЗЭ. Предложенные формулы содержат в себе рассчитанные 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 ± 0.06) % и для $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$ – (0.22 ± 0.04) %. Подробно расчеты приведены в публикации [47]. Полученные в работе [47] пределы определения находятся в диапазоне $0.007 - 0.06$ мкг/г. В другой публикации для учета влияния ионов гадолиния при определении ^{169}Tm предложено использовать метод изотопного разбавления. С этой целью в пробы вносили такое количество ^{169}Tm , чтобы полученный сигнал превышал сигнал кажущейся концентрации от иона $^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$ в 10 раз. Для определения содержания ^{169}Tm [X] выведена формула: $[X] = (M_{\text{Tm}} \cdot C_{\text{X}_1}) / (M_{\text{X}_1} \cdot C_{\text{Tm}_1}^*)$, где M_{Tm} – введенная масса Tm, C_{X_1} – кажущаяся концентрация без добавления Tm, M_{X_1} – масса анализируемого образца, $C_{\text{Tm}_1}^*$ – концентрация Tm, введенная в образец с добавками. Показатель $C_{\text{Tm}_1}^*$ оценивали предварительно с использованием системы уравнений. Проверка правильности результатов анализа проведена с применением стандартного образца Allende USNM3529 [50].

Применение спектрометров нового поколения позволяет решить проблему спектральных помех от полиатомных и многозарядных ионов путем увеличения разрешения до $4\ 000\ \text{M}/\Delta\text{M}$ (среднее массовое разрешение) и $10\ 000\ \text{M}/\Delta\text{M}$ (высокое массовое разрешение) и, тем самым, во многих случаях избежать влияния мешающих ионов на интенсивность сигнала определяемых элементов. Однако стоит обратить внимание на то, что с увеличением разрешения снижается чувствительность, что может привести к повышению ПО для ряда аналитов [27]. Также следует добавить, что в случае высокоинтенсивных помех, например, от иона $^{169}\text{Tm}^{16}\text{O}^+$, который образуется в плазме при анализе контрастных веществ на основе гадолиния, использование приборов высокого разрешения устраняет наложения не полностью [50].

Отдельной задачей является определение соотношения изотопов. Для этого активно применяют мультиколлекторную масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (МК-МС-ИСП). Данный метод нашел широкое применение для высокоточного определения соотношения изотопов различных элементов [68–71], в том числе РЗЭ [68–71], что, в частности, необходимо для установления возраста горных пород и минералов, решения других важных задач [5, 7, 10, 68]. Исследования, проводимые с использованием данного метода, направлены на устранение влияния условий анализа и помех различного типа на результаты определения соотношения изотопов различных элементов [69–70]. Например, в одной из работ [69] продемонстрировано применение оптимизированной регрессионной модели для коррекции смещения масс изотопов иттербия. Другим подходом является предварительное выделение определяемых элементов, к примеру, Eu, с помощью двухступенчатой обменной колоночной хроматографии: в качестве наполнителя колонки предложена смола Biorad AG50W X-8 (200–400 меш),

в качестве элюента – 2-гидроксиизомаляновая кислота [70]. Для калибровки абсолютных соотношений изотопов используют стандартные образцы, например, рений (NIST SRM 3143) [69], либо в пробу вносят внутренний стандарт – $^{150}\text{Sm}/^{154}\text{Sm}$ для определения соотношения изотопов Eu [70].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектрометрия с различными источниками ионизации является одним из важнейших методов, используемых в анализе материалов сложного состава с целью определения элементов с высокой чувствительностью. Все разновидности метода отличаются уровнем востребованности и индивидуальными ограничениями. Из прямых масс-спектральных методов анализа твердых проб перспективным представляется масс-спектрометрия с тлеющим разрядом, усиливающая свои научные и прикладные области применения. Масс-спектрометрия с лазерной абляцией и индуктивно связанной плазмой имеет важное значение для элементного и изотопного анализа твердых проб, позволяя не только с высокой чувствительностью определять широкий круг элементов, но и выполнять локальный анализ с исследованием распределения элементов по поверхности образца. Для анализа растворов по-прежнему лидирует масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Для функциональных материалов на основе РЗМ, особенно переменного состава, этот метод является наиболее востребованным и универсальным. Однако для достижения необходимой чувствительности и селективности при определении целевых компонентов требуется исследование влияния спектральных/неспектральных помех и разработка методик.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П).

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Russian Science Foundation, project № 20-13-00180-P.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов / В.Б. Барановская [и др.] // Цветные металлы. 2020. № 11. С. 54-62.
2. 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 [et al.] // Russ. J. Non-ferrous Metal. 2021. V. 62, № 1. P. 10-31.
3. Комплекс методов оптико-спектрального и масс-спектрального анализа для установления целевой химической чистоты соединений редкоземельных металлов и материалов на их основе / В.Б. Барановская [и др.] // Аналитика. 2022. Т. 12, № 4. С. 268-279.

4. Analysis of High Purity Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Review) / Karandashev V.K. [et al.] // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49, № 14. P. 1249–1263.
5. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. // *Geosci. Front.* 2019. V. 10, № 4. P. 1285-1303.
6. Gorbatenko A.A., Revina E.I. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. P. 1375-1388.
7. Hoffmann E., Stroobant V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications.* 3rd Edition. Paperback. 2007. 502 p.
8. Масс-спектральные методы прямого элементного и изотопного анализа твердотельных материалов / Ганев А.А. [и др.] // *Успехи химии.* 2016. Т. 85, № 4. С. 427-444.
9. Williams J., Putman J. *Advances in Trace Element Solid Sample Analysis: Laser Ablation Laser Ionization TOF Mass Spectrometry (LALI-TOF-MS)* // *Spectroscopy.* 2020. V. 35, № 5. P. 9-16.
10. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / Carter S. [et al.] // *JAAS.* 2018. V. 33. Article 1802.
11. Balaram V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2021. V. 35. Article e9065.
12. Wysocka I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. // *Talanta.* 2021. V. 221. Article 121636.
13. Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry / Kim Y.S. [et al.] // *Spectrochim. Acta Part B.* 1990. V. 45, № 3. P. 333-339.
14. Vaughan M.A., Horlick G. Effect of sampler and skimmer orifice size on analyte and analyte oxide signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry. // *Spectrochim. Acta Part B.* 1990. V. 45, № 12. P. 1289-1299.
15. Makonnen Y., Beauchemin D. Investigation of a measure of robustness in inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Spectrochim. Acta Part B.* 2015. V. 103-104. P. 57–62.
16. Agatemor Ch., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 706. P. 66-83.
17. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part XII – A review of interferences. // *Spectroscopy.* 2002. V. 17, № 10. P. 24-31.
18. Balaram V. Recent advances and trends in ICP mass spectrometry and applications. // *Spectroscopy.* 2018. V. 16, № 2. P. 8-13.
19. Traditional Calibration Methods in Atomic Spectrometry and New Calibration Strategies for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Carter J.A. [et al.] // *Front. in Chem.* 2018. V. 6. P. 1-25.
20. Сравнение ИСП-МС анализа геологических образцов в варианте растворов и лазерной абляции стекол / Николаева И.В. [и др.] // *Известия Томского политехнич. универ. Инжиниринг георесурсов.* 2019. Т. 330, № 5. С. 26-34.
21. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios / Lin J. [et al.] // *Sol. Ear. Sciences.* 2016. V. 1, № 1. P. 5-27.
22. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples / Liu Y.S. [et al.] // *Chin. Sci. Bull.* 2013. V. 58, № 32. P. 3863-3878.
23. Becker J.S., Dietze H.J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. V. 228. P. 127-150.
24. Оптимизация условий анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором / Хвостиков В.А. [и др.] // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2017. Т. 83, № 1. С. 13-20.
25. Шаззо Ю.К., Карпов Ю.А. Лазерный пробоотбор в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в неорганическом анализе твердотельных проб: элементное фракционирование – главный источник погрешностей. // *Ж. аналит. химии.* 2016. Т. 71, № 11. С. 1123-1136.
26. Горбатенко А.А., Ревина Е.С. Лазерный пробоотбор. // *Успехи химии.* 2015. Т. 84, № 10. С. 1051-1058.
27. 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 / Zhang J. [et al.] // *Spectrochim. acta Part B.* 2020. V. 164. Article 105748.
28. Элементный анализ геологических материалов методом масс-спектрометрии тлеющего разряда / Ханчук А.И. [и др.] // *Стандартные образцы.* 2014. № 3. С. 3-23.
29. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение серы в литейных жаропрочных никелевых сплавах методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом. // *Труды ВИАМ.* 2020. Т. 85, № 1. С. 118-125.
30. Алексеев А.В., Якимович П.В. Применение метода масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом в анализе никелевых сплавов. // *Труды ВИАМ.* 2020. Т. 90, № 8. С. 101-108.
31. Анализ алюминия методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом / Алексеев А.В. [и др.] // *Труды ВИАМ.* 2023. Т. 123, № 5. С. 134-144.
32. Алексеев А.В., Якимович П.В. Анализ никеля высокой чистоты методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом. // *Труды ВИАМ.* 2023. Т. 127, № 9. С. 122-131.
33. Application of Glow Discharge Mass Spectrometry for the Monitoring of Dopant Distribution in Optical Crystals Grown by TSSG Method / Gubal A. [et al.] // *Crystals.* 2020. V. 10. Article 458.
34. Полюй катод и новые методы анализа на его основе / Ганев А.А. [и др.] // *Ж. аналит. химии.* 2019. Т. 74, № 10. С. 752-760.
35. A study of matrix and admixture elements in fluorine-rich ionic conductors by pulsed glow discharge mass spectrometry / Chuchina V. [et al.] // *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2020. V. 34. Article e8786.
36. Mass spectrometry-based techniques for high ionization energy elements in solid materials – challenges and perspectives / Gubal A. [et al.] // *Mass Spectrom. Reviews.* 2020. V. 00. P. 1-22.
37. Measurement of key elements in rare earth alloy by pulsed glow discharge mass spectrometry / Zhang J. [et al.] // *J. Analyt. Chem.* 2018. № 12. P. 757-764.
38. Контроль состава лантан-галиевого силиката методом ЛА-ИСП-МС / Хвостиков В.А. [и др.] // *Ж. аналит. химии.* 2014. Т. 69, № 5. С. 544-550.
39. Investigation of lanthanum-strontium-cobalt ferrites using laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry / O'va'ri M. [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B.* 2017. V. 127. P. 42-47.
40. In situ quantitative yttrium and trace elements imaging analysis of Y-doped BaF₂ crystals by LA-ICP-MS / Cui W. [et al.] // *Talanta.* 2023. V. 255. Article 124248.
41. Elizarova I.R., Masloboeva S.M. Using laser ablation to study the microhomogeneity and composition of rare-earth doped Ta₂O₅ Precursors and a LiTaO₃ charge. // *Rus. J. Physical Chemistry A.* 2015. V. 89. P. 1655-1661.
42. Preparation of REE-doped NaY(WO₄)₂ single crystals for quantitative determination of rare earth elements in REE:

NaY(WO₄)₂ laser crystals by LA-ICP-MS / Zhang Y. [et al.] // *Analyt. Methods*. 2022. V. 14, № 41. P. 4085-4094.

43. Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences / Shaheen M.E. [et al.] // *Chemical Geology*. 2012. V. 330-331. P. 260-273.

44. Изучение изотопного и полного примесного состава вольфрама методами искровой масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с тлеющим разрядом / Главин Г.Г. [и др.] // *Перспективные материалы*. 2011. № 10. С. 110-115.

45. Методика определения примесей в сверхчистых редкоземельных металлах методом искровой масс-спектрометрии. М.: ОАО «Гиредмет», 2013. 25 с.

46. Методика искрового масс-спектрального анализа нанослоев на поверхности РЗМ. М.: ОАО «Гиредмет», 2013 г. 83 с.

47. Determination of trace rare earth elements in gadolinium aluminate by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry / Saha A. [et al.] // *Spectrochim. Acta Part B*. 2014. V. 94-95. P. 14-21.

48. Presence of other rare earth metals in gadolinium-based contrast agents / Veiga M. [et al.] // *Talanta*. 2020. V. 216. Article 120940.

49. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно связанной плазмой / Короткова Н.А. [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2021. Т. 76, № 12. С. 1077-1088.

50. Salem D.B., Barrat J.A. Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS. // *Talanta*. 2021. V. 221. Article 121589.

51. Impurities in large scale produced Nd-doped phosphate laser glasses. I. Cu ions / Xu Y. [et al.] // *Optic. Mater. X*. 2019. V. 4. P. 1-7.

52. Lorenz T., Bertau M. Recycling of rare earth elements from FeNdB-Magnets via solid-state chlorination. // *J. Clean. Production*. 2019. V. 215. P. 131-143.

53. Microwave Digestion and ICP-MS Determination of Major and Trace Elements in Waste Sm-Co Magnets / Korotkova N.A. [et al.] // *Metals*. 2022. V. 12. Article 1308.

54. A versatile and low-cost chip-to-world interface: Enabling ICP-MS characterization of isotachophoretically separated lanthanides on a microfluidic device / Lackey H. [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2020. V. 1137. P. 11-18.

55. Алексеев А.В., Якимович П.В. Анализ празеодима методом ИСП-МС. // *Труды ВИАМ*. 2022. Т. 113, № 7. С. 10.

56. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС / Лейкин А.Ю. [и др.] // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80, № 5. P. 6-9.

57. Solvent extraction ICP-MS/MS method for the determination of REE impurities in ultra-high purity Ce chelates / Zhang Y. [et al.] // *Atom. Spectroscopy*. 2019. V. 40. P. 167-172.

58. Microwave-assisted dissolution of highly refractory dysprosium-titanate (Dy₂TiO₅) followed by chemical characterization for major and trace elements using ICP-MS, UV-visible spectroscopy and conventional methods / Nagar B.K. [et al.] // *Radiochim. Acta*. 2018. V. 106, № 11. P. 917-926.

59. Development of an analytical method for quantification of trace metallic impurities in U-Mo alloy employing time of flight based ICP-MS / Nagar B.K. [et al.] // *Atom. Spectroscopy*. 2017. V. 38, № 5. P. 117-123.

60. Direct Determination of 14 Trace Rare Earth Elements in High Purity Nd₂O₃ by Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / Wei-Ming W. [et al.] // *Chin. J. Analyt. Chem.*. 2015. V. 43, № 5. P. 697-702.

61. Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации ионной оптики / Карандашев В.К. [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2014. Т. 69, № 1. С. 26-34.

62. Обзор способов извлечения и концентрирования в материалах на основе редкоземельных элементов для методов спектрального и масс-спектрального анализов / Петрова К.В. [и др.] // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2022. Т. 28, № 4. С. 25-44.

63. Fast preconcentration of trace rare earth elements from environmental samples by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid grafted magnetic nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection / Yan P. [et al.] // *Spectrochim. Acta Part B*. 2017. V. 136. P. 73-80.

64. Recovery of Rare Earth Elements by Carbon-Based Nanomaterials – A Review / Cardoso C.E.D. [et al.] // *Nanomater*. 2019. V. 9. Article 814.

65. Chromatographic techniques for rare earth elements analysis / Chen B. [et al.] // *Phys. Scien. Reviews*. 2017. V. 2, № 4. Article 20160057.

66. Xia L., Li G. Recent progress of microfluidic sample preparation techniques. // *J. Separat. Science*. 2023. V. 46, № 15. Article 2300327.

67. Elovskiy E.V. Mathematical Elimination of Spectral Interferences in the Direct Determination of Rare Earth Elements in Natural Waters by Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry. // *J. Analyt. Chemistry*. 2015. V. 70, № 14. P. 1654-1663.

68. Isotopic measurements using ICP-MS: a tutorial review. / Penanes P.A. [et al.] // *J. Analyt. Atom. Spectrometry*. 2022. V. 37. P. 701-726.

69. Determination of the Isotopic Composition of Ytterbium by MC-ICP-MS Using an Optimized Regression Model / Lin R. [et al.] // *Analyt. Chem.*. 2022. V. 94, № 20. P. 7200-7209.

70. Lee S.G., Tsuyoshi T. Determination of Eu isotopic ratio by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using a Sm internal standard. // *Spectrochim. Acta Part B*. 2019. V. 156. P. 42-50.

71. Rapid unseparated rare earth element analyses by isotope dilution multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MCICP-MS) / Shen S. [et al.] // *Internat. J. Mass Spectrom.* 2022. V. 471. Article 116726.

REFERENCES

- 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]. *Tsvet. Metal [Non-ferrous metals]*, 2020, no. 11, pp. 54-62. doi: 10.17580/tsm.2020.11.08.
- 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. *Russ. J. Non-ferrous Metal.*, 2021, vol. 62, no. 1, pp. 10-31. doi: 10.3103/S1067821221010041.
- Baranovskaya V.B., Petrova K.V., Doronina M.S., Kosel' E.S., Korotkova N.A., Arhipenco A.A. [A set of methods for optical-spectral and mass-spectral analysis to establish the target chemical purity of compounds of rare earth metals and materials based on them]. *Analitika [Analytics]*, 2022, vol. 12, no. 4, pp. 268-279. doi: 10.22184/2227-572X.2022.12.4.268.278 (In Russian)
- Karandashev V.K., Zhernokleeva K.V., Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A. Analysis of High Purity Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Review). *Inorg. Mater.* 2013, vol. 49, no. 14, pp. 1249-1263.

5. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci. Front.* 2019, vol. 10, no. 4, pp. 1285-1303. doi: 10.1016/j.gsf.2018.12.005
6. Gorbatenko A.A., Revina E.I. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. *Inorg. Mater.*, 2015, vol. 51, pp. 1375-1388. doi: 10.1134/S0020168515140058
7. Hoffmann E., Stroobant V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3rd Edition. Paperback. 2007. 502 p.
8. Ganeev A.A., Gubal A.R., Potapov S.V., Agafanova N.N., German V.M. [Mass spectral methods of direct elemental and isotopic analysis of solid materials]. *Uspekhi khimii [Adv. Chem.]*, 2016, vol. 85, no. 4, pp. 427-444. doi: 10.1070/RCR4504 (In Russian)
9. Williams J., Putman J. Advances in Trace Element Solid Sample Analysis: Laser Ablation Laser Ionization TOF Mass Spectrometry (LALI-TOF-MS). *Spectroscopy*, 2020, vol. 35, no. 5, P. 9-16.
10. Carter S., Clough R., Fisher A., Gibson B., Russell B., Waack J. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials. *JAAS*, 2018, vol. 33, article 1802. doi: 10.1039/c8ja90039f
11. Balaram V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2021, vol. 35, article e9065. doi: 10.1002/rcm.9065
12. Wysocka I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. *Talanta*. 2021, vol. 221, article 121636. doi: 10.1016/j.talanta.2020.121636
13. Kim Y.S., Kawaguchi H., Tanaka T., Mizuiki A. Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim Acta Part B*, 1990, vol. 45, no. 3, pp. 333-339. doi: 10.1016/0584-8547(90)80108-U
14. Vaughan M.A., Horlick G. Effect of sampler and skimmer orifice size on analyte and analyte oxide signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim Acta Part B*, 1990, vol. 45, no. 12, pp. 1289-1299. doi: 10.1016/0584-8547(90)80183-j
15. Makonnen Y., Beauchemin D. Investigation of a measure of robustness in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 2015, vol. 103-104, pp. 57-62. doi: 10.1016/j.sab.2014.11.010
16. Agatemor Ch., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 706, pp. 66-83. doi: 10.1016/j.aca.2011.08.027
17. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part XII – A review of interferences. *Spectroscopy*, 2002, vol. 17, no. 10, pp. 24-31.
18. Balaram V. Recent advances and trends in ICP mass spectrometry and applications. *Spectroscopy*, 2018, vol. 16, no. 2, pp. 8-13.
19. Carter J.A., Barros A.I., Nóbrega J.A., Donati G.L. Traditional Calibration Methods in Atomic Spectrometry and New Calibration Strategies for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Front. in Chem.*, 2018, vol. 6, pp. 1-25. doi: 10.3389/fchem.2018.00504
20. Nikolaeva I.V., Palessky S.V., Karpov A.V. [Comparison of ICP-MS analysis of geological samples in the solution version and laser ablation of glasses]. *Izvestija Tomskogo politehn. univer. Inzhiniring georesursov [News of Tomsk Polytechnic University. Engineering of Georesources]*, 2019, vol. 330, no. 5, pp. 26-34. doi: 10.18799/24131830/2019/5/263 (In Russian)
21. Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Sol. Ear. Sciences.*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 5-27.
22. Liu Y.S., Hu Z.C., Li M., Gao S.G. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chin. Sci. Bull.*, 2013, vol. 58, no. 32, pp. 3863-3878. doi: 10.1007/s11434-013-5901-4
23. Becker J.S., Dietze H.J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 228, pp. 127-150. doi: 10.1016/S1387-3806(03)00270-7
24. Khvostikov V.A., Karandashev V.K., Burmiy Zh.P. [Optimization of analysis conditions by mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser sampling]. *Zavodskaja laboratoria. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics Materials]*, 2017, vol. 83, no. 1, pp. 13-20. (In Russian)
25. Shazzo Y.K., Karpov Y.A. [Laser sampling in inductively coupled plasma mass spectrometry in the inorganic analysis of solid samples: elemental fractionation as the main source of errors]. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2016, vol. 71, no. 11, pp. 1123-1136. doi: 10.1134/S1061934816110125
26. Gorbatenko A.A., Revina E.S. Laser sampling. *Uspekhi khimii [Adv. Chem.]*, 2015, vol. 84, no. 10, pp. 1051-1058. doi: 10.1070/RCR4543 (In Russian)
27. Jianying Zhang, Tao Zhou, Dan Song, Yichuan Tang, Yanjie Cui, Bing Wu. 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. *Spectrochim. Acta Part B*, 2020, vol. 164, article 105748. doi: 10.1016/j.sab.2019.105748
28. Khanchuk A.I., Sikharulidze G.G., Fokin K.S., Karpov Yu.A. [Elemental analysis of geological materials by glow discharge mass spectrometry]. *Standartnye obraztsy [Standard Samples]*, 2014, no. 3, pp. 3-23. (In Russian)
29. Yakimovich P.V., Alekseev A.V. [Determination of sulfur in cast heat-resistant nickel alloys using high-resolution glow discharge mass spectrometry]. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2020, vol. 85, no. 1, pp. 118-125. doi: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-118-125 (In Russian)
30. Alekseev A.V., Yakimovich P.V. [Application of high-resolution glow discharge mass spectrometry in the analysis of nickel alloys]. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2020, vol. 90, no. 8, pp. 101-108. doi: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-101-108 (In Russian)
31. Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Koshelev A.V. [Analysis of aluminum by high-resolution glow discharge mass spectrometry]. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2023, vol. 123, no. 5, pp. 134-144. doi: 10.18577/2307-6046-2023-0-5-134-144 (In Russian)
32. Alekseev A.V., Yakimovich P.V. [Analysis of high purity nickel by high resolution glow discharge mass spectrometry]. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2023, vol. 127, no. 9, pp. 122-131. doi: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-122-131 (In Russian)
33. Gubal A., Chuchina V., Trefilov I., Glumov O., Yakobson V., Titov A., Solovyev N., Ganeev A. Application of Glow Discharge Mass Spectrometry for the Monitoring of Dopant Distribution in Optical Crystals Grown by TSSG Method. *Crystals*, 2020, vol. 10, article 458. doi:10.3390/cryst10060458
34. Ganeev A.A., Gubal A.R., Solovyova N.D., Chuchina V.A., Ivanenko N.B., Kononov A.S., Titov A.D., Gorbunov I.S. [Hollow cathode and new methods of analysis based on it]. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 2019, vol. 74, no. 10, pp. 752-760. doi: 10.1134/S0044450219100049 (In Russian)
35. Victoria Chuchina, Anna Gubal, Yegor Lyalkin, Oleg Glumov, Ivan Trefilov, Angelina Sorokina, Sergey Savinov, Nikolay Solovyev, Alexander Ganeev. A study of matrix and admixture elements in fluorine-rich ionic conductors by pulsed glow

- discharge mass spectrometry. *Rapid Com. Mass Spectrom.*, 2020, vol. 34, article e8786. doi: 10.1002/rcm.8786
36. Gubal A., Chuchina V., Sorokina A., Solovyev N., Ganeev A. Mass spectrometry-based techniques for high ionization energy elements in solid materials – challenges and perspectives. *Mass Spectrom. Reviews.*, 2020, vol. 00, pp. 1–22. doi: 10.1002/mas.21643
37. Zhang J., Li X., Zhou T., Zhou Y., Jiao H.; Song D.; Han L. Measurement of key elements in rare earth alloy by pulsed glow discharge mass spectrometry. *Chin. J. Analyt. Chem.*, 2018, no. 12, pp. 757–764.
38. Khvostikov V.A., Karandashev V.K., Burmiy Zh.P., Buzanov O.A. [Monitoring the composition of lanthanum gallium silicate using LA-ICP-MS]. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 2014, vol. 69, no. 5, pp. 544–550. doi: 10.7868/S0044450214030086 (In Russian)
39. Miha'ly O'va'ri, Gergely Tarsoly, Zolta'n Ne'meth, Victor G. Mihucz, Gyula Z'aray. Investigation of lanthanum-strontium-cobalt ferrites using laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 2017, vol. 127, pp. 42–47. doi: 10.1016/j.sab.2016.11.010
40. Cui W., Cai Z., Li Q., Qu H., Zheng J., Yu D., Chen J., Wang Z. In situ quantitative yttrium and trace elements imaging analysis of Y-doped BaF₂ crystals by LA-ICP-MS. *Talanta*, 2023, vol. 255, article 124248. doi: 10.1016/j.talanta.2022.124248
41. Elizarova I.R., Masloboeva S.M. Using laser ablation to study the microhomogeneity and composition of rare-earth doped Ta₂O₅ Precursors and a LiTaO₃ charge. *Rus. J. Physical Chemistry A*, 2015, vol. 89, pp. 1655–1661. doi: 10.1134/S0036024415090113
42. Zhang Y., Sun Y., Zhou J., Yang J., Deng J., Shao J., Zheng T., Ke Y., Long T. Preparation of REE-doped NaY(WO₄)₂ single crystals for quantitative determination of rare earth elements in REE: NaY(WO₄)₂ laser crystals by LA-ICP-MS. *Analyt. Methods*, 2022, vol. 14, no. 41, pp. 4085–4094. doi: 10.1039/d2ay01247b
43. Shaheen M.E., Gagnon J.E., Fryer B.J. Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences. *Chem. Geology*, 2012, vol. 330–331, pp. 260–273.
44. Glavin G.G., Ovchinnikov S.V., Vybyvanets V.I., Cherenkov A.V., Shilkin G.S., Kosukhin A.V. [Study of the isotopic and total impurity composition of tungsten using spark mass spectrometry and glow discharge mass spectrometry]. *Perspektivnye materialy [Advanced materials]*, 2011, no. 10, pp. 110–115. (In Russian)
45. *Metodika opredeleniia primesei v sverkhchistyykh redkozemel'nykh metallakh metodom iskrovoi mass-spektrometrii [Methodology for determining impurities in ultra-pure rare earth metals using spark mass spectrometry]*. Moscow, JSC «Giredmet», 2013. 25 p. (In Russian)
46. *Metodika iskrovogo mass-spektral'nogo analiza nanosloev na poverkhnosti RZM [Methodology for spark mass spectral analysis of nanolayers on the surface of rare-earth metals]*. Moscow, JSC «Giredmet», 2013. 83 p. (In Russian)
47. Saha A., Deb S.B., Nagar B.K., Saxena M.K. Determination of trace rare earth elements in gadolinium aluminate by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 2014, vol. 94–95, pp. 14–21. doi: 10.1016/j.sab.2014.03.002
48. Marlei Veiga, Patricia Mattiazzi, Jefferson S. de Gois, Paulo C. Nascimento, Daniel L.G. Borgese, Denise Bohrer. Presence of other rare earth metals in gadolinium-based contrast agents. *Talanta*, 2020, vol. 216, article 120940. doi: 10.1016/j.talanta.2020.120940
49. Korotkova N.A., Petrova K.V., Baranovskaya V.B. [Analysis of cerium oxide by mass spectrometry and optical emission spectrometry with inductively coupled plasma]. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 2021, vol. 76, no. 12, pp. 1384–1394. doi: 10.1134/S1061934821120066
50. Salem D.B., Barrat J.A. Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS. *Talanta*, 2021, vol. 221, article 121589. doi: 10.1016/j.talanta.2020.121589
51. Xu Y., Li M., Wang C., Li S., Chen W., Hu L., Boulon G. Impurities in large scale produced Nd-doped phosphate laser glasses. I. Cu ions. *Optic. Mater. X*, 2019, vol. 4, pp. 1–7. doi: 10.1016/j.omx.2019.100033
52. Lorenz T., Bertau M. Recycling of rare earth elements from FeNdB-Magnets via solid-state chlorination. *J. Clean. Production*, 2019, vol. 215, pp. 131–143. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.051
53. Korotkova N.A., Baranovskaya V.B. and Petrova K.V. Microwave Digestion and ICP-MS Determination of Major and Trace Elements in Waste Sm-Co Magnets. *Metals*, 2022, vol. 12, article 1308. doi: 10.3390/met12081308
54. Lackey H., Bottenus D., Liezers M., Shen S., Branch Sh., Katalenich J., Lines A. A versatile and low-cost chip-to-world interface: Enabling ICP-MS characterization of isotachophoretically separated lanthanides on a microfluidic device. *Anal. Chim. Acta*, 2020, vol. 1137, pp. 11–18. doi: 10.1016/j.aca.2020.08.049
55. Alekseev A.V., Yakimovich P.V. [Analysis of praseodymium by ICP-MS]. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2022, vol. 113, no. 7, pp. 10. doi: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-116-124 (In Russian)
56. Leikin A.Yu., Karandashev V.K., Lisovsky S.V., Volkov I.A. The use of a reaction-collision cell for the determination of impurity elements in rare earth metals using the ICP-MS method. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics Materials]*, 2014, vol. 80, no. 5, pp. 6–9.
57. Zhang Y., Pan Z., Jiao P., Ju J., He T., Duan T., Cai H. Solvent extraction ICP-MS/MS method for the determination of REE impurities in ultra-high purity Ce chelates. *Atom. Spectroscopy*, 2019, vol. 40, pp. 167–172. doi: 10.46770/AS.2019.05.003
58. Nagar B.K., Kumari K., Deb S.B., Saxena M.K., Tomar B.S. Microwave-assisted dissolution of highly refractory dysprosium-titanate (Dy₂TiO₅) followed by chemical characterization for major and trace elements using ICP-MS, UV-visible spectroscopy and conventional methods. *Radiochim. Acta*, 2018, vol. 106, no. 11, pp. 917–926. doi: 10.1515/ract-2018-2934
59. Nagar B.K., Saxena M.K., Tomar B.S. Development of an analytical method for quantification of trace metallic impurities in U-Mo alloy employing time of flight based ICP-MS. *Atom. Spectroscopy*, 2017, vol. 38, no. 5, pp. 117–123. doi: 10.46770/AS.2017.05.001
60. Wei-Ming W., He-Lian L., Teng-Fei Z. Direct Determination of 14 Trace Rare Earth Elements in High Purity Nd₂O₃ by Triple Quadrupole Inductively Coupled-Plasma Mass Spectrometry. *Chin. J. Analyt. Chem.*, 2015, vol. 43, no. 5, pp. 697–702.
61. Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Zhernokleeva K.V. [Reducing matrix effect in ICP-MS by optimizing ion optics]. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 2014, vol. 69, no. 1, pp. 26–34. (In Russian)
62. 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]. *Izv. vuzov. Tsvet. Metallurgiya [Rus. J. Non-ferr. Met.]*, 2022, vol. 63, no. 5, pp. 510–525. doi: 10.3103/S106782122205008X
63. Yan P., He M., Chen B., Hu B. Fast preconcentration of trace rare earth elements from environmental samples by

- di(2-ethylhexyl)phosphoric acid grafted magnetic nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Spectrochim. Acta Part B*, 2017, vol. 136, pp. 73–80. doi: 10.1016/j.sab.2017.08.011
64. Cardoso C.E.D., Almeida J.C., Lopes C.B., Trindade T., Vale C., Pereira E. Recovery of Rare Earth Elements by Carbon-Based Nanomaterials – A Review. *Nanomater.*, 2019, vol. 9, article 814. doi: 10.3390/nano9060814
65. Chen B., He M., Zhang H., Jiang Z., Hu B. Chromatographic techniques for rare earth elements analysis. *Phys. Scien. Reviews*, 2017, vol. 2, no. 4, article 20160057. doi: 10.1515/psr-2016-0057
66. Xia L., Li G. Recent progress of microfluidic sample preparation techniques. *J. Separat. Science*, 2023, vol. 46, no. 15, article 2300327. doi: 10.1002/jssc.202300327
67. Elovskiy E.V. Mathematical Elimination of Spectral Interferences in the Direct Determination of Rare Earth Elements in Natural Waters by Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry. *J. Analyt. Chem.*, 2015, vol. 70, no. 14, pp. 1654-1663. doi: 10.1134/S1061934815140063
68. Penanes P.A., Gal'an A.R., Gonzalo H.S., Rodríguez-Castrillón J.A., Moldovan M., Alonso J.I.G. Isotopic measurements using ICP-MS: a tutorial review. *J. Analyt. Atom. Spectrometry*, 2022, vol. 37, pp. 701-726. doi: 10.1039/d2ja00018k
69. Lin R., Lin J., Zong K., Yang A., Chen K., Liu Y., Hu Z. Determination of the Isotopic Composition of Ytterbium by MC-ICP-MS Using an Optimized Regression Model. *Analyt. Chem.*, 2022, vol. 94, no. 20, pp. 7200-7209. doi: 10.1021/acs.analchem.1c05609
70. Lee S.G., Tsuyoshi T. Determination of Eu isotopic ratio by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using a Sm internal standard. *Spectrochim. Acta Part B*, 2019, vol. 156, pp. 42-50. doi: 10.1016/j.sab.2019.04.011
71. Shen S., Krogstad E., Conte E., Brown C. Rapid unseparated rare earth element analyses by isotope dilution multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MCICP-MS). *Internat. J. Mass Spectrom.*, 2022, vol. 471, article. 116726. doi: 10.1016/j.ijms.2021.116726