

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-5-11>**АНАЛИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ И ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ И ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА**

© **Василина Витальевна Еськина^{1,2*}, Василиса Борисовна Барановская^{1–3}, Дарья Геннадьевна Филатова⁴, Алеся Андреевна Осипова⁴, Юрий Александрович Карпов^{1–3}**

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4; *e-mail: vasilina92@mail.ru;

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, 119017, Москва, Большой Толмачевский переулок, д. 5 стр. 1.

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

⁴ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1-3.

*Статья поступила 26 июля 2019 г. Поступила после доработки 26 июля 2019 г.
Принята к публикации 20 августа 2019 г.*

Наноматериалы на основе оксидов цинка и индия можно модифицировать путем внесения добавок (модификаторов) для получения необходимых электрических или оптических свойств: например, специфичность этих наноматериалов по отношению к токсичным газам обеспечивают посредством иммобилизации на поверхности ZnO и In₂O₃ наночастиц Au, Ag и др. Важную роль при этом играет контроль состава этого материала для установления зависимости «содержание модификаторов — функциональные свойства». Данная работа посвящена разработке методического подхода к многоэлементному определению добавок (далее по тексту — модификаторы) Ag, Au и матричных элементов в наноматериалах на основе оксидов цинка и индия методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) и источником непрерывного спектра. Матрицей синтезированных наноматериалов (НМ) является соответствующий оксид с возможным дефицитом кислорода из-за температурных условий синтеза (300 – 700 °С), а содержание модификаторов (Ag, Au) изменяется от 1 до 3 % масс. Найдены наиболее подходящие условия пиролиза и атомизации для последовательного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа: температура пиролиза при определении Ag, Au (для обоих оксидов), In и Zn составляет 1000, 1600, 1200 и 900 °С соответственно; температура атомизации при определении Ag, Au (для НМ на основе оксида индия), Au (для НМ на основе оксида цинка), In и Zn — 1800, 2200, 2100, 2200 и 1500 °С соответственно. Достигнута точность определения аналитов 1 – 4 % отн. Правильность результатов подтверждена методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Разработанная методика позволяет контролировать состав синтезированных наноматериалов для их более эффективного применения в производстве химических сенсоров при обнаружении таких вредных соединений, как CO, NO₂, NH₃, а также в фотовольтаике.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектроскопия высокого разрешения; электротермическая атомизация; источник непрерывного спектра; наноматериалы; оксид цинка; оксид индия; модификаторы.

ANALYSIS OF NANOMATERIALS BASED ON INDIUM AND ZINC OXIDES BY HIGH RESOLUTION CONTINUUM SOURCE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

© Vasilina V. Eskina^{1,2*}, Vasilisa B. Baranovskaya^{1–3}, Daria G. Filatova⁴, Alesya A. Osipova⁴, Yury A. Karpov^{1–3}

¹ National University of Science and Technology “MISIS”, 4 Leninskiy prospect, Moscow, 119049, Russia; *e-mail: vasilina92@mail.ru

² State Research and Design Institute of Rare-Metal Industry “Giredmet”, 5 – 1 B. Tolmachevsky lane, Moscow, 119017, Russia.

³ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninskiy prospect, Moscow, 119991, Russia.

⁴ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia.

Received July 26, 2019. Revised July 26, 2019. Accepted August 20, 2019.

The properties of nanostructured materials based on zinc and indium oxides can be modified by adding alloying elements to obtain the necessary electrical or optical properties. For example, the specificity of the chemical properties of ZnO and In₂O₃ for the determination of toxic gases is achieved by immobilizing Au, Ag, etc. nanoparticles on their surface. Control of the material composition plays an important role in determining the dependence between the dopant content and functional properties of the materials. The study is aimed at the development of a methodical approach to the multi-element determination of catalytic dopants (Ag, Au) and matrix elements in nanostructured tin and indium oxides atomic using continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR CS GFAAS). The matrix of the synthesized nanostructured materials (NM) is formed by the corresponding oxide with possible oxygen deficiency occurred due to the temperature conditions of synthesis (300 – 700°C), and the content of additives (Ag, Au) being varied from 1 to 3 % wt. Pyrolysis and atomization conditions for sequential multi-element atomic absorption analysis are determined. The most suitable pyrolysis temperatures upon HR CS GFAAS determinations of Ag and Au (for both In and Zn oxides), are 1000, 1600, 1200 and 900°C, respectively. The most suitable atomization temperatures for ETAA-NIS determinations of Ag, Au (for indium oxide based NM, Au (for zinc oxide based NM), In, and Zn are 1800, 2200, 2100, 2200, and 1500°C, respectively. The accuracy of analyte determination reached 1 – 4 % rel. The correctness of the results was proved by inductively coupled plasma mass spectrometry. The developed method provides control of the composition of synthesized nanostructured materials for their more efficient use in photovoltaics, as well as in production of chemical sensors for detection of harmful compounds like CO, NO₂, NH₃.

Keywords: high resolution atomic absorption spectrometry; electrothermal atomization; continuum source; nanomaterials; indium oxide; zinc oxide; modifiers.

Введение

Применение наноматериалов (НМ) на основе полупроводниковых оксидов цинка и индия в солнечной энергетике, в создании высокочувствительных газовых сенсоров, устройств спинтроники и во многих других областях современной индустрии чрезвычайно актуально. Эти оксиды, обладающие особенной кристаллической структурой и уникальными полупроводниковыми, пьезо- и пирозлектрическими свойствами, характеризуются высоким значением коэффициента пропускания в видимой области электромагнитного спектра и низким электрическим сопротивлением — порядка 10^{-3} – 10^{-4} Ом · см [1], что предопределяет их высокую востребованность. Ультрадисперсные порошки наноматериалов полупроводниковых оксидов обладают сенсорными характеристиками, превосходящими современные аналоги, высокой долговременной стабильностью параметров при работе в широком диапазоне условий окружающей среды.

Металлооксидные полупроводники в нанокристаллическом состоянии — In₂O₃, ZnO извест-

ны в качестве чувствительных элементов химических газовых сенсоров резистивного типа. Достоинствами полупроводниковых химических газовых сенсоров являются их высокая чувствительность, низкое энергопотребление и миниатюрность. Но до сих пор подобные сенсоры находили лишь ограниченное применение из-за низкой селективности. Усложнение химического состава и структуры металлооксидных полупроводниковых газочувствительных материалов позволяет в значительной степени повысить селективность сенсоров на их основе [2, 3].

Наноматериалы на основе оксидов цинка и индия можно модифицировать введением различных добавок для получения необходимых электрических или оптических свойств: например, специфичность этих НМ по отношению к токсичным газам обеспечивают путем иммобилизации на поверхности ZnO и In₂O₃ наночастиц Au, Ag и др. [4 – 6]. Важную роль при этом играет контроль состава этого материала для установления зависимости «содержание модификаторов — функциональные свойства» [7].

Следует отметить, что химические способы получения новых материалов не могут гарантировать количественный и воспроизводимый перенос модификатора на матрицу. В результате его содержание в конечном продукте может значительно отличаться от внесенного при синтезе. Для характеристики новых материалов чаще всего используют метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРЭС) [8, 9]. Однако результаты количественного анализа этим методом зависят от состояния поверхности и пористости образца, микронеоднородности, состава матрицы. Часть факторов можно учесть, используя стандартные образцы состава, но для новых материалов такие образцы отсутствуют. Кроме того, приводимые результаты анализа, как правило, не включают метрологических характеристик и могут служить только для примерной оценки содержания компонентов. Ранее нами был предложен новый подход к определению Au и Co в порошковых суспензиях SnO_2 без разложения методом атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с электротермической атомизацией (ЭТААС) и источником непрерывного спектра [10]. Важное преимущество данного метода в том, что с погрешностью не более 4 % мы определили не только добавки 0,3 % Au и 4 % Co, но и макрокомпонент Sn в образцах. Показано, что определение можно проводить по стандартным элементным растворам сравнения, а правильность результатов подтверждена с помощью анализа растворов проб после разложения методом ИСП-МС. Данный метод успешно использован нами при анализе материалов на основе ZnO методом РФА-ПВО [11] и для определения золота [12].

В данной работе предложен подход к многоэлементному определению модификаторов (Ag, Au) и матричных элементов (In, Zn) в наноматериалах на основе оксидов цинка и индия методом ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра с применением современного программного обеспечения, который позволяет добиться метрологических характеристик определения, удовлетворяющих требованиям работы с наноматериалами.

Экспериментальная часть

Растворы, реагенты и объекты исследования. Объектами аналитического исследования являются наноматериалы на основе оксида цинка и оксида индия, модифицированные добавками Au и Ag и синтезированные в процессе распылительного пиролиза прекурсоров в пламени [13, 14].

Для получения градуировочной зависимости растворы сравнения готовили путем разбавления

исходных стандартных образцов с концентрацией 1000 мг/л (High-Purity Standards, США) 2 %-ной HCl.

Деионизированную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм · см получали с использованием системы Barnstead Nanopure Analytical (Thermo Scientific, США).

При определении Ag, Au и In методом ЭТААС с источником непрерывного спектра использовали химический модификатор 0,1 % $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ производства High Purity Standards (США), а при определении Zn — смесь 0,1 % $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и 5 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в соотношении 100:1.

Пробы растворяли в азотной (65 % GR ISO, Merck) и соляной (37 % GR ISO, Merck) кислотах.

Аппаратура. В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр ContrAA 600 с источником сплошного спектра (AnalytikJena, Германия), который оснащен ксеноновой лампой с короткой дугой, создающей горячую фокусную точку (горячее пятно), двойным монохроматором с высокой разрешающей способностью и CCD-детектором. Комбинация двух монохроматоров (с призмой и дифракционной решеткой эшелле) обеспечивает разрешение $\lambda/\Delta\lambda = 145\,000$, что соответствует получению спектральной ширины линии <2 пм на один элемент изображения (пиксель) при длине волны 200 нм.

Система печи снабжена графитовой трубкой с контактными площадками (с внешней стороны) для равномерного поперечного нагрева. Жидкие образцы вводили микродозатором MPE 60 (Analytik Jena, Германия). В качестве продувочного газа и защитного газа использовали аргон (99,998 %, НИИ КМ, Россия).

Правильность результатов анализа НМ контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Япония) с программным обеспечением ChemStation (версия G1834B) software package (Agilent Technologies). Параметры прибора указаны в работе [15]. Определение элементов проводили по изотопам ^{197}Au , ^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{66}Zn , ^{68}Zn , ^{113}In , свободным от полиатомных и изобарных наложений в выбранных условиях.

Для приготовления растворов сравнения и разбавления анализируемых растворов использовали дозатор объемом 100 – 1000 мкл производства LabMate (Польша), дозаторы объемом 1 – 5 мл и 20 – 200 мкл Thermo Scientific (Ленпинет), одноразовые наконечники (VWR, США), центрифужные полипропиленовые пробирки объемом 15 мл (Greiner Bio — One GmbH, Германия), микропробирки (Eppendorf) объемом 2 мл. Образцы взвешивали на весах Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью взвешивания $\pm 0,1$ мг.

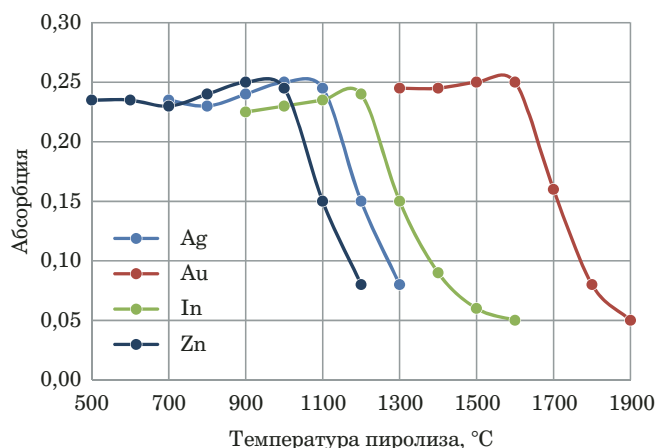


Рис. 1. Зависимость абсорбции элементов от температуры пиролиза при определении методом ЭТААС с источником непрерывного спектра

Fig. 1. Dependence of the absorbance on the pyrolysis temperature for the elements determined by HR CS GFAAS

Подготовка и анализ проб наноматериалов на основе ZnO и In₂O₃. Навеску пробы массой 0,002 – 0,004 г помещали в полипропиленовую пробирку объемом 2 мл и добавляли 1 мл царской водки. После окончания реакции раствор разбавляли деионизированной водой так, чтобы концентрация элемента-основы не превышала 1000 мкг/л. Растворение образцов в царской водке для определения золота и серебра в целях интенсификации проводили в ультразвуковой ванне Sonorex RK (Bandelin, Германия).

Для выбора аппаратных режимов определения аналитов в пробах использовали солянокислые модельные растворы:

1) раствор, содержащий 500 мкг/л стандартного раствора индия и по 50 мкг/л золота и серебра;

2) раствор, содержащий 500 мкг/л стандартного раствора цинка и 50 мкг/л золота.

Содержание элементов в модельных растворах коррелировало с содержанием в реальных пробах: для In₂O₃ — 50 мкг/л Ag, 50 мкг/л Au, 500 мкг/л In; для ZnO — 50 мкг/л Au, 500 мкг/л Zn.

Пробы высушивали в соответствии со стандартной программой спектрометра, что обеспечивает полное высушивание аликвоты без кипения и получение результатов измерения с высокими показателями повторяемости.

Для оценки пределов обнаружения аналитов использовали раствор контрольного опыта — 2 %-ный раствор HNO₃. По рекомендации Международного союза прикладной химии ИЮПАК [16 – 18] пределы обнаружения элементов рассчитывали по 3S-критерию для 10 параллельных определений поправки холостого опыта. Для оценки пределов определения методом ЭТААС

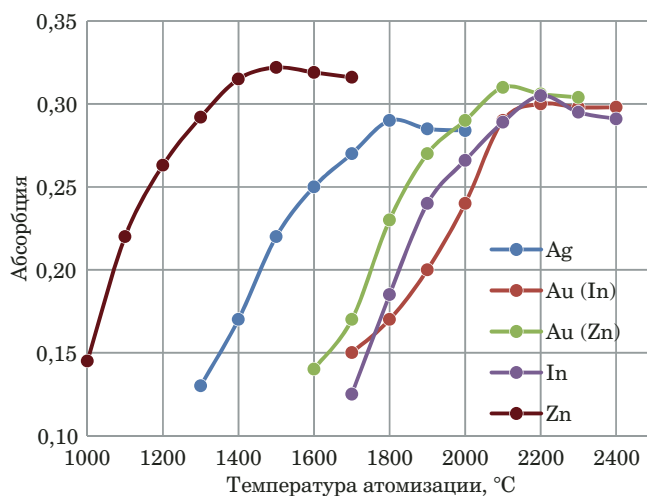


Рис. 2. Зависимость абсорбции элементов от температуры атомизации при определении методом ЭТААС с источником непрерывного спектра

Fig. 2. Dependence of the absorbance on the atomization temperature for the elements determined by HR GF AAS

с источником непрерывного спектра использовали такие же модельные растворы, как и при выборе аппаратных режимов. Модельный раствор вносили в электротермический атомизатор и измеряли поглощение определяемых элементов. Поглощение, полученное от данного фонового раствора (холостого опыта), использовали при расчете пределов определения аналитов по 10S-критерию для 10 параллельных измерений сигнала фона от приготовленного модельного раствора.

Обсуждение результатов

Общий химический состав наноматериалов на основе ZnO и In₂O₃. Матрицей синтезированных новых материалов является соответствующий оксид с возможным дефицитом кислорода из-за температурных условий синтеза (300 – 700 °C), а содержание модификаторов (Ag, Au) составляет от 1 до 3 % масс.

Выбор аппаратных режимов для определения аналитов. Полученные экспериментальные данные по установлению температур пиролиза аналитов представлены на рис. 1.

Из данных рис. 1 видно, что наиболее подходящими температурами стадии пиролиза при определении Ag, Au (для обоих оксидов), In и Zn методом ЭТААС с источником непрерывного спектра являются 1000, 1600, 1200 и 900 °C соответственно.

Экспериментальные данные по установлению температур атомизации аналитов представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что наиболее подходящими температурами стадии атомизации при опреде-

Таблица 1. Температурно-временная программа определения аналитов методом ЭТААС с источником непрерывного спектра**Table 1.** Temperature-time program of analyte determination using HR CS GFAAS

Аналит (матрица)	Стадия							
	Высушивание		Пиролиз		Атомизация		Очистка кюветы	
	$T, ^\circ\text{C}$	τ, c	$T, ^\circ\text{C}$	τ, c	$T, ^\circ\text{C}$	τ, c	$T, ^\circ\text{C}$	τ, c
Ag	80	20	350	20	1800	11	2450	5
	90	20	1000	12				
	110	10						
Au (In)	80	20	350	20	2200	8	2450	5
	90	20	1600	19				
	110	10						
Au (Zn)	80	20	350	20	2100	10	2450	5
	90	20	1600	19				
	110	10						
In	80	20	350	20	2200	11	2450	5
	90	20	1200	13				
	110	10						
Zn	80	20	350	20	1500	7	2450	5
	90	20	900	36				
	110	10						

Таблица 2. Пределы обнаружения, определения и параметры градуировочных зависимостей**Table 2.** HR CS GFAAS: calibration parameters, detection and determination limits

Параметры	Аналит (матрица)				
	Ag	Au (In)	Au (Zn)	In	Zn
Длина волны, нм	328,068	242,795		303,935	213,857
LOD, мкг/мл	0,1	0,2		0,5	0,03
LOQ, мкг/мл	0,5	0,9	0,8	1	0,08
Линейный диапазон, мкг/мл	LOQ-20	LOQ-100		LOQ-100	LOQ-1
Коэффициенты корреляции	0,9902	0,9991		0,9919	0,9982

лении Ag, Au (для НМ на основе оксида индия), Au (для НМ на основе оксида цинка), In и Zn являются 1800, 2200, 2100, 2200 и 1500 °C соответственно.

Обобщенные результаты по экспериментально установленным условиям определения элементов методом ЭТААС с источником непрерывного спектра представлены в табл. 1.

Пределы обнаружения, пределы определения и параметры градуировочной зависимости. С использованием фоновых растворов и модельных проб оценили пределы обнаружения (LOD) и определения (LOQ), которые наряду с параметрами градуировочных зависимостей приведены в табл. 2.

Определение аналитов методом ЭТААС с источником непрерывного спектра в модельных смесях и наноматериалах на основе ZnO и In₂O₃. Отмечено отсутствие матричных интерфе-

ренций, о чем свидетельствуют результаты анализа, приведенные в табл. 3, 4 наряду со спектрами образцов. Из представленных спектров видно, что вблизи аналитических линий отсутствуют какие-либо линии других элементов.

Согласно полученным результатам (см. табл. 3, 4) определение Ag, Au, In и Zn в модельных образцах НМ возможно с относительным стандартным отклонением (ОСКО) 3,2, 3 и 3 % соответственно.

Растворив пробы по описанной выше методике и используя установленные температурно-временные условия определения (см. табл. 1), растворы проб наноматериалов на основе оксидов цинка и индия проанализировали методом ЭТААС с источником непрерывного спектра.

Полученные результаты представлены в табл. 5: для контроля их правильности образцы также проанализировали методом ИСП-МС.

Таблица 3. Результаты определения Ag, Au и In методом ЭТААС с источником непрерывного спектра в модельных смесях на основе оксида индия**Table 3.** The results of HR CS GFAAS determination of Ag, Au and In in the indium oxide based model mixtures

Аналит	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	3D-спектр
Ag	50	$50,0 \pm 1,6$	
	45	$45,0 \pm 1,3$	
Au	50	50 ± 1	
	45	45 ± 1	
In	500	500 ± 16	
	400	400 ± 12	

Таблица 4. Результаты определения Au и Zn методом ЭТААС с источником непрерывного спектра в модельных смесях на основе оксида цинка**Table 4.** The results of HR CS GFAAS determination of Au and Zn in model zinc oxide based mixtures

Аналит	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	3D-спектр
Au	50	50 ± 1	
	45	$45,0 \pm 0,9$	
Zn	500	500 ± 15	
	400	400 ± 10	

Таблица 5. Результаты определения аналитов (% масс.) в НМ методами ЭТААС с источником непрерывного спектра и ИСП-МС ($n = 4$; $P = 0,95$)**Table 5.** The results of analyte determination (% wt.) in advanced nanomaterials using HR CS GFAAS and ICP-MS methods ($n = 4$; $P = 0.95$)

Номер пробы (матрица)	ЭТААС				ИСП-МС			
	Ag	Au	In	Zn	Ag	Au	In	Zn
1 (In_2O_3)	0,24	0,39	82	—	0,23	0,40	82	—
2 (In_2O_3)	0,28	0,40	85	—	0,29	0,40	86	—
3 (In_2O_3)	0,22	0,42	84	—	0,22	0,41	85	—
4 (In_2O_3)	0,25	0,38	81	—	0,25	0,37	79	—
5 (In_2O_3)	0,28	0,39	85	—	0,27	0,38	84	—
1 (ZnO)	—	3,7	—	79	—	3,8	—	79
2 (ZnO)	—	3,5	—	81	—	3,4	—	80
3 (ZnO)	—	3,8	—	80	—	3,8	—	81
4 (ZnO)	—	4,0	—	76	—	4,0	—	76
5 (ZnO)	—	4,2	—	80	—	4,3	—	80

Примечание. ОСКО для ЭТААС с источником непрерывного спектра составляет 1 – 4 %.

Как видно из табл. 5, полученные результаты свидетельствуют об успешном определении как модификаторов, так и матрицы (Ag, Au, In в In_2O_3 и Au, Zn в ZnO) методом ЭТААС с источником непрерывного спектра. Из сопоставления с результатами ИСП-МС определения аналитов в образцах можно сделать вывод, что результаты обоих методов различаются незначимо. Это свидетельствует о перспективности применения предложенного подхода для анализа наноматериалов на основе оксидов индия и цинка.

Заключение

Таким образом, предложенный методический подход с применением атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра позволяет совместно определять модификаторы (Ag, Au) и матричные элементы (In, Zn) в наноматериалах на основе оксидов цинка и индия с высокой точностью и достаточной чувствительностью. Это дает возможность контролировать состав синтезированных наноматериалов для их более эффективного применения в производстве химических сенсоров при обнаружении таких вредных соединений, как CO , NO_2 , NH_3 , а также в фотовольтаике.

Благодарности

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ 17-03-01014 и с использованием оборудования ЦКП — ИАСЦ института «Гиредмет».

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Sosnin D. V., Kudryashov D. A., Gudovskikh S. A., Zelen-tsov K. S. Electrical and optical properties of nanosized films of doped zinc and indium oxides deposited by RF magnetron sputtering at room temperature / *Tech. Phys. Letters*. 2015. Vol. 11. N 8. P. 804 – 806. DOI: 10.1134/S1063785015080325.
2. Krivetskiy V. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors / *Russ. Chem. Rev.* 2013. Vol. 82. N 10. P. 917 – 941. DOI: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004366.
3. Krivetskiy V., Ponzoni A., Comini E., et al. Selectivity Modification of SnO_2 -Based Materials for Gas Sensor Arrays / *Electroanalysis*. 2010. Vol. 22. N 23. P. 2809 – 2816. DOI: 10.1002/elan.201000277.
4. Xu L., Zhang H., Tian Y., et al. Photochemical synthesis of ZnO@Au nanorods as an advanced reusable SERS substrate for ultrasensitive detection of light-resistant organic pollutant in wastewater / *Talanta*. 2019. Vol. 194. P. 680 – 688. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.10.060.
5. Vorobyeva N., Rummyantseva M., Filatova D. et al. Highly Sensitive $\text{ZnO}(\text{Ga}, \text{In})$ for Sub-ppm Level NO_2 Detection: Effect of Indium Content / *Chemosensors*. 2017. Vol. 5. N 2. P. 18(1) – 18(11). DOI: 10.3390/chemosensors5020018.
6. An S., Park S., Ko H., et al. Enhanced ethanol sensing properties of multiple networked Au-doped In_2O_3 nanotube sensors / *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. Vol. 74. N 7. P. 979 – 984. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.02.016.
7. Naberezhnyi D., Rummyantseva M., Filatova D., et al. Effects of Ag Additive in Low Temperature CO Detection with In_2O_3 Based Gas Sensors / *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8. N 10. P. 801(1) – 801(15). DOI: 10.3390/nano8100801.
8. Mishra R. K., Zachariah A. K., Thomas S. (eds.). Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. In book: *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Chapter 12. P. 383 – 405. — Amsterdam: Elsevier, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2.
9. Pathak T. K., Kroon R. E., Swart H. C. Photocatalytic and biological applications of Ag and Au doped ZnO nanomaterial synthesized by combustion / *Vacuum*. 2018. Vol. 157. P. 508 – 513. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.09.020.
10. Filatova D. G., Eskina V. V., Barampovskaya V. B., et al. Determination of gold and cobalt dopants in advanced materials based on tin oxide by slurry sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Spectrochim. Acta, Part B*. 2018. Vol. 140. P. 1 – 4. DOI: 10.1016/j.sab.2017.12.003.
11. Filatova D. G., Alov N. V., Vorobyeva N. A., et al. Quantification of modifiers in advanced materials based on zinc oxide by total reflection X-ray fluorescence and inductively coupled plasma mass spectrometry / 2016. Vol. 118. P. 62 – 65. DOI: 10.1016/j.sab.2016.02.008.
12. Turkin A. A., Chizhov A. S., Seregina I. F., et al. Determination of Gold and Antimony in Advanced Materials Based on Tin Dioxide Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. N 14. P. 1420 – 1422. DOI: 10.1134/S0020168515140113.
13. Tricoli A., Graf M., Pratsinis S. E. Optimal doping for enhanced SnO_2 sensitivity and thermal stability / *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18. P. 1969 – 1976. DOI: 10.1002/adfm.200700784.
14. Mädler L., Roessler A., Pratsinis S. E., et al. Direct formation of highly porous gas-sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/SnO_2 nanoparticles / *Sens Actuators B*. 2006. Vol. 114. N 1. P. 283 – 295. DOI: 10.1016/j.snb.2005.05.014.
15. Krotova A. A., Prikhodko K. Ya., Vladimirova S. A., Filatova D. G. Determination of nickel, zinc and cobalt in advanced materials based on $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ by inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray fluorescence / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 1. P. 10 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-10-13.
16. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. II. Data interpretation. Analytical chemistry division / *Spectrochim. Acta, Part B*. 1978. Vol. 33. N 6. P. 241 – 245. DOI: 10.1016/0584-8547(78)80044-5.
17. Currie L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) / *Pure Appl. Chem.* 1995. Vol. 67. N 10. P. 1699 – 1723. DOI: 10.1351/pac199567101699.
18. Mocak J., Bond A. M., Mitchell S., Scollary G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report) / 1997. *Pure Appl. Chem.* 1997. Vol. 69. N 2. P. 297 – 328. DOI: 10.1351/pac199769020297.