УДК 543

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУДАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ ГРАДУИРОВКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО УЧЕТА ИНТЕРФЕРЕНЦИЙ

© 2019 г. А. М. Зыбинский^{1, 2,} *, В. П. Колотов², В. К. Карандашев³, С. В. Кордюков¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского 119017 Россия, Москва, Старомонетный пер., 31

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 19

³Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук 142432 Россия, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6

> **E-mail: az89@inbox.ru* Поступила в редакцию 29.06.2017 г. После доработки 30.09.2018 г. Принята к публикации 30.09.2018 г.

Разработана методика прямого определения всех редкоземельных и ряда сопутствующих элементов в ниобий-редкоземельных рудах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после их разложения сплавлением и перевода в раствор. Ввиду сложного элементного состава проб имеют место многочисленные взаимные наложения спектральных линий от элементов матрицы и редкоземельных элементов, что требует коррекции при расчете концентраций. Методика основана на проведении градуировки, моделирующей спектральные и матричные интерференции; компиляции массива (математической матрицы) коэффициентов взаимных интерференций; использование полученной матрицы и результатов анализа образца для компьютерного расчета концентраций элементов. Используется точный метод решения системы линейных уравнений, что подразумевает разрешение интерференций для всех задаваемых линий. Разработано программное обеспечение, использующее алгоритм регуляризации для обеспечения устойчивого решения системы линейных уравнений, а также способ оценки неопределенности результатов измерений. Метод обеспечивает получение правильных результатов и достаточно устойчив к изменению состава анализируемой пробы. Это подтверждено результатов и достаточно устойчив к изменению состава редкоземельных руд различного происхождения.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, ниобий-редкоземельная руда, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, спектральные интерференции, математический учет спектральных интерференций.

DOI: 10.1134/S0044450219030149

В последние десятилетия потребности современных отраслей промышленности в редкоземельных элементах (**P3**Э) значительно возросли и масштаб их использования в определенной мере свидетельствует об уровне научно-технического развития той или иной страны [1, 2]. В связи с этим важное значение приобретает контроль содержания P3Э в различных объектах, в том числе и геологических. Важнейшим сырьем P3Э являются ниобий-редкоземельные руды, в которых сумма этих элементов может достигать десятки процентов по массе. Одним из наиболее перспективных является Томторское месторождение, расположенное на северо-западе Якутии. Для обеспечения технологических потребностей при переработке руды необходим производственный контроль на различных этапах производства, проведение балансовых оценок, обеспечение регламента производства, сертификация продукции и др.

Для определения РЗЭ в геологических объектах применяют широкий круг аналитических методов от гравиметрии, титриметрии и фотометрии до современных инструментальных (электрохимические, спектральные, хроматографические, ядернофизические, рентгеноспектральные и др. методы). Обстоятельное изложение способов выделения, концентрирования РЗЭ, определения форм их нахождения, возможности и особенности различных методов определении РЗЭ и обширная сопутствующая библиография приведены в книге [3].

В обзоре [4] по инструментальным методам определения РЗЭ приведены следующее распределение публикаций по методам анализа: 44% – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), 21% – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), по 10% – люминесцентный и нейтронно-активационный анализ, 6% – спектрофотометрия и 9% – другие методы. За прошедшие несколько лет с момента появления этого обзора ситуация практически не изменилась.

Широкое применение для определения РЗЭ метода МС-ИСП объясняется, прежде всего, высокой чувствительностью и селективностью метода. При этом в ряде случаев при использовании квадрупольной масс-спектрометрии для определения РЗЭ требуется решение ряда проблем, обусловленных взаимными интерференциями. Метод АЭС-ИСП применяют реже и лишь для определения ограниченного круга РЗЭ из-за серьезных наложений спектральных линий. Метод рентгенофлуоресцентного анализа используют скорее для панорамного анализа из-за сравнительно высокой погрешности определения РЗЭ в рудах и высоких пределов обнаружения [3, 4].

Показана [5] возможность определения пяти РЗЭ в рудах после разложения с использованием коротковолнового инфракрасного излучения в комбинации с МС-ИСП и реакционной ячейкой.

На наш взгляд, задачам контроля химического состава редкоземельных руд в производственных аналитических лабораториях наиболее полно отвечает метод АЭС-ИСП. Так, содержание РЗЭ в рудах довольно высокое, что соответствует возможностям метода. Такие объекты анализа обычно труднорастворимы и для их перевода в раствор необходимо использовать сложную и длительную процедуру автоклавного кислотного разложения или сплавления [6]. В последнем случае приходится анализировать растворы с высокой концентрацией солей, что не является проблемой при анализе методом АЭС-ИСП по сравнению с МС-ИСП. Наконец, метод АЭС-ИСП удобнее для обеспечения производственного контроля, а используемая аппаратура доступнее.

Основной сложностью при определении РЗЭ в геологических образцах методом АЭС-ИСП являются спектральные интерференции, обусловленные как основными компонентами пробы, так и взаимным влиянием самих РЗЭ. При возбуждении атомов РЗЭ в аргоновой плазме наблюдается большое количество эмиссионных линий (более 10000 только для группы РЗЭ), что и объясняет существенные спектральные интерференции. Однако перечень таких интерференций хорошо известен, в отличие от метода ИСП-МС, где спектральные интерференции бывает сложнее выявить и учесть. Для решения задачи определения всех РЗЭ существуют различные подходы, связанные с их отделением и концентрированием для последующего определения методом АЭС-ИСП [3, 7–11]. Такие подходы трудоемки, подразумевают использование специальных методик и дополнительного оборудования и далеко не всегда обеспечивают возможность определения всего ряда РЗЭ.

При анализе ниобий-редкоземельных руд концентрирование и отделение матрицы нецелесообразно, так как сумма РЗЭ в этом объекте анализа может достигать 30 мас. %. Разработка метода прямого определения всех РЗЭ в ниобий-редкоземельных рудах с использованием математического учета спектральных интерференций при анализе растворов проб руды, полученных после сплавления образца со смесью тетрабората и карбоната натрия представляется разумной альтернативой.

Предложены различные метолы учета интерференций: использование эмпирических коэффициентов мешающего влияния; цифровых фильтров, повышающих разрешение; метод проекции на латентные структуры (PLS); моделирование формы линии и деконволюция суперпозиций линий и др. [3, 7, 11–13]. Отмечено, что основным ограничением наиболее популярного метода коэффициентов мешающего влияния является его непригодность при меняющемся химическом составе матрицы [3]. Ряд авторов полагается на возможности программного обеспечения, поставляемого с прибором [14]. Любопытно замечание [3, С. 153] о том, что разработанные методы коррекции спектральных интерференций пригодны только для простых матриц и имеют весьма ограниченный потенциал для анализа реальных сложных образцов. Именно поэтому целью предпринятой работы стала разработка методики прямого анализа чрезвычайно сложного образца ниобий-редкоземельной руды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для сплавления образцов и последующего растворения полученных стекол использовали отечественные реактивы: $Na_2CO_3 x. y.$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O x. y.$ и H_2O_2 ос. у. производства ООО "АО Реахим" (Россия); конц. HCl x. у. производства "Сигма Тек" (Россия). Также использовали деионированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм см, растворы многоэлементных и одноэлементных стандартов производства "High-Purity Standards" (США), стандартный образец редкоземельной руды ОСО 250-91 НФС-23, стандартный образец ниобий-редкоземельной руды СОП 46-15 VIMS048RzO, а также международные стандартные образцы редкоземельных руд OREAS 463, 464, 465 (ORE Research & Exploration, Австралия).

Оборудование. Характеристики и параметры работы АЭС-ИСП-спектрометра ICPE-9000, Shimadzu: разрешение на длине волны 200 нм – 10 пкм; концентрический распылитель (стекло); циклонная распылительная камера (стекло); выходная мощность генератора – 1300 Вт; расход плазмообразующего потока Ar – 14 л/мин; расход вспомогательного потока аргона – 1.2 л/мин; расход вспомогательного потока аргона – 0.7 л/мин; расход раствора анализируемого образца – 1 мл/мин; режим наблюдения плазмы – аксиальный; время интегрирования – 15 с; режим измерения – wide range; число проходов – 3. Время измерения одного образца не превышает 2 мин.

Разложение образцов руды. Ниобий-редкоземельные руды весьма сложно разложить, используя смеси кислот, поэтому сплавление более предпочтительно вследствие высокой производительности и простоты. Использована оптимизированная методика разложения руд [6].

Сплавление проб проводили в платиновых тиглях в муфельной печи, разогретой до 1050°С в течение 20 мин. Для этого образцы массой 50 ± 1^1 мг в тиглях перемешивали с 500 ± 1 мг смеси $Na_2CO_3 - Na_2B_4O_7$ (2 : 1) и загружали в камеру муфельной печи. После остывания в тигли вносили по 4 мл деионированной воды и оставляли на 3-4 ч, затем добавляли по 4 мл конц. HCl. После растворения сплава добавляли по 1 мл H_2O_2 , полученные смеси переносили в стеклянные стаканчики и выдерживали на плитке 10-15 мин при 60°С до полного растворения. В пустые тигли добавляли по 8 мл HCl, нагревали до 90°С и растворы объединяли. Полученные растворы переносили в мерные колбы емк. 200 мл, вводили по 1 мл внутреннего стандарта индия (2 г/л) и объем растворов доводили до метки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке методики изучены следующие ключевые этапы: пробоподготовка, анализ спектров и выбор аналитических линий, приготовление градуировочных смесей без взаимных влияний, разработка метода математического учета интерференций, разработка методологии оценки неопределенности результатов измерений и анализа.

Анализ спектров и выбор аналитических линий. Важнейшим этапом разработки методики анализа стало экспериментальное выявление спектральных интерференций, выбор аналитических линий для определяемых элементов, выбор границ учета фона при интегрировании пика эмиссии. Для решения этих задач использовали одноэлементные стандартные растворы РЗЭ и некоторых элементов основы редкоземельных руд с близкими длинами волн. Для компенсации неспектральных помех все измерения проводили на солевом фоне, имитирующем раствор после разложения пробы сплавлением. Для предварительного анализа возможных наложений линий использовали базу данных, прилагаемую к спектрометру. Как показала практика, она содержит далеко не полную информацию по эмиссионным линиям РЗЭ и сопутствующим элементам. В связи с этим мы создали собственную базу данных в виде системы реляционно-связанных таблиц на платформе MS Access. В эту базу данных была загружена спектральная библиотека NIST [15], содержащая около 180 тыс. линий (в широком диапазоне длин волн). Оказалось, что эта библиотека неполная и информация по линиям некоторых элементов (включая РЗЭ) отсутствует, в то время как в сравнительно давно выпущенном справочнике МІТ [16] (даже в первом издании [17]) она имеется. В связи с этим провели работу по оцифровке этого справочника, вводе полученной информации в базу данных с последующей консолидацией данных всех источников. Заслуживает внимания полный атлас эмиссионных линий РЗЭ, подготовленный китайскими исследователями [18].

С использованием этой информации и результатов измерений спектров отдельных элементов выделили наиболее подходящие линии для определения основных и редкоземельных элементов (табл. 1). При изучении экспериментальных спектров обнаружены "виртуальные" спектральные линии, которые не присутствуют ни в одной из библиотек. Мы предположили, что они возникают из-за засветки детектора от интенсивных спектральных линий на соседних порядках рассеяния. Это нашло свое подтверждение при детальном изучении эшелограмм индивидуальных элементов.

Появление виртуальных линий обусловлено близким пространственным расположением порядков эшелограммы на детекторе используемого прибора. Интерференции от виртуальных линий также представлены в табл. 1 и их учитывали при разработке методики анализа. Интересно, что на эшелле-спектрометрах двух других производителей подобных приборов эффект появления вир-

¹ Очевидно, что при использовании сплавления не представляет проблемы и использование любой другой навески. Выбор указанной навески определяется качеством предварительной пробоподготовки и необходимостью минимизировать объемы используемых реактивов и получаемого раствора.

Учє	т фона, п	×	1	Мешающий			Учет фс	она, пм		Мешающий
	+		Состояние*	элемент (длина волны, нм)	Элемент	длина волны, нм	I	+	Состояние	элемент (длина волны, нм)
	5	~	Ι	Zr (285.197) Ta (285.236)	Ba	230.424	29	16	Π	1
	3	2	Ι	Ce (394.389) La (394.415) Nd (394.442) Pr (394.414)		233.527	15		Π	Fe (233.524) Nb (233.531)
	0	2		Nd (396.221) Nb (396.162) Ce (396.166) Sm (396.180)	La	384.902	1	26	Ξ	Ce (384.859) Dy (384.939) Sm (384.878) Tb (384.873) Zr (384.925) Ce (384.907) Ce (384.907) Ce (384.957) Nd (384.922) Pr (384.904)**
			I	1		398.852	1	49	II	Ce (398.944) Ce (398.852) Nb (398.816) Nd (398.881)
	6	3	Ι	1		408.672	20	1	Π	Ce (408.736) Pr (408.721) Th (408.652) Ce (408.677) Sm (408.608) Sr (408.608) Nd (408.671)
	4	8	Ι	I	Ce	418.660	40	Ι	II	Ti (418.612) Nd (418.603) Zr (418.669)
	1	2	-	Nb (214.903)		456.236	1	44	Π	Ti (456.263) Ba (456.243) Fe (456.235) La (456.235) Nb (456.243) Nd (456.253)

Таблица 1. Выбранные аналитические линии и перечень основных спектральных интерференций

176

ЗЫБИНСКИЙ и др.

Лина	Учет ф	она, пм	*	Мешающий		Длина	Учет фо	она, пм		Мешающий
Ι		+	Состояние"	элемент (длина волны, нм)	Элемент	волны, нм	I	+	Состояние	элемент (длина волны, нм)
0	0	62	П	Ce (315.881) Nd (315.922)	Pr	417.939	I	93	Π	Nd (417.959) Ce (417.929) Zr (417.981)
	37	33	=	Th (317.905) Y (317.942) Nb (317.923)	Nd	406.109	1	48	=	Gd (406.130) Nb (406.079) Ce (406.142) Ce (406.047) Ce (406.072) Pr (406.134) Sm (406.107) La (406.102)
	1	42	=	Ce (361.370) Gd (361.421) Th (361.401) Pr (361.370) Nd (361.398) Zr (361.399)		430.358	40	1	Ξ	Fe (430.317) Pr (430.361) Ce (430.380)
		19	II	Ce (336.156) Sm (336.143) Nb (336.142)	Sm	442.434	38	49	II	Ti (442.439) Pr (442.458) Ce (442.431) Nd (442.434)
		22	Ш	Er (337.271) Nb (337.256) Nd (337.310)	Eu	381.967	29	I	II	Nd (381.970) Ce (381.953) Sm (381.936)
	24	1	II	Eu (270.114) Mn (270.117) Nb (270.088)		412.97	1	48	Π	Ba (413.065) Nb (412.993) Nb (412.943) Ce (412.992) Nd (412.992) Sm (412.999)
	28	1	Π	Ce (311.028) Ti (311.067) Zr (311.088) Nb (311.080)	Gd	335.047	12	-	Π	Er (335.026) Ti (335.051) Ti (335.055) Ce (335.068) Nd (335.054)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

177

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 74 № 3

Таблица 1. Продолжение

2019

-	Мешающий	Состояние элемент (длина волны, нм)	II Zr (350.932) Ce (350.925) Sm (350.912)	II Mn (353.185) Mn (353.212) Ce (353.159) Er (353.126) Nd (353.171)	II Ti (345.638) Zr (345.591) Pr (345.597) Sm (345.611)	II Ti (349.910) Pr (349.906) Nd (349.901)	II Fe (346.235) Ce (346.223) La (346.232) Nd (346.218)	II Fe (328.935) Ti (328.961) Ce (328.928) Nb (328.928) V (328.939) Nd (328.952)	II Fe (369.401) Nd (369.479) Sm (369.399) Ti (369.444)
	она, пм	+	I	1	1	I	Ξ	I	I
	Учет фо	Ι	31	44	20	31	24	33	28
	Длина	волны, нм	350.917	353.17	345.6	349.91	346.22	328.937	369.419
	(Элемент	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	ę,	
-	Мешающий	элемент (длина волны, нм)	Fe (2 <i>5</i> 7.575)	Fe (260.542) Fe (260.566)	Th (293.310) Ce (293.353)	Ta (234.364)	Fe (216.586)	Ti (324.198) Ce (324.214) Nb (324.253) Zr (324.216) Th (324.228)	Dy (360.038) Nd (360.091) Th (360.103) Ce (360.058)
	;	Состояние*	II	=	=	П	=	=	=
	она, пм	+	20	22	33	30	I	41	1
ие	Учет ф	Ι	I	1	1	51	24	1	59
продолжен	Длина	волны, нм	257.61	260.569	293.305	234.349	216.596	324.228	360.073
I аолица 1.	ſ	Элемент	Mn	1	1	Fe	Sr	×	1

178

ЗЫБИНСКИЙ и др.

Мешающий	элемент (длина волны, нм)	Fe (261.487) Fe (261.491) Fe (261.498) Ta (261.546)	I	Ce (401.904) Tb (401.914) Sm (401.854) Nb (401.902)	I		
	Состояние	П	Ξ	Π	II		
она, пм	+	I	17	I	I		
Учет фо	I	32	15	56	22		
Лпина	душиа Волны, нм	261.542	240.063	401.913	230.606		
	Элемент	Lu	Ta	ЧТ	In		
Мешающий	элемент (длина волны, нм)	Ce (370.993) Pr (371.110) Ti (370.996) La (371.059) Nb (371.045) Sm (371.063) Nd (371.063)	Dy (339.196) Er (339.199) Th (339.203) Ce (339.159) Nd (339.195) Sm (339.184) Pr (339.210)	Sm (343.806) Ce (343.807) Nd (343.847) Y (343.795) Nb (343.892) Ti (343.797)	Fe (269.702)	Pr (316.373) Ce (316.335)	
	Состояние*	Ξ	Ш	Ш	Π	Π	
она, пм	+	54	I	I	22	42	
Учет фо	-	I	25	33	40	I	I — ион.
Лпина	BOJHЫ, HM	371.029	339.198	343.823	269.706	316.34	1e: I – arom, I
	Элемент	¥	Zr		Яb	1	* Состояни

179

** Жирным шрифтом выделены виртуальные спектральные линии.

Таблица 2. Комбинации элементов в растворах, используемых для градуировки и расчета коэффициентов взаимных влияний для компиляции матрицы интерференций

№ градуировочного раствора	Состав градуировочного раствора (концентрация, мг/л)
1	Ce (30), Lu (0.1)
2	Nb (50), Sr (10), Ta (0.5), Dy (0.5)
3	Si (50), Nd (10), Mg (5), Ho (0.1)
4	Ca (50), Al (30), Ti (20), Tb (0.2)
5	La (15), V (5), Er (0.5), Sc (0.2)
6	Fe (100), Y (3), Gd (2), Eu (0.5)
7	P (30), Ba (10), Pr (3), Yb (0.2)
8	Mn (50), Sm (2), Tm (0.2)
9	Zr (2)
10	Th (1)

туальных линий не обнаружен для указанных спектральных линий в табл. 1.

Экспериментально найдено, что детектирование тех или иных аналитических линий может определяться особенностями системы регистрации спектрометра и меняться от спектрометра к спектрометру. Надо иметь в виду, что на спектрометрах с эшелле-схемой регистрации могут существовать "слепые" участки эшелограммы, которые не регистрируются детектором, вследствие чего некоторые спектральные диапазоны могут быть недоступны на одном приборе и доступны на другом.

Эмиссионные спектры элементов содержат множество линий, поэтому вероятность их наложения в той или иной степени – это скорее правило, чем исключение. Например, спектральная линия Се 418.660 нм подвержена влиянию более чем 70 спектральных линий других РЗЭ [18] (не считая влияния от других элементов). Для выбора набора интерферирующих линий для реального образца необходимо опираться на предварительную информацию о его химическом составе и количествах элементов. Это обеспечит значительное снижение числа линий в актуальной базе данных линий за счет вывода из рассмотрения линий с незначительной интенсивностью (ниже определенного порога). Эту задачу можно было бы решить и теоретически, используя математическое моделирование эмиссионного спектра, зная интенсивности линий на единицу массы и концентрации всех элементов, вовлеченных во взаимные интерференции. Для этого необходимо опираться на базу данных линий и их интенсивностей для выбранных условий возбуждения эмиссионного спектра. При изменении условий возбуждения необходимо корректировать интенсивности линий на основании эмпирических или теоретических положений.

Для анализа промышленных образцов, к результатам которого предъявляются повышенные требования в отношении точности определения, разумнее использовать подход, основанный на проведении градуировок непосредственно перед измерением серии проб. Такие градуировки можно представить как последовательность результатов измерения серии растворов, моделирующих по химическому составу анализируемые пробы и не имеющих заметных взаимных интерференций. В этой связи для типичных ниобий-редкоземельных руд месторождения Томтор [19] подготовлена серия из десяти градуировочных растворов (табл. 2), включающих 31 элемент (РЗЭ и некоторые матричные элементы). Эту серию растворов можно использовать и для градуировки при анализе образцов. При выборе концентраций элементов пользовались предварительной информацией о составе образцов. опираясь на максимальные значения возможных концентраций элементов, вовлеченных во взаимные интерференции. Это обеспечивает представительные данные по спектральным влияниям. При анализе образцов, в которых содержание макроэлементов выходит за предельные значения, принятые здесь, необходимо использовать градуировочные растворы другого состава.

Для компенсации матричных эффектов растворы готовили на солевом фоне, в котором концентрация ионов натрия и бора составляла 914 и 179 мг/л соответственно, что соответствует составу флюса, используемому при разложении пробы сплавлением, а в качестве внутреннего стандарта применяли индий (линия 230.606 нм), содержание которого в растворе составляло 10 мг/л.

Определение коэффициентов взаимных влияний. Математическая коррекция результатов анализа основана на компиляции матрицы (массива) коэффициентов взаимных влияний. Эти коэффициенты устанавливаются экспериментально для используемого прибора путем измерения упомянутой выше серии растворов для градуировки (табл. 2). Коэффициент взаимного влияния для определяемого элемента на выбранной длине волны определяется следующим уравнением:

$$a_n = \frac{c_{\mathrm{m(int)}}}{c_{\mathrm{m(st)}} N_{\mathrm{(int)}}},\tag{1}$$

где $c_{m(int)}$ — вклад мешающего элемента на длине волны аналита, мг/л; $c_{m(st)}$ — концентрация мешающего элемента в градуировочном растворе, мг/л; $N_{(int)}$ — число используемых длин волн мешающего элемента.

По существу, коэффициент взаимного влияния определяет вклад мешающего элемента на длине определяемого элемента. Деление на число длин волн мешающего элемента при расчете коэффициентов взаимных влияний необходимо для учета содержания мешающего элемента по всем его спектральным линиям (это также подразумевает равный вес линий при учете интерференций).

Анализ полученных спектров каждого элемента при заданных условиях возбуждения в плазме и предполагаемого содержания в руде Томтор показал, что определяемые РЗЭ можно разделить на несколько групп:

• La, Ce, Eu, Y, Gd – практически не подвержены спектральным интерференциям, систематическая погрешность определения которых при игнорировании спектральных интерференций не превышает 5%;

• Lu, Yb, Ho, Sc – умеренное влияние интерференций, систематическая погрешность не более 15%;

• Dy, Er, Tm, Nd – элементы, не имеющие свободных от интерференции длин волн, но характеризующиеся систематической погрешностью при определении не более 25%;

• Pr, Sm, Tb — сильное мешающее влияние других элементов, при этом погрешность превышает десятки процентов, а в ряде случаев может достигать значений в сотни процентов.

Матрица интерференций. Для осуществления математической коррекции результаты измерений десяти градуировочных растворов обрабатывали, рассчитывали коэффициенты взаимных влияний по уравнению (1) и составляли матрицу этих коэффициентов. Расчет коэффициентов взаимных влияний и компиляцию матрицы проводили в программе MS Excel после импорта результатов обработки спектров в виде таблиц, содержащих интенсивности для каждой спектральной линии. Матрица интерференций – это квадратная матрица с единичной диагональю, в которой строки и столбцы представляют собой комплекс "элемент-длина волны". Коэффициенты взаимных влияний располагаются в узлах пересечения соответствующих строк и столбцов, перечисленных в табл. 1. В качестве примера ниже представлен фрагмент строки матрицы для Nd 430.358 (коэффициент с отрицательным знаком означает влияние на область измерения фона).

	 Nd	Fe	Ce	Ce	Pr	•••
	430.358	234.3494	18.660	456.236	417.939	
	 0	0	0	0	0	
Nd 430.358	 1	-0.0005	0.03	0.03	0.1	
	 0	0	0	0	0	

Из приведенных данных следует, что на спектральную линию Nd 430.358 в ниобий-редкоземельных рудах основное спектральное влияние оказывают Pr, Ce и Fe. Для того чтобы рассчитать коэффициенты влияний со стороны этих элементов, необходимо соотнести концентрацию влияющих элементов в градуировочных растворах (табл. 2), интенсивность от этих элементов на спектральной линии Nd 430.358 и число линий мешающих элементов (табл. 1) согласно уравнению (1).

При интегрировании эмиссионного пика весьма важно корректно выбрать область измерения фона, что в ряде случаев представляет собой непростую задачу. Там, где возможно, были выбраны две области учета фона, а где этого сделать не удалось — только одна. Для ориентировки эти данные приведены в (табл. 1). Области учета выбирали по принципу наименьших спектральных влияний. Если на выбранную точку фона какойто из элементов оказывает заметное влияние, то его влияние учитывали со знаком минус, что и объясняет наличие отрицательных коэффициентов в матрице.

Итоговая матрица для случая анализа ниобийредкоземельной руды имеет размер 50 × 50, в узле пересечения одной и той же спектральной линии помещается единица, а узел спектральных линий без влияния представлен нулем.

Математический учет интерференций при проведении анализа. Полученную матрицу и результаты измерения анализируемых растворов использовали для расчета в них концентраций РЗЭ и сопутствующих элементов методом наименьших квадратов. Расчет заключался в решении системы линейных уравнений, что формально можно представить в виде следующего выражения:

где

(2)

 $\hat{A} = \{A_{ij}\}; ij = 1,...,50;$ $\vec{B} = \{B_i\}$ – вектор правой части; $\vec{x} = \{x_i\}$ – вектор решения.

 $\hat{A}\vec{x}=\vec{B}$,

Вектором правой части системы линейных уравнений являются найденные по градуировочной характеристике содержания, которые в общем случае представляют собой сумму вкладов аналита и мешающих элементов. Вектором решения системы уравнений являются содержания аналитов.

Систему линейных уравнений сначала решали итерационным методом в среде MS Excel, что весьма неудобно и требует постоянного контроля. Позже подготовили отдельную программу Lin_System, которая обеспечивает решение системы линейных уравнений как точным методом (метод Жордана), так и итерационным. Для получения устойчивых решений программа использует алгоритм регуляризации. Программа запрашивает два текстовых файла: матрицу интерферен-



Рис. 1. Сравнение распределения РЗЭ в стандартных образцах разных руд.

ций и результаты измерений интенсивностей аналитических линий определяемых элементов. Результаты обработки также записываются в текстовый файл, который содержит искомые концентрации элементов, рассчитанные для каждой линии.

Оценка влияния неопределенности входных параметров на результаты анализа. Так как коэффициенты матрицы и вектор правой части уравнения получены экспериментально, т.е. с какой-то неопределенностью, возникает задача оценки влияния этих неопределенностей на получаемое решение. Для этого провели дополнительное исследование. Для оценки влияния неопределенности значений коэффициентов взаимных влияний использовали метод Монте-Карло для зашумления случайным образом в пределах 1 и 5% данных матрицы взаимных влияний. Показано, что решение практически для всех элементов устойчиво, за исключением случаев Nd и Sm (систематическое смещение +3%), Tb, Tm (систематическое смещение +5%) и Th (систематическое смещение +16%).

Что касается влияния погрешности измерений при анализе образцов (правая часть системы уравнений), мы предложили использовать следующий подход. Для одних и тех же стандартных образцов при измерениях в течение одного месяца оценили неопределенность результатов по всему ряду определяемых элементов, которая составила 1-5%. Полученные значения для каждого элемента использовали для расчета неопределенности результатов анализа по программе Lin_System. Показано, что для большинства элементов оцененная таким образом неопределенность результатов не превышает 1-2% за исключением Tm (4%) и Ta, Tb, Th, для которых неопределенность несколько выше (до 9%).

Проверка работоспособности разработанного метода учета интерференций. В табл. 3 представлены результаты анализа стандартного образца ред-

Томтор коземельной руды месторождения VIMS048RzO [20] в виде относительного отклонения среднего от аттестованных значений для случаев введения коррекции на интерференции по разработанному методу и без коррекции. Видно, что предложенный способ учета кардинальным образом улучшает правильность определения редкоземельных элементов. Так, отклонение полученных значений концентрации от данных сертификата не превышает 3-5%, за исключением Sc (9%), Sm (10%) и Tb (13%). Это обусловлено сильными спектральным влияниями, возможно, неучтенным влиянием со стороны неизученного компонента состава, а в случае тербия – близостью его содержания к пределу обнаружения.

Предложенный метод введения коррекций на интерференции имеет универсальный характер, что подтверждено результатами анализа австралийских стандартных образцов ниобий-редкоземельной руды фирмы "Ore Research and Exploration", характеризующихся заметно отличающимся макросоставом и распределением РЗЭ. В этих рудах по сравнению с Томторской рудой ниже содержание РЗЭ и отличное распределение легкой и тяжелой групп РЗЭ (рис. 1). Их особенностью является то, что они в значительной степени обогащены железом, титаном и рядом других элементов, которые оказывают сильное мешающее влияние на определение РЗЭ. В табл. 4 представлены результаты анализа международных стандартных образцов OREAS-REE-463 и OREAS-REE-465 [21].

Полученные результаты близки к аттестованным значениям, за исключением таких элементов, как тербий и лютеций, где расхождение достигает десятков процентов. Это можно объяснить тем, что концентрации указанных элементов близки к пределу обнаружения, а спектральные интерференции значительны.

Стоит отметить, что виртуальные линии, о которых упоминалось выше, также необходимо принимать во внимание при проведении коррек-

2], включая использование разработанного метода	
. Результаты анализа стандартного образца руды месторождения Томтор VIMS048RzO [2	а на спектральные интерференции и без использования коррекции ($n=5,P=0.95$)
Таблица 3.	коррекции

			VIMS048RzO					VIMS048RzO	
Элемент	Предел обнаружения, мас. %*	сертификат, мас %	отн. отк от сертиф	лонение риката, %	Элемент	Предел обнаружения, мас. %	сертификат, мас %	отн. отк. от сертиф	лонение риката, %
		MaC . /0	с коррекцией	без коррекции			Mac. 70	с коррекцией	без коррекции
AI	0.001	6.31	1.8	2.4	Pr	0.003	0.59	3.2	28.4
Ч	0.01	7.00	2.0	2.0	Nd	0.002	1.87	1.8	21.2
Sc	0.0001	0.026	9.4	12.1	Sm	0.002	0.23	10.3	55.1
Ti	0.001	3.61	1.9	2.0	Eu	0.0001	0.065	0.6	0.6
>	0.0005	0.46	4.1	14.9	Gd	0.0006	0.17	0.8	1.5
Mn	0.0002	0.53	4.5	4.5	Tb	0.001	0.022	13.1	63.3
Fe	0.01	9.58	0.6	0.6	Dy	0.0005	0.11	3.3	16.6
Sr	0.0004	3.50	1.9	2.0	Но	0.0005	0.019	2.3	12.4
Υ	0.0002	0.54	0.7	0.7	Er	0.0008	0.052	2.2	18.6
Zr	0.0004	0.13	9.2	15.4	Tm	0.001	0.0066	2.0	18.7
ŊŊ	0.001	4.86	0.6	0.6	Yb	0.0001	0.039	1.0	8.2
Ba	0.001	2.63	0.04	0.04	Lu	0.0001	0.0055	2.5	5.2
La	0.0003	3.11	0.2	0.3	Th	0.002	0.13	9.3	328
Ce	0.002	5.83	0.4	0.4					
* Предел обнару	/жения рассчитан	по 30-критерию							

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 74 № 3 2019

		OREAS-	REE-465	OREAS-	REE-463
Элемент	ПО*, мас. %	сертификат, мас. %	найдено, мас. %	сертификат, мас. %	найдено, мас. %
Mg	0.002	0.39	0.40 ± 0.01	1.02	1.00 ± 0.04
Al	0.001	6.60	6.4 ± 0.1	5.63	5.6 ± 0.2
Si	0.02	1.53	1.58 ± 0.08	12.85	12.7 ± 0.2
Р	0.01	3.8	3.6 ± 0.1	6.3	6.0 ± 0.1
Ca	0.01	0.90	0.91 ± 0.04	1.2	1.4 ± 0.1
Sc	0.0001	_	0.016 ± 0.001	0.0066	0.0064 ± 0.0003
Ti	0.001	6.3	5.9 ± 0.1	1.92	1.85 ± 0.04
V	0.0005	0.0534	0.058 ± 0.01	0.036	0.037 ± 0.003
Mn	0.0002	0.26	0.26 ± 0.01	0.12	0.13 ± 0.01
Fe	0.01	34.7	33 ± 1	34.5	34 ± 1
Sr	0.0004	0.52	0.51 ± 0.01	0.10	0.10 ± 0.01
Y	0.0002	0.052	0.051 ± 0.002	0.018	0.017 ± 0.001
Zr	0.0004	0.188	0.17 ± 0.01	0.0576	0.053 ± 0.007
Nb	0.001	0.47	0.46 ± 0.02	0.15	0.15 ± 0.02
Ba	0.001	0.44	0.44 ± 0.01	0.11	0.13 ± 0.04
La	0.0003	2.4	2.3 ± 0.1	0.50	0.48 ± 0.01
Ce	0.002	3.9	3.8 ± 0.1	0.66	0.64 ± 0.02
Pr	0.003	0.38	0.38 ± 0.01	0.10	0.10 ± 0.01
Nd	0.002	1.18	1.13 ± 0.03	0.37	0.36 ± 0.01
Sm	0.002	0.136	0.140 ± 0.005	0.0538	0.056 ± 0.002
Eu	0.0001	0.0286	0.0279 ± 0.0004	0.0115	0.0117 ± 0.0002
Gd	0.0006	0.0584	0.0602 ± 0.0003	0.0241	0.0235 ± 0.0004
Tb	0.001	0.0057	0.0068 ± 0.0005	0.002	0.0030 ± 0.0005
Dy	0.0005	0.0217	0.0218 ± 0.0002	0.007	0.0073 ± 0.0003
Но	0.0005	0.0028	0.0029 ± 0.0003	0.0009	0.0010 ± 0.0001
Er	0.0008	0.005	0.0055 ± 0.0006	0.0016	0.0009 ± 0.0005
Tm	0.001	0.000452	<ПО	0.000157	<ПО
Yb	0.0001	0.0019	0.0019 ± 0.0001	0.000703	0.0006 ± 0.0001
Lu	0.0001	0.00021	0.00033 ± 0.00003	0.00008	0.00013 ± 0.00005
Ta	0.001	0.0079	0.005 ± 0.001	0.0003	<ПО
Th	0.002	0.0866	0.10 ± 0.01	0.0292	0.032 ± 0.003

Таблица 4. Результаты анализа международных стандартных образцов редкоземельных руд OREAS-REE-465 и OREAS-REE-463 [21] (n = 5, P = 0.95)

* Предел обнаружения (ПО) рассчитан по 3σ-критерию.

ции на интерференции. Например, если не учесть влияние от виртуальной линии Ce 430.380 на Nd 430.358, то результат для стандартного образца Томтор будет завышен на 18%, в то время как при полном учете отклонение не превышает 2% при аттестованном содержании Nd 4.68 мас. %.

На основании проведенных исследований разработана и аттестована упрощенная отраслевая

методика [22] для серийного анализа редкоземельных руд.

* * *

Разработана оригинальная методика прямого определения всех редкоземельных элементов в рудах с использованием математического метода расчета поправки для устранения спектральных

интерференций. Разработан программный комплекс расчета результатов и оценки их неопределенности. Методику можно адаптировать для АЭС-ИСП-спектрометров любых марок. Показано, что в зависимости от конструкции детектора возможно появление виртуальных линий, которые также можно (и необходимо) учитывать при коррекции интерференций.

Программа "Lin_System" была подготовлена А.Г. Прудковским, которому авторы выражают искреннюю благодарность.

Разработка программного обеспечения для обработки результатов измерений выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-03-01079.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Савельева И.Л. Редкоземельная промышленность России: современное состояние, ресурсные условия развития // География и природные ресурсы. 2011. № 1. С. 122.
- Dutta T., Kim K.H., Uchimiya M., Kwon E.E., Jeon B.H., Deep A., Yun S.T. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining // Environ. Res. 2016. V. 150. P. 182
- Golloch A. Handbook of Rare Earth Elements: Analytics. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2017. P. 401
- 4. Горбатенко А.А., Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор) // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2014. № 4 (80). С. 7.
- Helmeczi E., Wang Y., Brindle I.D. A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry // Talanta. 2016. V. 160. P. 521.
- 6. Карандашев В.К., Зыбинский А.М., Колотов В.П., Кордюков С.В., Симаков В.А., Орлова Т.В. Анализ ниобий-редкоземельных руд методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 4. С. 278. (Karandashev V.K., Zybinsky A.M., Kolotov V.P., Kordyukov S.V., Simakov V.A., Orlova T.V. Analysis of niobium-rare-earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Analyt. Chem. 2018. V. 73. № 4. Р. 364.)
- 7. *Rucandio M.I.* Determination of lanthanides and yttrium in rare earth ores and concentrates by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 264. № 2. P. 333.
- Gasquez J.A., DeLima E., Olsina R.A., Martinez L.D., De la Guardia M. A fast method for apatite selective leaching from granitic rocks followed through rare earth elements and phosphorus determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Talanta. 2005. V. 67. № 4. P. 824.

- 9. Navarro M.S., Ulbrich H.H.G.J., Andrade S., Janasi V.A. Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks // J. Alloys Compd. 2002. V. 344. № 1–2. P. 40.
- 10. *Djingova R., Ivanova Yu.* Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation // Talanta. 2002. V. 57. № 5. P. 821.
- Pyrzynska K., Kubiak A., Wysocka I. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples // Talanta. 2016. V. 154. P. 15.
- 12. Boumans P.W.J.M., Vrakking J.J.A.M., Heijms A.H.M. Mutual spectral interferences of rare earth elements in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – II. Approach to the compilation and use of pseudo physically resolved spectral data // Spectrochim. Acta B. 1988. V. 43. № 9–11. P. 1365.
- 13. *Ito K., Masukawa F., Mao Q.L., Hirokawa T.* Inductively coupled plasma–atomic emission spectral fitting analysis of rare-earth elements in ion-adsorption type ores // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 362. № 2–3. P. 241.
- Fariñas Juan C., Rucandio Isabel, Pomares-Alfonso Mario S., Villanueva-Tagle Margarita E., Larrea María T. Determination of rare earth and concomitant elements in magnesium alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Talanta. 2016. V. 154. P. 53.
- 15. https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database (28.06.2018).
- Harrison G.R. MIT Wavelength Tables. Second Edition. V. 1. Cambridge, Massachusetts, London: England THE M.I.T. PRESS, 1969.
- 17. *Harrison G.R.* MIT Wavelength Tables. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1939.
- Huang B., Wang X., Yang P., Ying H., Gu S., Zhang Z., Zhuang Z., Sun Z., Li B. An Atlas of High Resolution Spectra of Rare Earth Elements for ICP-AES. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2000.
- 19. Быховский Л.З., Потанин С.Д. Геолого-промышленные типы редкометальных месторождений. Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая № 28. М.: ВИМС, 2009. С. 157.
- http://vims-geo.ru/struktura/struktura-fgbu-vims/analiticheskij-sertifikatsionny-j-ispy-tatel-ny-j-tsentr-asits/otdel-metrologii-standartizatsii-i-akkreditatsii-2/otraslevojreestr-standartny-h-obraztsov-sostava/ (28.06.2018).
- 21. http://www.ore.com.au/search.php?tag[]=16 (28.06.2018).
- 22. Зыбинский А.М., Симаков В.А., Кордюков С.В., Карандашев В.К. НСАМ 544-АЭС. Определение массовой доли ниобия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, иттрия, скандия, стронция, бария, фосфора, титана, ванадия, марганца и железа в редкометалльных и редкоземельных рудах атомно-эмисси-онным с индуктивно-связанной плазмой методом. М.: ВИМС, 2016.