

УДК 543.51, 543.42.062

DOI: 10.15372/ChUR2024602

EDN: BSRYYJ

## Редкоземельные элементы в бурых углях Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна

С. С. ШАЦКАЯ, И. А. ДЕРЕВЯГИНА, Н. Ф. ГЛАЗЫРИНА, А. В. ГАПОНЬКО

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск, Россия**E-mail: shatskaya@solid.nsc.ru*

(Поступила 22.05.2024; после доработки 27.06.2024; принята к печати 30.08.2024)

### Аннотация

Разработана эффективная методика подготовки проб и определения содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в бурых углях Азейского месторождения высокочувствительным методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. Относительные стандартные отклонения при определении РЗЭ полуколичественным и количественным методами не превышают 15 и 8 мас. % соответственно. Суммарное содержание редкоземельных элементов составляет  $0.92 \pm 0.07$  кг/т угля и подтверждено независимым методом спектродиффузионной фотометрии с арсеназом III.

**Ключевые слова:** Азейское месторождение, бурый уголь, редкоземельные элементы, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, спектродиффузионная фотометрия

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время различные угли ряда месторождений рассматриваются не только как топливно-энергетическое сырье, но и как источник редкоземельных элементов (РЗЭ) и благородных металлов [1–3]. Отходы переработки углей также могут содержать высокие концентрации РЗЭ [4, 5]. Знания о макро- и микроэлементном составе углей позволяет оценить их экономический потенциал, получить информацию о процессах формирования и накопления РЗЭ, а также разработать эффективные методики их определения и извлечения. Достоверное измерение содержания РЗЭ в углях способствует развитию комплексных наук о Земле [6–9].

Практическое значение РЗЭ трудно переоценить. Редкоземельные элементы активно используются во многих отраслях. Определяющую роль РЗЭ играют в производстве электродвигателей в автомобилестроении, компьютерных дисплеев,

оптоволоконных кабелей, а также в современной военной промышленности и энергосберегающих технологиях. Высокая востребованность РЗЭ на современном рынке обуславливает стратегическую значимость развития их производства [3, 10].

Для исследования были выбраны два образца бурых углей (Аз-1 и Аз-2) Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна (Восточная Сибирь, Россия,  $54^{\circ}28'0''$  с. ш.,  $100^{\circ}43'3''$  в. д.). Образцы предоставлены отделением геологии Томского политехнического университета. Известно, что бурые угли Азейского месторождения богаты органическими веществами, которые способствуют концентрированию в них РЗЭ [1, 11, 12]. Золы отвалов богаты примесями различных элементов и также представляют интерес для изучения [3].

Цель работы – разработка эффективной методики определения РЗЭ в бурых углях Азейского месторождения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы и оборудование

Для определения РЗЭ методом ИСП-МС использовали следующие реактивы:  $\text{HNO}_3$  (квалификация “ос. ч.”),  $\text{HF}$  (квалификация “х. ч.”). Разбавление растворов проводили деионизованной водой с удельным сопротивлением 18.2 МОм · см.

Для проверки ежедневных параметров прибора использовали калибровочный раствор (Tuning Solution) – 10 мкг/л Li, Y, Ce, Co, Tl в 2 % растворе  $\text{HNO}_3$  (Agilent). Количественное определение проводили с помощью многоэлементного калибровочного стандартного раствора Multi-Element Calibration Standard-1 (Agilent) на 17 элементов (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb) с концентрацией каждого элемента 10 мкг/мл в 5 % растворе  $\text{HNO}_3$ .

Для определения суммарного содержания РЗЭ методом спектрофотометрии использовали следующие реактивы:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (квалификация “ч. д. а.”, ГК “РУСХИМ”),  $\text{NaOH}$  (квалификация “ос. ч.”), 25 % водный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (квалификация “ос. ч.”), 70 % уксусная кислота (квалификация “х. ч.”), кислота аскорбиновая (квалификация “х. ч.”), арсенazo III (квалификация “ч. д. а.”).

Для приготовления стандартного раствора с концентрацией 0.02 г/л по церию в мерную колбу объемом 100 мл помещали 0.3104 г  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , добавляли 2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и доводили до метки дистиллированной водой. Затем в колбу на 50 мл отбирали 1 мл полученного раствора и разбавляли дистиллированной водой до метки. Для приготовления ацетатного буферного раствора (pH 3.5) в мерную колбу объемом 500 мл добавляли 50 мл  $\text{NaOH}$  (1 М), 30 мл уксусной кислоты (70 %) и доводили до метки дистиллированной водой.

Элементный анализ выполнен с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ISP-MS 7500a (Agilent Technologies, США). Деионизацию воды проводили с применением системы очистки Direct-Q3 UV (Merck, Германия). Образцы углей подвергались измельчению в шаровой планетарной мельнице-активаторе АГО-2 (Россия) при ускорении мелющих тел 20g с водяным охлаждением и соотношением масс шаров и угля, равным 150 : 15. Механохимическая обработка проводилась только в случае значений влажности угля в диапазоне 10–13 % и минимизации пыления угля (не более 10 %).

Разложение проб для элементного анализа проводили в микроволновой системе прободготовки со встроенными бесконтактными датчиками температуры и давления Speedwave Four (SW-4, Berghof, Германия) с вертикальной загрузкой автоклавов DAP-100, состоящих из цельного реакционного сосуда (фторопласт TFM), алюминиевого предохранительного диска, внутренней крышки из фторопласта и внешней резьбовой крышки.

Суммарное содержание РЗЭ определяли на фотоколориметре КФК-2МП (АО “ЗОМЗ”, Россия).

Для подготовки образцов к анализу использовали: весы аналитические электронные ADVENTURER AX324 (Китай) 1-го класса точности; сушильный шкаф ШС-80-01-СПУ (Россия); электропечь сопротивления камерную лабораторную, обеспечивающую поддержание температурного режима от 150 до 1100 °С; автоматические дозаторы (Eppendorf, объемом 0.1±0.003, 1.0±0.03, 5.00±0.05 мл); колбы мерные 2-го класса точности; пипетки 2-го класса точности (емкостью 5.00±0.03, 10.00±0.04, 15.00±0.05, 20.00±0.06 мл); полипропиленовые пробирки 15 мл с завинчивающимися крышками.

### Подготовка проб к масс-спектральному и спектрофотометрическому анализам

Подготовка проб для аналитических исследований осуществлялась по стандартной методике, включающей сушку при комнатной температуре (20 °С) и влажности воздуха 65 % до постоянной массы, т. е. до воздушно-сухого состояния, дробление, квартование и измельчение в агатовой ступке до 200 меш (74 мкм) с соблюдением всех необходимых мер, исключающих их загрязнение [13]. Угли и золы разлагали концентрированной  $\text{HNO}_3$  и смесью этой кислоты с  $\text{HF}$  в SW-4.

Навески образцов углей (Аз-1 и Аз-2) помещали в четыре реакционных сосуда (автоклавы), затем в два сосуда с разными углями добавляли 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , а в остальные – 5 мл ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ). В контроллере устанавливали программу разложения: ступенчатый нагрев в интервале 145–190 °С с охлаждением до 50 °С, давление – 4 МПа, время разложения – 50 мин. После полного остывания автоклавов пробы количественно переносили в полипропиленовые пробирки объемом 15 мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектрометрия  
с индуктивно связанной плазмой

**Полуколичественный анализ.** Для предварительной оценки содержания РЗЭ в растворах, полученных после разложения в SW-4, проводили обзорный анализ масс-спектров в полуколичественном режиме прибора (Semi Quant режим) с использованием настроечного калибровочного раствора (Tuning Solution – 10 мкг/л Li, Y, Ce, Co, Tl в 2 % растворе  $\text{HNO}_3$ ). В соответствии с эксплуатационными характеристиками прибора, если общий солевой фон в исследуемых растворах составляет порядка 1 г/л, то погрешность определения 70 элементов не превышает относительных 30 %. После предварительной оценки общего содержания солевого фона и РЗЭ раствор для анализа разбавлялся. В этом случае погрешность определения не превышает относительных 15 % при соблюдении всех оптимальных параметров настройки прибора. Предварительная оценка содержания РЗЭ была необходима для того, чтобы определить, во сколько раз нужно разбавлять пробу для проведения количественного анализа.

В табл. 1 представлены данные полуколичественного анализа по содержанию РЗЭ в растворах после разложения углей Аз-1 и Аз-2 концентрированной  $\text{HNO}_3$  и смеси  $\text{HNO}_3$  с HF (разбавление раствора после микроволнового разложения в 6 раз).

При малом разбавлении проб наблюдались завышенные результаты анализа суммарного содержания РЗЭ вследствие влияния основы пробы, так называемого матричного эффекта и концентраций самих элементов, которые превышали допустимые значения с минимальными стандартными отклонениями для полуколичественного анализа. Оптимальными являются концентрации РЗЭ от 1 до 10 мкг/л, в противном случае результаты могут быть завышены.

Для полуколичественного анализа проб с коэффициентами разбавления в 51 и в 101 раз в пробирки автосамплера отбирали по 0.05 мл и 0.10 мл подготовленных проб и прибавляли 5 мл 2 %  $\text{HNO}_3$ . Для получения коэффициента разбавления 201 в пробирки автосамплера отбирали по 0.025 мл растворов проб и прибавляли 5 мл 5 %  $\text{HNO}_3$ . Предварительные опыты полуколичественного анализа образцов углей Аз-1 и Аз-2 показали, что состав этих углей практиче-

ТАБЛИЦА 1

Результаты полуколичественного анализа образцов углей Аз-1 и Аз-2 методом ИСП-МС при разных условиях разложения

РЗЭ	Содержание, г/т			
	Разложение в $\text{HNO}_3$		Разложение в ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ )	
	Аз-1	Аз-2	Аз-1	Аз-2
$^{45}\text{Sc}$	4.7	4.7	4.7	9.1
$^{89}\text{Y}$	790.0	650.0	730.0	890.0
$^{139}\text{La}$	580.0	630.0	590.0	640.0
$^{140}\text{Ce}$	1500.0	1500.0	1700.0	2000.0
$^{141}\text{Pr}$	29.0	28.0	250.0	270.0
$^{146}\text{Nd}$	110.0	120.0	130.0	170.0
$^{147}\text{Sm}$	22.0	20.0	24.0	30.0
$^{153}\text{Eu}$	4.9	5.0	5.8	7.2
$^{157}\text{Gd}$	20.0	21.0	23.0	28.0
$^{159}\text{Tb}$	3.2	3.1	3.5	43.0
$^{163}\text{Dy}$	17.0	17.0	18.0	22.0
$^{165}\text{Ho}$	3.2	3.2	3.7	4.5
$^{166}\text{Er}$	8.4	8.5	9.5	11.0
$^{169}\text{Tm}$	1.0	1.0	1.2	1.5
$^{172}\text{Yb}$	5.8	5.9	6.8	7.8
$^{175}\text{Lu}$	0.79	0.82	0.88	1.1
$\Sigma$	3099.99	3018.22	3501.08	4135.2

*Примечание.* 1. Шестикратное разбавление раствора после микроволнового разложения. 2. Здесь и в табл. 2–5: ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; РЗЭ – редкоземельные элементы.

ски одинаков, поэтому дальнейшие эксперименты проводились с образцом Аз-2.

В табл. 2 приведены данные полуколичественного анализа по определению концентраций РЗЭ в угле Аз-2 в зависимости от кратности разбавления проб и способа разложения угля. Для полного растворения силикатной части необходимо присутствие плавиковой кислоты при микроволновом вскрытии, что согласуется с многочисленными данными по изучению бурых углей различных месторождений [14]. Перед нами стояла задача разработать эффективную методику анализа бурых углей, требующую минимальных временных затрат и дорогостоящих стандартных образцов.

**Количественный анализ.** Многоэлементный стандартный раствор (Multi-Element Calibration Standard-1) на 17 элементов (см. Экспериментальную часть) с концентрацией каждого элемента 10 мкг/мл разбавляли в 100 раз 5 % раствором  $\text{HNO}_3$ . Для приготовления калибровочных растворов в пробирки автосамплера отбирали от 0.1 до 0.5 мл с шагом 0.1 мл многоэлементного

ТАБЛИЦА 2

Результаты полуколичественного анализа РЗЭ в угле Аз-2 Азейского месторождения методом ИСП-МС при разных условиях разложения и разбавления

Элемент	Содержание элемента, г/т			
	Разложение в HNO <sub>3</sub>		Разложение в (HNO <sub>3</sub> + HF)	
	Разбавление в 51 раз	Разбавление в 101 раз	Разбавление в 51 раз	Разбавление в 101 раз
<sup>45</sup> Sc	8.7	7.6	7.8	8.9
<sup>89</sup> Y	150.0	150.0	130.0	140.0
<sup>139</sup> La	86.0	93.0	81.0	89.0
<sup>140</sup> Ce	390.0	380.0	430.0	400.0
<sup>141</sup> Pr	53.0	48.0	64.0	66.0
<sup>146</sup> Nd	220.0	190.0	250.0	240.0
<sup>147</sup> Sm	39.0	31.0	50.0	47.0
<sup>153</sup> Eu	9.1	8.8	11.0	10.0
<sup>157</sup> Gd	38.0	35.0	42.0	45.0
<sup>159</sup> Tb	5.9	5.2	6.4	6.4
<sup>163</sup> Dy	34.0	28.0	39.0	37.0
<sup>165</sup> Ho	6.2	5.0	7.1	6.8
<sup>166</sup> Er	17.0	15.0	17.0	15.0
<sup>169</sup> Tm	2.2	1.7	2.2	2.4
<sup>172</sup> Yb	11	10.0	13.0	13.0
<sup>175</sup> Lu	1.5	1.3	1.7	1.7
Σ	1071.6	1009.6	1152.2	1128.2
Среднее содержание	1040.6±31		1140.0±12	

раствора (0.1 мкг/мл), прибавляли 5 мл 5 % HNO<sub>3</sub>. В результате получили 5 калибровочных растворов с концентрациями элементов 1.94, 3.81, 5.60, 7.33 и 9.00 мкг/л.

Затем в пробирки автосамплера отбирали 0.050 и 0.025 мл проб, разложенных с использованием азотной кислоты, прибавляли 5 мл 5 % HNO<sub>3</sub> и проводили количественный анализ по построенной внешней градуировке.

Сравнительные результаты количественного и полуколичественного анализов сведены в табл. 3.

Для подтверждения достоверности полученных результатов был применен метод добавок для некоторых реперных элементов, содержание которых в углях достаточно для использования этого метода. В исследуемые растворы добавляли такое же количество стандарта, что и для построения калибровочного графика. В табл. 4 представлены результаты определения РЗЭ методом добавок в том же механически активированном угле Аз-2. Метод добавок подтвердил отсутствие влияния основы пробы на результаты количественного анализа при выборе кратности разбавления в 201 раз, оптимальных навесок и условий их автоклавного разложения.

#### Определение суммы редкоземельных элементов в угле Азейского месторождения методом спектрофотометрии с арсеназо III

Чтобы подтвердить результаты метода ИСП-МС независимым методом спектрофотометрии требовалось сконцентрировать РЗЭ в исследуемых образцах. Для этого образцы углей Аз-1 и Аз-2 взвешивали в платиновых чашках, отбирали в каждую чашку по 10 г навески, равномерно распределяя ее по дну чашки. Помещали чашки в муфельную печь и нагревали образцы в интервале 300–800 °С, повышая температуру на 100 °С через 1 ч. Затем выдерживали их при максимальной температуре (красном калении) в течение еще 2 ч до полного удаления летучих веществ [15]. Результаты определений для проб углей Аз-1 и Аз-2: зольность – 11.2 и 12.1 %, влажность – 17.2 и 3.93 %, содержание органических веществ – 71.6 и 84.0 % соответственно.

Для определения суммы РЗЭ методом спектрофотометрии с арсеназо III [16–20] навески прокаленных углей Аз-1 и Аз-2 массами 0.05 и

ТАБЛИЦА 3

Результаты количественного и полуколичественного ИСП-МС анализа РЗЭ в механически активированном угле АЗ-2 Азейского месторождения ( $n = 4$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Содержание РЗЭ (полуколичественный анализ), г/т	$S_r$ , %	Содержание РЗЭ (количественный анализ), г/т	$S_r$ , %
<sup>45</sup> Sc	5.7±0.7	12.6	5.9±0.44	7.5
<sup>89</sup> Y	140.0±15	11.6	140.0±11	7.7
<sup>139</sup> La	96.0±13	13.5	100.0±39	3.9
<sup>140</sup> Ce	360.0±30	8.5	360.0±27	7.6
<sup>141</sup> Pr	46.0±6	13.9	49.0±4	6.8
<sup>146</sup> Nd	210.0±16	7.7	210.0±13	6.2
<sup>147</sup> Sm	30.0±3	8.3	31.0±2	4.8
<sup>153</sup> Eu	2.3±0.2	11.5	2.5±0.1	5.2
<sup>157</sup> Gd	32.0±4	13.9	38.0±3	6.6
<sup>159</sup> Tb	3.4±0.3	8.1	3.7±0.2	4.5
<sup>163</sup> Dy	27.0±3	10.4	33.0±2	5.0
<sup>165</sup> Ho	2.5±0.3	14.9	2.8±0.2	5.9
<sup>166</sup> Er	<ПО	–	<ПО	–
<sup>169</sup> Tm	<ПО	–	<ПО	–
<sup>172</sup> Yb	<ПО	–	7.9±0.2	2.5
<sup>175</sup> Lu	<ПО	–	<ПО	–
ΣРЗЭ	0.95±0.05 кг/т угля		0.96±0.04 кг/т угля	

Примечания. 1. Здесь и табл. 4:  $S_r$  – относительное стандартное отклонение,  $n$  – число измерений,  $P$  – доверительная вероятность. 2. ПО – предел обнаружения; прочерк – параметр невозможно определить, поскольку содержание элемента ниже ПО.

ТАБЛИЦА 4

Результаты количественного определения РЗЭ в механически активированном угле Аз-2 методом добавок в растворах ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено без добавки, мкг/л	Найдено с добавкой, мкг/л	Найдено в добавке, мкг/л	$S_r$ , %
<sup>145</sup> Sc	1.94	0.098±0.006	2.04±0.08	1.94±0.06	1.0
<sup>139</sup> La	1.94	1.78±0.17	3.72±0.16	1.94±0.09	0.5
<sup>146</sup> Nd	1.94	3.23±0.14	5.22±0.09	1.99±0.15	2.6
<sup>89</sup> Y	3.81	2.24±0.19	6.08±0.11	3.84±0.10	0.8
<sup>139</sup> La	3.81	1.8±0.2	5.9±0.2	4.1±0.3	7.3
<sup>165</sup> Ho	3.81	0.046±0.004	3.87±0.11	3.82±0.09	0.6
<sup>172</sup> Yb	3.81	0.130±0.003	4.04±0.12	3.91±0.15	2.6
<sup>157</sup> Gd	7.33	0.60±0.07	8.2±0.2	7.6±0.3	5.1
<sup>159</sup> Tb	7.33	0.062±0.003	7.37±0.11	7.31±0.05	0.7
<sup>172</sup> Yb	7.33	0.130±0.020	7.42±0.06	7.29±0.07	0.5
<sup>147</sup> Sm	9.09	0.053±0.007	9.26±0.05	9.20±0.09	1.2
<sup>163</sup> Dy	9.09	0.51±0.04	9.42±0.07	8.91±0.11	2.0
<sup>153</sup> Eu	9.09	0.35±0.05	9.22±0.10	8.87±0.13	2.4

0.10 г соответственно переводили в раствор методом разложения в микроволновой печи, описанным выше, в среде концентрированной  $\text{HNO}_3$  с добавлением HF. Полученные растворы светло-желтого цвета количественно переносили в по-

липропиленовые пробирки объемом 15 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Для построения калибровочных графиков приготавливали растворы: нитрата церия, содержащего 0.02 г/л церия, 0.05 % раствор арсената III и

ТАБЛИЦА 5

Сравнительные результаты определения РЗЭ спектрофотометрическим методом и методом ИСП-МС

Содержание РЗЭ, кг/т угля	Метод определения		
	Спектрофотометрия	ИСП-МС (количественный)	ИСП-МС (полуколичественный)
Среднее суммарное	0.89±0.07 (7.4±0.5)*	0.96±0.04	0.95±0.05

\* Содержание РЗЭ в золе, кг/т.

ацетатный буферный раствор (рН 3.5). Затем в мерные колбы объемом 50 мл отбирали последовательно от 1 до 5 мл с шагом 1 мл раствора нитрата церия, добавляли 0.5 г аскорбиновой кислоты, 20 мл ацетатного буферного раствора, 3 мл раствора арсеназо III, доводили объем до метки водой и выполняли анализ методом спектрофотометрии в кювете толщиной 1 см на длине волны максимума поглощения ( $\lambda = 670$  нм). Калибровочный график строили в зависимости интенсивности аналитического сигнала (оптической плотности) от концентрации церия в растворе. После этого проводили линейную аппроксимацию с помощью метода наименьших квадратов и рассчитывали средний коэффициент экстинкции.

Для определения суммы РЗЭ в золах Азейского месторождения (Аз-2) в колбу на 50 мл отбирали по 0.5 мл растворов золы Аз-2, полученных путем прокаливания угля в муфельной печи и разложения в микроволновой печи с 5 мл  $\text{HNO}_3$  и 0.05 мл  $\text{HF}$ , добавляли 0.5 г аскорбиновой кислоты, водный раствор гидроксида аммония до рН 3–4 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), 20 мл ацетатного буферного раствора (рН 3.5) и 3 мл раствора арсеназо III. Полученный раствор доводили до метки водой и проводили измерения оптической плотности относительно холостого раствора. Суммарное содержание РЗЭ составило  $7.4 \pm 0.5$  кг/т золы и, соответственно,  $0.89 \pm 0.07$  кг/т угля.

Сравнительные результаты определения РЗЭ спектрофотометрическим методом и методом ИСП-МС приведены в табл. 5.

#### Методика определения РЗЭ в бурых углях Азейского месторождения

Навески угля массой 0.05 г, предварительно подвергнутых механохимической обработке в мельнице АГО-2, загружали в реакционные сосуды микроволновой печи и добавляли 5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ .

После разложения прозрачные пробы количественно переносили в полипропиленовые пробирки на 15 мл, доводили до метки деионизо-

ванной водой и перемешивали. В пробирки автосамплера отбирали по 0.025 мл раствора проб, прибавляли к ним по 5 мл 5 %  $\text{HNO}_3$ . Проводили измерения полуколичественным методом ИСП-МС с использованием калибровочного раствора из 5 элементов: Li, Co, Y, Ce, Tl с концентрацией 10 мкг/л.

Для проведения количественного анализа готовили раствор многоэлементного калибровочного стандарта с концентрацией 0.1 мкг/мл по каждому из 17 элементов. Для построения калибровочных графиков в пробирки автосамплера отбирали от 0.1 до 0.5 мл с шагом 0.1 мл калибровочного раствора, прибавляли 5 мл 5 %  $\text{HNO}_3$ . Аналогично готовили холостой раствор с добавлением 5 мл 5 %  $\text{HNO}_3$ .

Затем в пробирки автосамплера отбирали по 0.025 мл проб, разложенных с использованием азотной кислоты, прибавляли по 5 мл 5 %  $\text{HNO}_3$  и проводили количественный анализ по построенной внешней калибровке.

Относительное стандартное отклонение при определении РЗЭ полуколичественным методом в данном случае составляло не более 15 мас. %. Для определения РЗЭ с более низкими значениями относительного стандартного отклонения предпочтительнее определять содержание РЗЭ количественным методом по внешней калибровке. Такой метод анализа является более продолжительным, но при этом дает результаты с большей точностью.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы по изучению возможностей квадрупольного спектрометра Agilent 7500a для определения РЗЭ в бурых углях с различным соотношением силикатной и органической частей разработана методика, требующая минимальных временных затрат, реактивов и дорогостоящих стандартных образцов углей. Наиболее полное извлечение РЗЭ из бурых углей возможно с разрушением силикатной части в присутствии  $\text{HF}$  в микроволновой печи. Однако, если бурый уголь подвергнуть механохимичес-

кой обработке в мельнице АГО-2, то для анализа будет достаточно представительной навески от 0.1 до 0.05 г. Это удобно для автоклавного разложения с применением только азотной кислоты и определения РЗЭ в полуколичественном режиме прибора [21–23].

Путем механической обработки углей и удаления из них органической части прокаливанием удалось сконцентрировать РЗЭ восьмикратно, что обеспечило определение РЗЭ с высокой точностью. Для подтверждения достоверности результатов, полученных методом ИСП-МС, определено содержание суммы РЗЭ в угле Азейского месторождения спектрофотометрическим методом с арсеназо III. Среднее суммарное содержание РЗЭ, определенное всеми описанными методами составляет  $0.92 \pm 0.07$  кг/т угля. Кларк РЗЭ для углей равен 69 г/т. В углях месторождений разных стран среднее содержание РЗЭ различается, для Китая и США эти значения составляют 140 и 66 г/т соответственно. Существуют угольные месторождения с высокими (500–1000 г/т) и максимальными (до 1500–2000 г/т) значениями среднего содержания РЗЭ, преимущественно это месторождения Приморья и Кузбасса [24].

Авторы благодарят проф. Арбузова С. И. (Томский политехнический университет) за предоставленные образцы для анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арбузов С. И., Ершов В. В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. Томск: Д-Принт, 2007. 468 с.
- Леонов С. Б., Федотов К. В., Сенченко А. Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отвалов тепловых электростанций // Горный журнал. 1998. № 5. С. 67–68.
- Eterigho-Ikelegbe O., Harrar H., Bada S. Rare earth elements from coal and coal discard – a review // Miner. Eng. 2021. Vol. 173. Art. 107187.
- Rozelle P. L., Khadilkar A. B., Pulati N., Soundarrajan N., Klima M. S., Mosser M. M., Miller C. E., Pisupati S. V. A study on removal of rare earth elements from U.S. coal byproducts by ion exchange // Metall. Mater. Trans. E. 2016. Vol. 3. P. 6–17.
- Pat. RU 2293134 C1, 2007.
- Yamamoto K., Yamashita F., Adachi M. Precise determination of REE for sedimentary reference rocks issued by the Geological Survey of Japan // Geochem. J. 2005. Vol. 39. P. 289–297.
- Lichte F. E., Meier A. L., Crock J. G. Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1987. Vol. 59, No. 8. P. 1150–1157.
- Zielinski R. A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite – a study of tonstein // Sedimentology. 1985. Vol. 32, No. 4. P. 567–579.
- Таразанов И. Г. Итоги работы угольной промышленности России за январь–март 2017 года // Уголь. 2017. № 6 (1095). С. 32–47.
- Арбузов С. И., Финкельман Р. Б., Ильенок С. С., Маслов С. Г., Межибор А. М., Блохин М. Г. Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (обзор) // Химия твердого топлива. 2019. № 1. С. 3–25.
- Арбузов С. И., Чекрыжов И. Ю., Сунь Ю., Жао Ц., Машенькин В. С., Ильенок С. С., Иванов В. В., Блохин М. Г., Зарубина Н. В. Редкоземельные элементы (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (Сибирь, российский Дальний Восток, Северный Китай, Монголия, Казахстан) // Геосферные исслед. 2017. № 4. С. 6–27.
- Ильенок С. С. Геохимия элементов-примесей в углях Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2017. 207 с.
- Ткачев Ю. А., Шеин А. А. Обработка проб полезных ископаемых. М.: Недра, 1987. 190 с.
- Химический анализ в геологии и геохимии / науч. ред. Г. Н. Аношин. Новосибирск: Гео, 2016. 622 с.
- ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М.: Стандартинформ, 2006. 5 с.
- Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 431 с.
- Иванов В. М., Ермакова Н. В. Оптические и цветометрические характеристики комплексов редкоземельных элементов с арсеназо III // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 6. С. 586–590.
- Savvin S. B., Petrova T. V., Romanov P. N. Arsenazo III and its analogues – VII: Colour reactions of the rare earth elements with a new reagent – carboxynitrazo // Talanta. 1972. Vol. 19, No. 11. P. 1437–1441.
- Hogendoorn C., Roszczenko-Jasińska P., Martinez-Gomez N. C., Graaff J. de, Grassl P., Pol A., Op den Camp H. J. M., Daumann L. J. Facile arsenazo III-based assay for monitoring rare earth element depletion from cultivation media for methanotrophic and methylotrophic bacteria // Appl. Environ. Microbiol. 2018. Vol. 84, No. 8. Art. e02887-17.
- Луцкий Д. С., Олейник А. О. Применение реагентов группы арсеназо при фотометрическом определении содержания редкоземельных элементов в водно-солевых системах // Соврем. инновации. 2016. № 4 (6). С. 8–12.
- Skripkina T., Ulihin A., Bychkov A., Mamylov S., Podgorbunskikh E., Lomovskiy I., Lomovsky O. Unbound water in mechanochemical reactions of brown coal // RSC Adv. 2020. Vol. 10, No. 36. P. 21108–21114.
- Lomovskiy I., Bychkov A., Lomovsky O., Skripkina T. Mechanochemical and size reduction machines for bio-refining // Molecules. 2020. Vol. 25, No. 22. Art. 5345.
- Yudina L. I., Skripkina T. S., Shatskaya S. S. Mechanical activation as a stage of coal sample preparation in the analysis of rare earth elements content by inductively coupled plasma mass spectrometry // Curr. Anal. Chem. 2024. Vol. 20, No. 1. P. 52–63.
- Радомская В. И., Шумилова Л. П., Носкова Л. П., Сорокин А. П., Павлова Л. М., Дугин С. В., Соктоев Б. Р., Поселожная А. В., Иванов В. В. Формы нахождения редкоземельных элементов в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье, Дальний Восток) // Химия твердого топлива. 2023. № 1. С. 32–46.