Известия АН Армянской ССР. Науки о Земле. 1—2. 136—144. 1968

Г. М. МКРТЧЯН, Л. Б. САРУХАНЯН

ПРЯМОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АПАТИТЕ

Изучение элементов группы редких земель (цериевой подгруппы — Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и иттриевой подгруппы — Y, Yb, Tb, Ho, Dy, Er, Tu, Lu) и Th может оказать существенную помощь в разрешении ряда вопросов петрогенезиса, условий рудообразования и связи оруденения с магматическими комплексами. Эти задачи требуют раздельного количественного определения редкоземельных элементов.

Элементы группы редких земель отличаются большой близостью химических свойств, что затрудняет их разделение. В настоящее время химический метод применяется только при выделении суммы окислов редкоземельных элементов и при разделении всей суммы на цериевую и иттриевую подгруппы.

Большое применение при определении индивидуальных редкоземельных элементов получил рентгеноспектральный метод, однако низкая чувствительность метода, необходимость большой навески анализируемой пробы, сложность аппаратуры и продолжительность анализа ограничивают возможности применения этого метода.

Универсальным методом раздельного определения редкоземельных элементов является оптический эмиссионный спектральный анализ, развитию которого долгое время препятствовали сложность (многолинейчатость) спектров редкоземельных элементов и наложение на них линий ряда других элементов, присутствующих в минералах и породах. В настоящее время при наличии спектрографов с большой дисперсией использование оптического эмиссионного спектра редкоземельных элементов находит все более широкое применение для их количественного определения.

Методика определения по выделенной сумме их окислов из минералов и пород разработана в трудах многих исследователей [1, 2, 3, 4].

Качественное и полуколичественное определение редкоземельных элементов непосредственно в горных породах и минералах рассматривается в работах С. К. Калинина, Э. Е. Файна, И. Г. Гринмана, Г. Б. Жилинского и В. М. Перевертуна [5, 6], а количественное определение — А. К. Русанова, В. М. Алексеевой, Н. В. Ильясовой и В. Г. Хитрова [4].

В нашей работе мы основывались на методе А. К. Русанова и др. [4], предназначенного для прямого определения сотых-тысячных долей процента редкоземельных элементов и тория в различных горных породах. Нивелирование валового состава обеспечивается сме-

шением проб и эталонов с буферной смесью (1:3), состоящей из 85% угольного порошка и 15% углекислого бария. Повышению воспроизводимости и правильности анализа способствует также введение внутреннего стандарта (иттербия, лютеция и бария) и работа по методу трех эталонов. Стандартная ошибка определения составляет 10% при использовании лютеция и иттербия и 15% при использовании бария в качестве внутреннего стандарта.

Специфика анализируемого нами минерала (апатита) позволила в ходе работ произвести в вышеупомянутой методике некоторые уточнения, несколько повысив этим чувствительность и экспрессность анализа без снижения точности.

Получение и фотографирование спектра осуществлялось с помощью дифракционного спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм. Возможность работы с указанной решеткой обеспечивается сравнительной чистотой спектра, обусловленной валовым составом анализируемого апатита и невысоким содержанием суммы окислов редких земель по сравнению с редкоземельными минералами (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав некоторых анализируемых апатитов

Компоненты	№№ проб апатита					
	144	274	455	447	770	419
SiO_2	0,15	0,99	1,26	0,54	1,92	1,10
Al_2O_3	0,37	0,20	0,39	0,44	—	н. о.
Fe_2O_3	1,20	0,35	0,15	0,50	0,01	н. о.
FeO	0,20	0,36	0,54	0,45	н. о.	н. о.
TiO_2	сл.	н. о.	н. о.	сл.	сл.	н. о.
CaO	49,70	52,50	50,78	50,90	52,29	51,05
P_2O_5	42,11	38,56	39,39	38,14	40,13	42,48
MnO	0,01	0,05	сл.	сл.	0,02	сл.
MgO	сл.	0,12	н. о.	н. о.	0,16	н. о.
S	0,17	0,20	0,30	0,30	н. о.	0,08
Cl	1,17	1,63	1,42	1,24	0,72	0,36
F	1,20	0,64	1,50	2,70	0,95	2,20
ΣTR	2,33	1,61	2,54	3,11	1,15	1,35
Na_2O	0,45	0,57	0,38	0,38	н. о.	0,30
K_2O	сл.	сл.	н. о.	н. о.	н. о.	0,01
H_2O	0,04	0,24	н. о.	0,10	н. о.	н. о.
п.п.п.	0,22	1,34	0,40	0,24	0,74	0,74
SrO					0,56	н. о.

Аналитик ИГН АН АрмССР М. М. Яниджян, В. А. Бабаян

Спектр фотографировался в двух областях: в области 2500—4500 Å для элементов Ce, La, Y, Yb, Eu, Er, Tu, Lu, Dy, Gd, Nd, Th; в области 3500—4500 Å для элементов Nd, Sm, Pr. Спектр последней области фотографировался через трехступенчатый ослабитель, чем достигалось отделения линии празеодима (4222.98 Å)

единственно свободной от наложения линий других редкоземельных элементов, в 50% ступени от диффузной линии кальция — 4226.73 Å и одновременно обеспечивалась высокая чувствительность определения Sm и Nd в 100% ступени.

Таблица 2

Содержание кальция и фосфора в апатите, синтезированном соединении и искусственной основе

Элемент	Содержание в %		
	апатит	синтезированное соединение	искусственная смесь (основа)
Ca	39,0	17,25	40,0
P	18,0	30,2	16,0

В качестве основы для приготовления эталонов химическим путем было получено соединение, имитирующее валовой состав апатита и свободное от редкоземельных элементов*. Синтезированное соединение, являющееся результатом реакции между равными частями гидрата хлорида кальция ($CaCl_2 . 6H_2O$) и ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), выпадает в осадок в виде густой белой массы. Осадок после фильтрования прокаливается в муфеле при температуре 1000°С для удаления воды и возможного проявления гигроскопичности в дальнейшем. Расчеты формулы по химанализу** синтезированного вещества (табл. 2) дали соединение типа $Ca[H_2PO_4]_2$, где содержание кальция ниже, а фосфора выше, чем в апатите. Приближение валового состава синтезированного соединения к составу апатита достигалось добавлением к нему окиси кальция (CaO). Требуемая для этого пропорция определялась из формулы:

$$C = \frac{C_1 m_1 + C_2 m_2}{m_1 + m_2},$$

где C — концентрация кальция в апатите; C_1 и C_2 — содержание кальция в синтезированном соединении и окиси кальция; m_1 и m_2 — соответствующие навески. Полученная искусственная смесь (к одной части синтезированного соединения добавлялось 0.7 частей CaO) полностью имитирует валовой состав апатита (табл. 2).

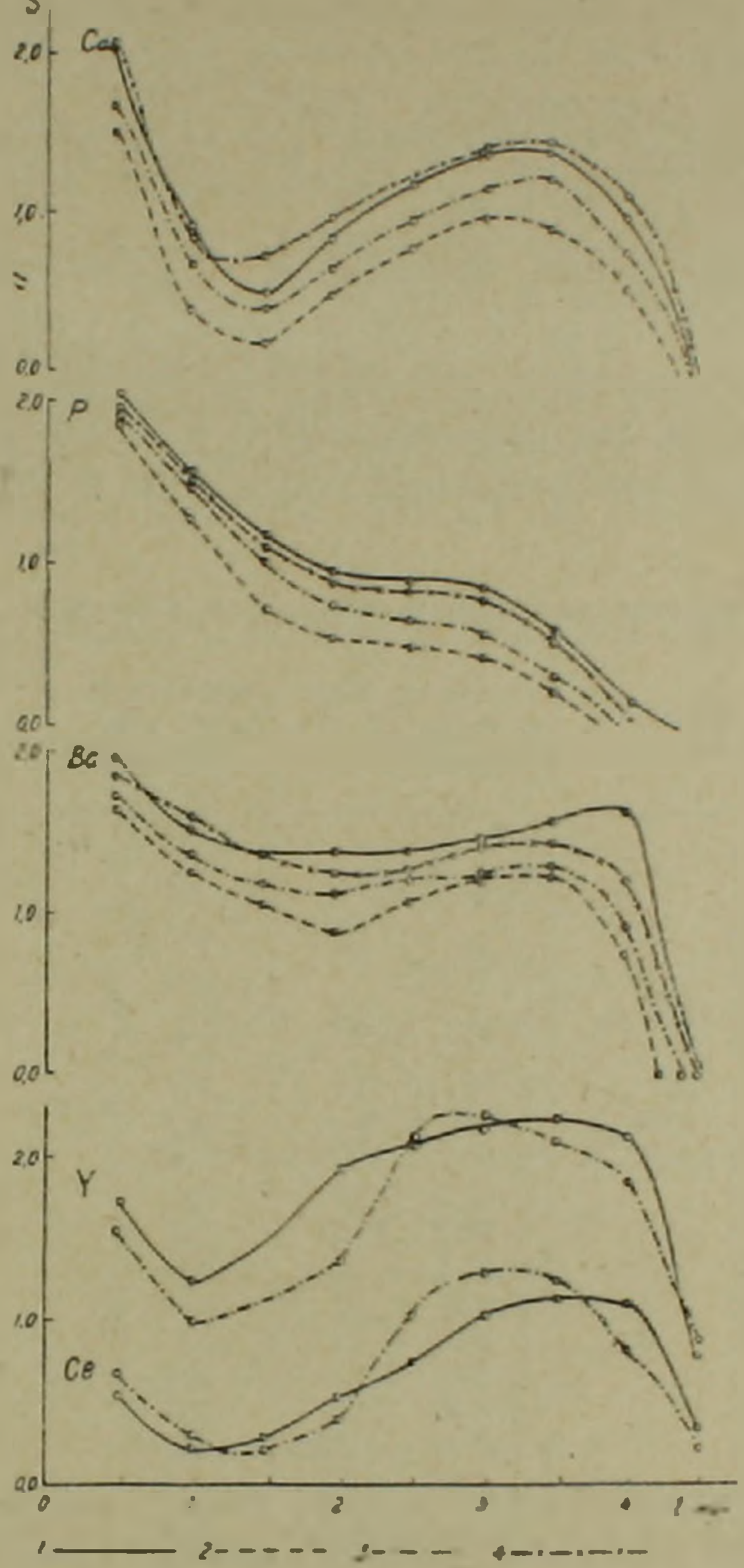
Для выяснения идентичности приготовленной основы и анализируемых апатитов было проведено изучение характера испарения кальция, фосфора, бария (буфера) и редкоземельных элементов из апатита, искусственной смеси и эталонов, приготовленных на ней (фиг. 1).

---

* Возможность использования существующих соединений, например, суперфосфата, исключается в связи с присутствием в них редкоземельных элементов.

** Аналитик Р. Г. Алахвердов, химлаборатория УГиОН при СМ АрмССР.

Из графиков следует: 1) идентичность характера испарения кальция, фосфора и бария из искусственной смеси и апатита, при несколько более быстром испарении их из смеси; 2) идентичность характера испарения редкоземельных элементов из апатита и ис-



Фиг. 1. Кривые испарения кальция, фосфора, бария, церия и иттрия: 1 — из апатита; 2 — из искусственной основы; 3 — из эталона с содержанием Ce — 1,9%, La — 0,85%, Y — 0,03%; 4 — из эталона с содержанием Ce — 3,8%, La — 1,72%.

кусственной смеси: кроме того, 3) увеличение концентрации редкоземельных элементов в искусственной смеси задерживает испарение фосфора, кальция и бария и характер испарения последних приближается к апатиту, при этом тем в большей степени, чем выше концентрация редкоземельных элементов.

Это дает основание использовать искусственную смесь в качестве основы для эталонов.

Для установления подлежащих изготовлению эталонных концентраций принимались во внимание сумма окислов редких земель

в апатите (табл. 1), полуколичественные определения некоторых из них (Ce—1—3%; La—0.3—1%; Y—0.03—0.3%; Yb—0.002—0.01%) и сведения из опубликованных работ о соотношениях между отдельными редкоземельными элементами [7, 8]: Ce: La=3; Gd:Tb=6; Er: Tu=6; Nd : Pr=3; Dy : Ho=5; Yb : Lu=6; Sm : Eu=10—20. Составлены три группы эталонов: 1) для области 3500—4500 Å для элементов Pr, Nd, Sm; 2) для области 2500—3500 Å для элементов: а) цериевой подгруппы—Ce, La, Eu, Nd, Gd и б) иттриевой подгруппы—Y, Yb, Er, Tu, Lu, Dy и Th.

Аналитические линии, выбранные на основании литературных данных [3, 4, 6, 9, 10, 11, 12] и детального изучения спектра апатита, аналитические критерии, использованные при построении градуировочных графиков, воспроизводимость единичного определения и пределы эталонных концентраций приведены в таблице 3.

Таблица 3

Аналитические линии редкоземельных элементов и тория

Элемент	Аналитическая линия, Å	Пределы концентраций эталонов в %	Аналитический критерий	Воспроизводимость единичного определения (% отн.)
Церий	2651,01	0,47 —3,79	lgJ	—
	2017,20			16,1
Лантан	2610,39	0,22 —1,72	S	10,5
	2893,01		lgJ	—
Празеодим	4223,00 (50%)	0,004—0,28	ΔS	6,5
Неодим	3115,17			—
	4252,44 (50%)	0,28—0,86	ΔS	7,6
	4252,44 (100%)	0,04—0,86	lgJ	—
Самарий	4329,02 (100%)	0,04--0,86	ΔS	10,6
Европий	2813,95	0,013—0,28	lgJ	9,7
Гадолиний	3032,85	0,0002—0,01	lgJ	—
	3100,58	0,004—0,22	lgJ	17,0
Диспрозий	3319,89	0,004—0,12	ΔS	—
Иттрий	2894,26	0,002—0,22	lgJ	19,0
Иттербий	2891,38	0,002—0,22	lgJ	10,3
Эрбий	2910,36	0,0002—0,013	lgJ	—
Тулий	3131,30	0,0002—0,003	ΔS	—
Лютеций	2615,42	0,0002—0,003	lgJ	17,0
Торий	2870,41	0,003—0,03	lgJ	17,0
	2937,30			—

Однотипность анализируемых проб и относительное постоянство их валового состава (табл. 1), соответствие физико-химических свойств апатита и эталонов, а также удовлетворительная воспроизводимость (табл. 3) позволили проводить анализы без введения внутреннего стандарта.

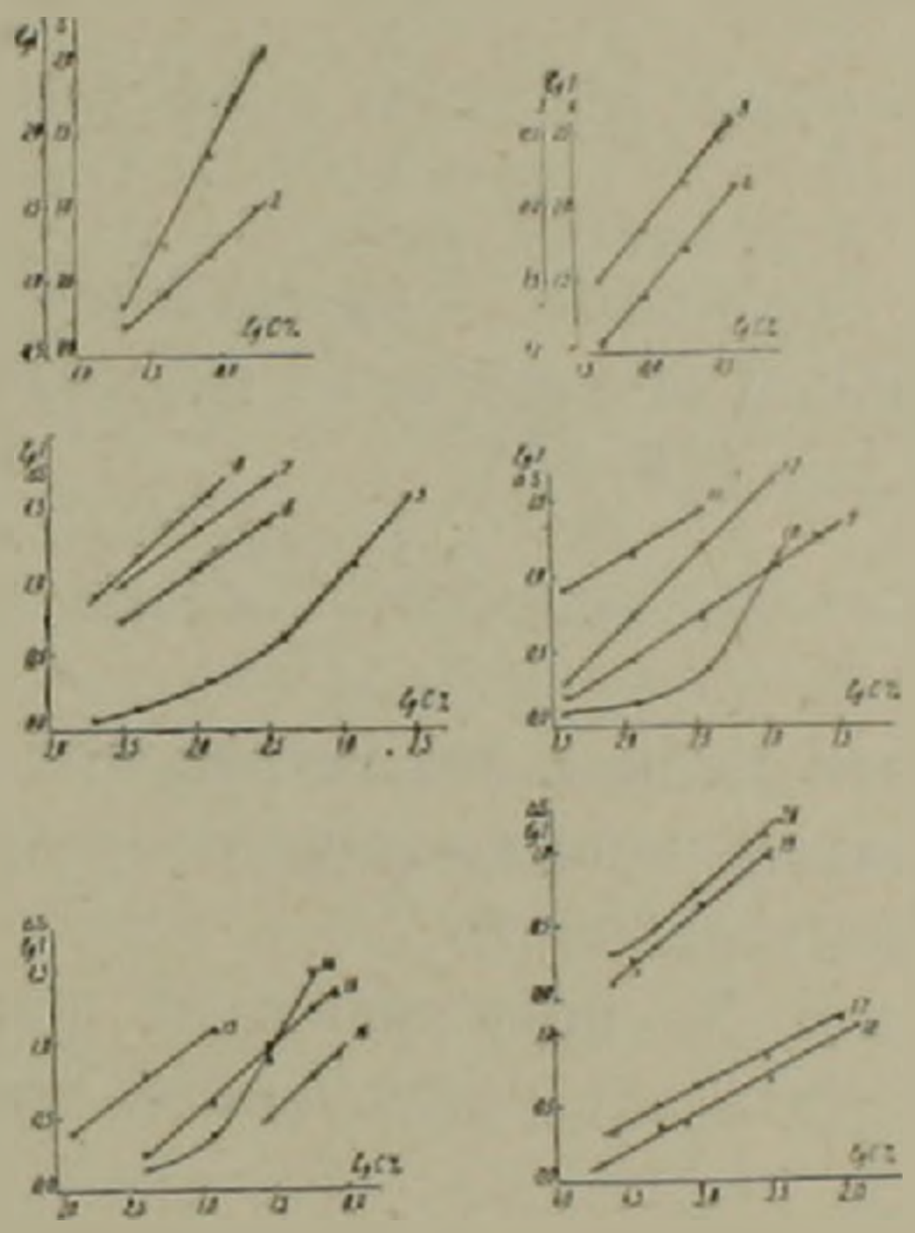
Учитывая, что колебания интенсивности фона часто являются источником значительных ошибок при дуговом спектральном анализе руд и минералов [13], наши усилия были направлены в основном к его исключению в том случае, когда почернение фона превышало 10% от почернения аналитической линии. При этом, если линия и фон (или только фон) находились в области недодержек, учет фона производился переходом к интенсивностям ($J_{л+ф} - J_{ф} = J_{л}$): Ce, La

(2893.01 Å), Nd (4252.44 Å), Sm, Eu, Gd, Y, Yb, Er, Lu, Th. Если же почернения линии и фона не выходили за пределы прямолинейного участка характеристической кривой, учет фона производился непосредственно вычитанием ($S_{л+ф} - S_ф = \Delta S$): Dy, Nd (3115.17 Å), Tu, Pr.

Неравномерный фон замерялся с двух сторон и усреднялся (Tu, 3131.30 Å и Pr—4222.98 Å).

Необходимо отметить, что в ряде случаев учитывался не только фон, но и мешающие линии элементов, практически присутствующих в апатите. Так, для линии лютеция 2615.73 Å учет фона производился вместе с мешающей линией железа. Для этого фон замерялся вместе с контрольной линией железа 2612.77 Å, равной по интенсивности мешающей линии лютеция 2615.42 Å. Для эрбия 2910.36 Å таким же способом производился учет наложения ванадия (мешающая линия ванадия 2910.39 Å, контрольная линия—2911.06 Å).

Анализ производился по методу твердого графика (фиг. 2).



Фиг. 2. Градуировочные графики для определения редкоземельных элементов: 1) La 2610,34 Å (S); 2) La 2893,07 Å (lgJ); 3) Ce 2651,0 Å (lgJ); 4) Ce 3017.20 Å (lgJ); 5) Pr 4222,98 Å—50% (ΔS); 6) Th 2870,4 Å (lgJ); 7) Th 2837,29 Å (lgJ); 8) Yb 2891,38 Å (lgJ); 9) Y 2984,26 Å (lgJ); 10) Dy 3319,89 Å (ΔS); 11) Gd 3100,58 Å (lgJ); 12) Gd 3032,85 Å (lgJ); 13) Sm 4329,02 Å—100% (lgJ); 14) Nd 3115.17 Å (ΔS); 15) Nd 4252,44 Å—100% (ΔS); 16) Nd 4252.44 Å—50% (lgJ); 17) Eu 2813,95 Å (lgJ); 18) Er 2910,36 Å (lgJ); 19) Lu 2615,40 Å (lgJ); 20) Tu 3131,30 Å (ΔS).

Учет свойств фотопластинок (фактора контрастности) осуществлялся построением характеристической кривой. При построении использовалась информация, содержащаяся в аналитических спектрах без дополнительной съемки спектра через 9-ти ступенчатый ослабитель. Так, для области 2600—3300 Å в качестве «марок почернения» использовались линии 3168.86 Å, 3165.86 Å, 3165.01 Å,

3166.44 Å реперного спектра железа [14], который фотографировался с разной экспозицией для возможности построения всех участков характеристической кривой. В области 4200—4350 Å использовались замеры почернения линии неодима 4252.44 Å в 50% и 100% ступенях, произведенные для анализа.

Большое количество данных по коэффициенту контрастности (γ) в пределах как одной, так и разных фотопластинок позволило сделать некоторые выводы относительно точности принятого способа оценки γ (табл. 4).

Таблица 4

Статистические параметры распределения фактора контрастности (γ)

Область спектра Å	№ фотопластинок	Число замеров на фотопластинке	Средний коэффициент контрастности	Стандартное отклонение (σ_γ)
2600—3300	1	8	2,80	0,14
	2	10	2,69	0,16
4200—4350	3	19	2,75	0,14
	4	19	2,91	0,17
	5	13	2,72	0,17

Коэффициент вариации определения концентрации (V_c) обусловленный ошибкой определения фактора контрастности, рассчитывался по формуле [15. 16]

$$V_c = \Delta S \frac{2{,}3 \cdot 100\%}{\gamma^2 b} \cdot \sigma_\gamma,$$

где ΔS — разность почернения аналитической линии и фона; b — коэффициент самопоглощения линии; σ_γ — стандартное отклонение коэффициента контрастности.

Установлено, что V_c колеблется в пределах 5—8%. Снижение этой ошибки достигалось увеличением числа замеров фактора контрастности.

Во избежание ошибок от «сползания» графика, на каждой пластинке фотографировался контрольный образец апатита, содержащий средние для месторождения концентрации редкоземельных элементов.

Градуировочные графики строились: 1) непосредственно в координатах S: lgC, в том случае, когда почернение линии лежало в области нормальных почернений, а почернение фона составляло менее 10% от почернения линии (фиг. 2_1); 2) в координатах ΔS; lgC, когда почернение линии и фона лежало в области прямолинейного участка характеристической кривой (фиг. $2_{5, 10, 14, 15, 20}$); 3) в координатах lgJ; lgC в случае, если почернение линии и фона (или только фона) попадали в область недодержек (фиг. $2_{2, 3, 4, 6-9, 11-13, 16-19}$).

Воспроизводимость метода, характеризуемая коэффициентом вариации единичного определения (табл. 3), в среднем составляет

Таблица 5

Сравнение результатов количественного спектрального определения редкоземельных элементов с другими методами

Элемент	Обр. А–6		Обр. 71		Обр. 170	
	колич. спектр.	рентгено-спектр.*	колич. спектр.	оптический**	колич. спектр.	оптический**
La	0,479	0,52	0,295	0,22	0,316	0,344
Ce	0,90	0,89	0,49	0,49	0,48	не. опр.
Pr	0,068	0,088	0,052	0,051	0,053	0,047
Nd	0,339	0,46	0,355	не. опр.	0,363	не. опр
Sm	0,032	0,032	0,035	0,045	0,051	0,052
Eu	0,0023	0,0041	0,0011	н. обн.	0,0008	н. обн.
Gd	0,034	0,022	0,045	0,039	0,042	0,041
Y	0,094	0,1	0,23	0,19	0,253	0,22
Yb	6,0026	н. обн.	0,0067	0,007	0,0067	0,006
Dy	0,014	0,013	0,026	0,026	0,026	0,026
Er	не. опр.	н. обн.	0,0078	н. обн.	0,0081	н. обн.
Tu	н. обн.	н. обн.	н. обн.	н. обн.	н. обн.	н. обн
Lu	0,0003	н. обн.	0,0005	н. обн.	0,0006	н. обн.
Th	0,024	0,050	0,002	0,003	0,002	0,003

* Рентгеноспектральный анализ апатита (из коллекции Б. М. Меликсетяна) произведен в ИМГРЭ АН СССР Р. Л. Баринским.

** Анализ по методу Е. А. Кузнецова произведен Р. Л. Мелконяном в оптической лаборатории при кафедре петрографии МГУ.

14,2%. Проведение анализа по трехкратным параллельным определениям улучшает воспроизводимость до 8.2%.

Для объективной оценки правильности методики анализа в таблице 5 приводится сравнение количественного спектрографического определения редкоземельных элементов в апатите с данными рентгеноспектрального анализа и оптического анализа по методу Е. А. Кузнецова..

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 2.XI.1966.

Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Լ. Բ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

ԱՊԱՏԻՏՆԵՐՈՒՄ ՀԱՉՎԱԳՅՈՒՏ-ՀՈՂԱՅԻՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐՈԳՐԱՖԻԿ ՈՒՂՂԱԿԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հոդվածում շարադրված է ապատիտներում հավվագյուտ-հողային էլեմենտների ուղղակի քանակական սպեկտրալ որոշման էքսպերիմենտալ արդյունքները։ Այդ նպատակով առաջարկվող մեթոդը ունի միանվագ որոշման 14% միջին վարիացիոն գործակից։

Անալիզների ճշտությունը ապահովվում է արհեստականորեն սինթեզված ապատիտի կալմ ունեցող էտալոնների հիմքի վրա։ Անալիզների ճշտության

աստիճանի բարձրացման համար՝ կախված գծերի և ֆոնի ինտենսիվությունից, օգտագործվել են տարբեր անալիտիկ կրիտերիաներ

Աշխատանքի ընթացքում օգտագործվել են կայուն գրաֆիկներ: Ֆոտոքիթեղի կոնտրաստության գործոնը հաշվի է առնվում ելնելով բուն անալիտիկ սպեկտրներում եղած ինֆորմացիայից:

Առաջադրվող մեթոդում սիստեմատիկ սխալների բացակայությունը ապացուցվում է ի հայտ բերված պարունակությունների համընկումով ռենտգենոսպեկտրալ և օպտիկական եղանակով ստացված արդյունքների հետ:

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зайдель А. Н., Фафурина Э. Н., Якимова П. П., Яковлева С. С.** Методы определения и анализа редких элементов. Изд. АН СССР, 1961.
2. Smith D. M., **Wiggins G. M.** Analysis of Rare Earth Oxydes by Means of Emission Spectra. The Analyst 74, 1949.
3. **Меламед Ш. Г., Полякова С. М., Земскова М. Г.** Спектральный анализ редкоземельных элементов. Заводская лаборатория, 5, 554, 1960.
4. **Русанов А. К., Алексеева В. М., Ильясова Н. В., Хитров В. Г.** Спектрографическое количественное определение малых содержаний редкоземельных элементов в горных породах и минералах. Журнал аналитической химии, XVII, вып. 7, 1962.
5. **Калинин С. К., Файн Э. Е., Гринман И. Г., Жилинский Г. Б.** Спектрографическое определение редких земель. Труды Института ядерной физики АН Каз. ССР, 1, 288, 1958.
6. **Калинин С. К., Файн Э. Е., Перевертун В. М.** Применение дифракционного спектрографа (ДФС-13) для анализа минерального сырья. Алма-Ата, 1960.
7. **Баринский Р. Л.** О соотношении четных и нечетных редкоземельных элементов. ДАН СССР, том 120, № 3, 1958.
8. Геология месторождений редких элементов. Редкоземельные элементы и их месторождения, вып. 3, 1958.
9. **Ельяшевич М. А.** Спектры редких земель. Изд. техн. теоретич. лит., М., 1953.
10. **Gatterer A., Junkes J.** Spectren der seltenen Erde (Atlas), 1945.
11. **Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М.** Таблицы спектральных линий. Изд. техн. теоретич. лит. М.—Л., 1952.
12. **Harrison G.** Wavelength Tables of 100000 Spectrum Lines, New York, 1939.
13. **Русанов А. К.** Спектральный анализ руд, минералов и горных пород. М., 1948.
14. **Нагибина Л. М., Прокофьев В. К.** Спектральные приборы и техника спектроскопии. МАШГИЗ, Л., 1963.
15. **Прокофьев В. К.** Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. II, М., 1951.
16. **Налимов В. В.** Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960.