

Анализ РЗЭ-состава эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения

МГТУ

Юрченко В.А.

студент группы Х(м)-17

Руководитель

к.т.н., с.н.с. ИХТРЭМС КНЦ РАН

Елизарова И.Р.

Объекты исследования – эвдиалитовый концентрат и продукты его переработки



Минерал эвдиалит



Эвдиалитовый концентрат

Компонент	Содержание, % мас.
Na ₂ O	12,8
K ₂ O	1,09
Fe ₂ O ₃	4,86
MnO	2,00
MgO	0,98
CaO	5,05
SrO	1,70
Al ₂ O ₃	3,59
Nb ₂ O ₅	0,70
TiO ₂	3,05
SiO ₂	45,75
ZrO ₂	9,82
ΣLn₂O₃	2,20
Прочее	6,41

Состав эвдиалитового концентрата по данным определений в лаб. №32 ИХТРЭМС КНЦ РАН

Состав редкоземельного сырья Мурманской области

Сырье	Лопарит	Эвдиалит	Апатит	
Массовая доля оксидов в сырье, %	La ₂ O ₃	8,4	0,26	0,24
	CeO ₂	17,8	0,62	0,38
	Pr ₂ O ₃	2,0	0,086	0,044
	Nd ₂ O ₃	4,7	0,30	0,12
	Sm ₂ O ₃	0,3	0,090	0,018
	Eu ₂ O ₃	0,027	0,020	0,0062
	Gd ₂ O ₃	0,20	0,054	0,015
	Tb ₂ O ₃	0,13	0,019	0,00088
	Dy ₂ O ₃	0,040	0,073	0,0097
	Ho ₂ O ₃	0,027	0,019	0,00088
	Er ₂ O ₃	0,0067	0,043	0,0035
	Tm ₂ O ₃	-	0,0064	-
	Yb ₂ O ₃	-	0,041	0,00088
	Lu ₂ O ₃	-	0,0092	-
	Y ₂ O ₃	-	0,49	0,042

Сырье	Относительная доля легких РЗЭ, %	Относительная доля тяжелых РЗЭ, %
Лопарит	98,78	1,22
Эвдиалит	64,41	35,59
Апатит	91,8	8,2

- **Актуальность работы:**

Необходимость аналитического сопровождения разработки в ИХТРЭМС КНЦ РАН кислотной технологии переработки эвдиалитового концентрата.

- **Цель работы:**

Определение условий и факторов, влияющих на проведение анализа эвдиалитового концентрата и продуктов его переработки атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.

- **Задачи:**

- 1) *Расчет* метрологических параметров при определении редкоземельных элементов.
- 2) *Выявление* оптических интерференций и *разработка* способа их коррекции.
- 3) *Получение* данных по составу партии эвдиалитового концентрата для разработки стандартного образца предприятия.

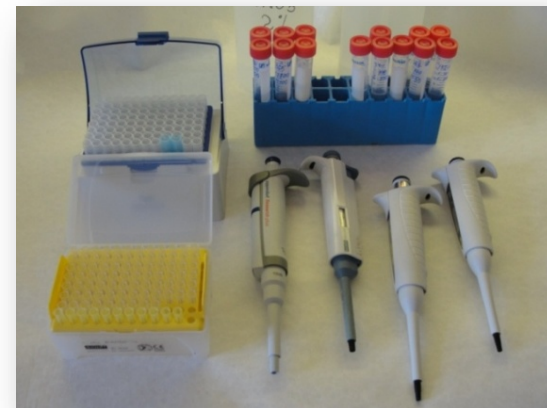
Основные и вспомогательные средства для проведения аналитических работ



Система дистилляции кислот BERGHOF (инфракрасная лампа) HF, HNO₃



Весы ViBRA, AF-R220CE «SHINCO DENSHI CO, LTD», Япония 2 класс точности



Одноразовые пробирки, дозаторы «Eppendorf» или «BIOIT» (0.010-0.100, 0.100 – 1.00, 0.010, 0.050, 0.100 мл) с одноразовыми наконечниками «Eppendorf» или «BIOHIT»



Спектрометр Optima 8300 (PerkinElmer)

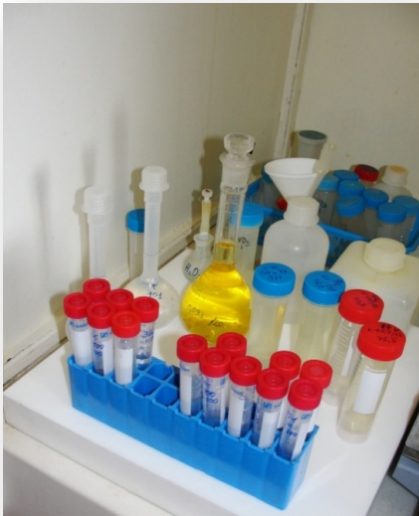


Спектрометр ICPE 9000 Shimadzu

Пробоподготовка

Условия:

- навеска 50-100 мг,
- стеклоуглеродные тигли,
- смесь HF, HNO₃, H₂O₂,
- объем пробы переведенной в раствор 50 мл.
- разбавление пробы, переведенной в раствор 1:15 – 1:50.



Растворы проб

Реактивы:

- деионированная H₂O ,
- перегнанные кислоты из исходных HF и HNO₃ «ос.ч.».

Контрольный опыт и раствор для разбавления - 2 % HNO₃.



*Открытое кислотное
вскрытие проб в
стеклоуглеродных тиглях
СУ-2000*

Определение лучшей длины волны для АЭС-ИСП

Элемент	R ²	λ	Int	RSD	Элемент	R ²	λ	Int	RSD
La	0,9999	379,478	1039,1	20,2	Dy	0,9968	394,468	365,8	56,6
Ce	0,9998	456,236	1039	3,1	Ho	0,9999	339,898	934,3	24,6
Pr	0,9998	422,293	3131,2	3,4	Er	0,9998	337,271	1501,4	0,6
Nd	0,9996	430,358	1046,3	9,0	Tm	0,9999	346,22	633,4	1,0
Sm	0,9998	388,529	87,2	7,2	Yb	0,9995	328,937	341,3	11,6
Eu	0,9998	412,97	462,1	18,4	Lu	0,9999	261,542	618,1	6,6
Gd	0,9999	335,047	23401,9	0,06	Y	0,9999	360,073	25228,7	0,2
Tb	0,9998	350,917	776,9	61,9					

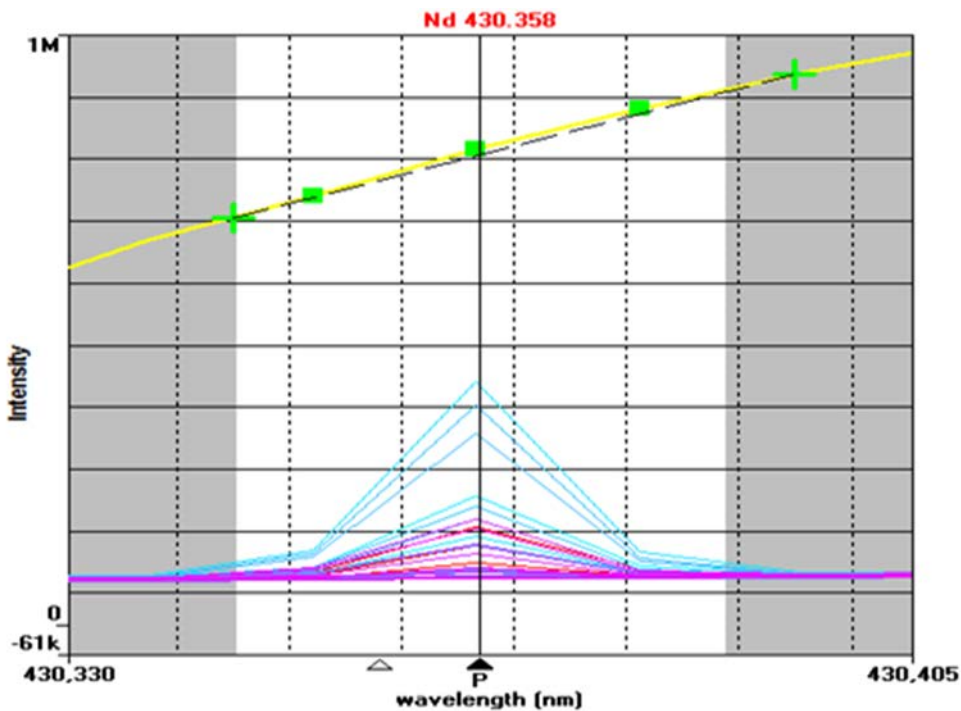
R² – коэффициент линейной аппроксимации;

λ – длина волны спектральной линии, нм;

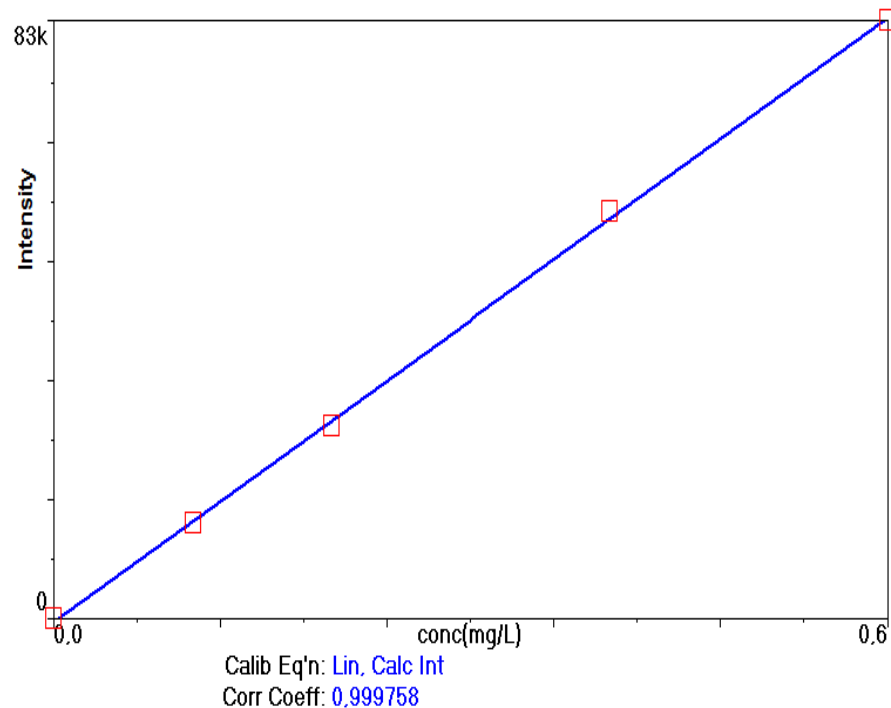
Int – интенсивность аналитического сигнала, отн. ед.;

RSD – относительное стандартное отклонение, %

Спектральные линии и градуировочная зависимость на примере неодима и диспрозия



Линии спектра для неодима в диапазоне длин волн
от 430,330 нм до 430,405 нм



Градуировочная зависимость для диспрозия
на длине волны 394,468 нм

Пределы обнаружения РЗЭ

Элемент	Длина волны спектральной линии λ , нм	ПО (определено), мг/л	ПО (Optima 8300, Perkin Elmer), мг/л	ПО (Shimadzu 9000), мг/л
Y	324,227	0,0002	0,0002	0,00003
La	379,478	0,001	0,0004	0,0002
Ce	456,236	0,0008	0,0015	0,002
Pr	422,293	0,004	0,002	0,0005
Nd	430,358	0,001	0,002	0,0005
Sm	442,434	0,006	0,002	0,0006
Eu	412,97	0,0003	0,0002	0,00004
Gd	335,047	0,0004	0,0009	0,0003
Tb	350,917	0,008	0,002	0,0004
Dy	394,468	0,005	0,0005	0,0002
Ho	339,898	0,004	0,0004	0,0002
Er	337,271	0,00005	0,0005	0,0002
Tm	346,22	0,00005	0,0006	0,0002
Yb	328,937	0,00008	0,0001	0,00005
Lu	261,542	0,00008	0,0001	0,00005

ПО (определено) – экспериментально определенный предел обнаружения.

ПО (Optima 8300, Perkin Elmer) и *ПО (Shimadzu 9000)* – пределы обнаружения по данным компаний PerkinElmer и Shimadzu.

Повторяемость и воспроизводимость определения РЗЭ в ЭК

Элемент	Длина волны спектральной линии λ , нм	ЭК 1		ЭК 2		Повторяемость, %	Воспроизводимость, %
		Массовая доля, %	Относительное стандартное отклонение, %	Массовая доля, %	Относительное стандартное отклонение, %		
Y	371,029	0,320	2,02	0,364	0,81	98,6	97,8
La	379,478	0,245	0,78	0,289	1,08	99,1	98,7
Ce	456,236	0,502	0,47	0,601	0,65	99,4	99,2
Nd	430,358	0,195	1,74	0,231	0,07	99,1	98,3
Sm	388,529	0,185	2,63	0,209	1,97	97,7	96,7
Eu	412,97	0,0209	1,32	0,0241	0,27	99,2	98,7
Gd	342,247	0,0660	0,39	0,0764	1,96	98,8	98,0
Ho	339,898	0,0113	1,48	0,0101	2,27	98,1	97,3
Er	337,271	0,0193	2,87	0,0221	1,72	97,7	96,7
Tm	346,22	0,00804	10,9	0,0101	0,83	94,1	89,1
Yb	369,419	0,0402	0,59	0,0462	1,04	99,2	98,8

Повторяемость рассчитывалась как близость друг к другу независимых результатов измерений, полученных в одних и тех же условиях в пределах короткого промежутка времени.

Воспроизводимость результатов анализа определяли как близость друг к другу независимых результатов измерений, полученных в одних и тех же условиях в разное время

RSD(1) и *RSD(2)*- средние значения относительного стандартного отклонения

Расчет метрологических параметров АЭС-ИСП анализа продуктов переработки ЭК

Элемент	Длина волны спектральной линии λ , нм	Массовая доля компонента в пробе, %			Относительное стандартное отклонение, %*	Повторяемость, %*
		А	В	С		
La	408,672	0,101	0,0901	0,337	3,95	96,1
Ce	456,236	0,182	0,184	0,658	2,53	97,5
Pr	390,844	0,0489	0,0218	0,0764	5,59	94,4
Nd	430,358	0,125	0,0922	0,270	4,97	95,0
Sm	388,529	0,0489	0,0196	0,0583	4,60	97,5
Eu	412,97	0,0139	0,0054	0,0182	1,45	98,6
Gd	335,047	0,0516	0,0196	0,062	1,41	98,6
Ho	339,898	0,0082	0,0037	0,0112	2,21	91,8
Er	337,271	0,0136	0,0113	0,0336	4,50	96,5
Tm	346,22	0,0082	0,0015	0,0047	3,80	95,3
Yb	328,937	0,0217	0,0095	0,0284	1,58	98,4
Lu	261,542	0,0082	0,0012	0,0037	2,19	97,8
Y	360,073	0,0598	0,0843	0,254	0,46	99,5

Пробы: **А** – нерастворимый осадок кислотного выщелачивания,

В – кремнегель, высушенный при 80 °С,

С – осадок кислотного выщелачивания.

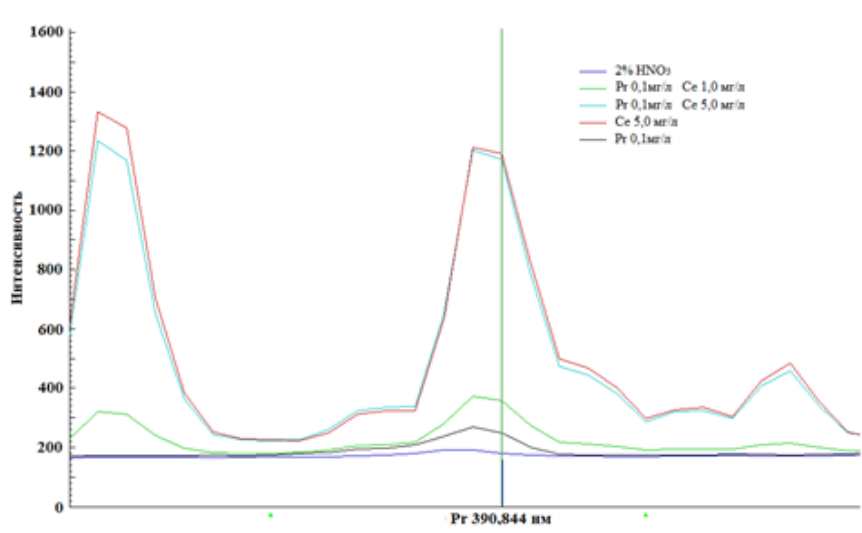
*Расчитано, как среднее по пробам.

Оценка правильности анализа

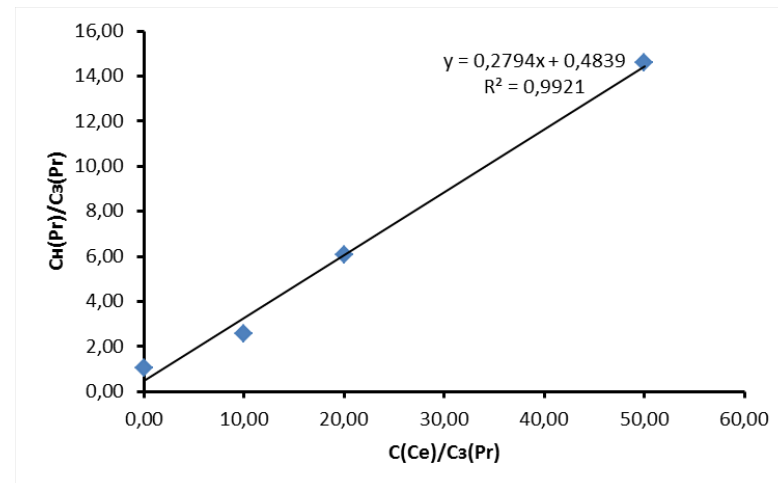
Оксид	Длина волны спектральной линии λ , нм	ГСО 2462		Правильность, %
		аттестовано	найдено	
Y_2O_3	371,029	0,040±0,005	0,036	90,0
La_2O_3	408,672	0,24±0,03	0,235	98,8
CeO_2	456,236	0,36±0,03	0,37	96,6
Pr_2O_3	390,844	0,040±0,006	0,043	92,5
Nd_2O_3	406,109	0,14±0,01	0,13	92,9
Sm_2O_3	388,529	0,021±0,004	0,023	90,5
Eu_2O_3	412,97	0,0058±0,0011	0,0061	94,8
Gd_2O_3	342,247	0,022±0,006	0,019	86,4
Dy_2O_3	394,468	0,0078±0,0017	0,0083	93,6
Tb_2O_3	350,917	0,0018±0,0006	0,0021	83,3
Yb_2O_3	328,937	0,0014±0,0004	0,0012	85,7

Правильность определена как степень близости найденной концентрации элемента к аттестованному значению концентрации элемента в ГСО 2462-82

Спектральные наложения и их коррекция



Спектральная линия Pr (0,1 мг/л) и спектральные наложения линии Ce (1,0 и 5,0 мг/л).



Функциональная зависимость, использованная для коррекции результатов определения концентрации Pr в эвдиалитовом концентрате

$C(Ce)$ – концентрация ионов церия (интерферента) в растворе

$C_3(Pr)$ – заданная концентрация ионов празеодима (аналита) в растворе

$C_n(Pr)$ – найденная концентрация ионов празеодима в растворе

Уравнения математической коррекции для определения некоторых РЗЭ при наличии спектральной интерференции

РЗЭ	Длина волны спектральной линии λ , нм	Интерферент	Уравнение коррекции	РЗЭ	Длина волны спектральной линии λ , нм	Интерферент	Уравнение коррекции
Pr	390,884	Ce	$y = 0,278x + 0,48$	Nd	406,109	Fe	$y = -0,001x + 0,97$
Pr	390,884	Er	$y = 0,034x + 1,06$	Nd	406,109	Zr	$y = 0,0012x + 0,98$
Pr	390,884	Ti	$y = 0,0096x + 1,06$	Nd	430,358	Dy	$y = 0,0029x + 0,99$
Pr	390,884	Zr	$y = -0,0054x + 1,05$	Nd	430,358	Er	$y = 0,0027x + 0,96$
Pr	390,884	Ba	$y = -0,0039x + 1,03$	Nd	430,358	Sm	$y = 0,0074x + 0,97$
Pr	390,884	Dy	$y = 0,0052x + 1,07$	Nd	430,358	Fe	$y = -0,00096x + 0,99$
Pr	414,311	Dy	$y = 0,25x + 0,74$	Nd	430,358	Zr	$y = 0,0035x + 1,00$
Pr	417,939	Ce	$y = 0,026x + 1,09$	Sm	359,260	Nd	$y = 0,034x + 1,00$
Pr	417,939	Ti	$y = 0,011x + 1,08$	Sm	359,260	Fe	$y = -0,00058x + 1,00$
Pr	417,939	Er	$y = 0,0052x + 1,08$	Sm	360,949	Nd	$y = -0,0015x + 1,00$
Pr	417,939	Dy	$y = 0,18x + 0,84$	Sm	360,949	Fe	$y = -0,0004x + 1,00$
Nd	406,109	Dy	$y = 0,0023x + 0,98$	Sm	428,079	Nd	$y = 0,019x + 1,00$
Nd	406,109	Er	$y = 0,00042x + 0,97$	Sm	428,079	Fe	$y = -0,00016x + 1,00$
Nd	406,109	Sm	$y = 0,02x + 1,03$				

x – отношение концентраций интерферента к заданному значению концентрации аналита;

y – отношение полученного аналитического сигнала к истинному, $C_{\text{найд}}/C_{\text{зад}}$,

где $C_{\text{найд}}$ – найденная концентрация аналита,

$C_{\text{зад}}$ – заданная концентрация аналита.

Применение математической коррекции при АЭС-ИСП анализе осадка кислотного выщелачивания ЭК

Элемент	Длина волны спектральной линии, нм	Относительная погрешность до использования коррекции, %	Относительная погрешность до использования коррекции, %
Pr	390,884	325,8	31,1
	414,311	21,0	0,06
	417,939	148,5	10,3
Nd	406,109	546,7	596,5
	430,358	6,38	0,28
Sm	359,26	15,7	2,16
	360,949	6,97	0,18
	428,07	11,3	0,50

РЗЭ-состав образца эвдиалитового концентрата ЭК 3216 по результатам АЭС-ИСП анализа

Элемент	Массовая доля, %	Абсолютная погрешность при P = 0,95	Элемент	Массовая доля, %	Абсолютная погрешность при P = 0,95
Y	0,30	0,04	Tb	0,011*	0,002*
La	0,31	0,04	Dy	0,064*	0,004*
Ce	0,58	0,03	Ho	0,013	0,002
Pr	0,069*	0,003*	Er	0,038	0,003
Nd	0,24	0,02	Tm	0,0053*	0,0006*
Sm	0,060	0,004	Yb	0,034	0,003
Eu	0,018	0,002	Lu	0,0042*	0,0004*
Gd	0,064	0,004			

** - результаты, полученные методом МС-ИСП*

Выводы

- 1. Рассчитаны** метрологические параметры анализа эвдиалитового концентрата и продуктов его переработки: пределы обнаружения РЗЭ, правильность, воспроизводимость и повторяемость результатов анализа методом АЭС-ИСП. Также, были **определены** наилучшие длины волн для определения концентрации элементов.
- 2. Показаны** оптические интерференции, возникающие на линиях празеодима, неодима и самария. **Предложен** способ их устранения и определены уравнения математической коррекции.
- 3. Определены** спектральные линии Pr 414,311 нм, Nd 430,358 нм, Sm 360,949 и 428,07 нм, на которых применение математической коррекции приводит к снижению относительной погрешности определения с 6,38-21,0 % до 0,06-0,50 %.
- 4. Получены** данные по РЗЭ составу партии эвдиалитового концентрата для разработки стандартного образца предприятия.

Спасибо за внимание!