

DOI: 10.17516/1998-2836-0299

EDN: AJIHZS

УДК 543.054; 661.693

## Optimization of the Sample Preparation Procedure and Determination of the Content of REE and Ge in Low Carbonized Rocks by the ISP-MS Method Using a Triple Quadrupole

**Dmitrii Yu. Troitskii\***,  
**Pavel E. Plyusnin and Olga V. Shuvaeva**  
*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS*  
*Novosibirsk, Russian Federation*

Received 23.11.2021, received in revised form 25.04.2022, accepted 25.07.2022

**Abstract.** The paper presents the results of investigations of the chemical composition of lignite samples from the Kasskoye deposit by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with an emphasis on the determination of rare earth elements (REE) and germanium. Taking into account the data of thermogravimetric analysis (TGA), the conditions for sample preparation were optimized using microwave decomposition and mechanochemical activation, which ensure almost complete mineralization of the samples. An ICP-MS method was developed for the determination of germanium and REE in lignite on an Agilent 8800 device with a triple quadrupole, and its metrological characteristics were evaluated. It is shown that the lignites of the Kass deposit are characterized by the content of germanium and REE in quantities that are promising for industrial extraction.

**Keywords:** inductively coupled plasma mass spectrometry, reaction-collision cell, triple quadrupole.

**Acknowledgements.** The work was supported by the Department of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 121031700315-2

*Citation:* Troitskii, D. Yu., Plyusnin, P.E., Shuvaeva, O. V. Optimization of the sample preparation procedure and determination of the content of REE and Ge in low carbonized rocks by the ISP-MS method using a triple quadrupole. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2022, 15(3), 353–364. DOI: 10.17516/1998-2836-0299



# Оптимизация процедуры пробоподготовки и определение содержания РЗЭ и Ge в слабоуглефицированных породах методом ИСП-МС с применением тройного квадруполья

Д. Ю. Троицкий, П. Е. Плюснин, О. В. Шуваева  
*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН  
Российская Федерация, Новосибирск*

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований химического состава образцов лигнита Касского месторождения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с акцентом на определение редкоземельных элементов и германия. С учетом данных термогравиметрического анализа (ТГА) оптимизированы условия пробоподготовки образца с применением микроволнового разложения и механохимической активации, обеспечивающих практически полную минерализацию проб. Разработана методика ИСП-МС-определения германия и РЗЭ в лигните на приборе “Agilent 8800” с тройным квадруполем и оценены ее метрологические характеристики. Показано, что лигниты Касского месторождения характеризуются содержанием германия и РЗЭ в количествах, перспективных для промышленного извлечения.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, реакционно-столкновительная ячейка, тройной квадруполь.

**Благодарности.** Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

Цитирование: Троицкий, Д. Ю. Оптимизация процедуры пробоподготовки и определение содержания РЗЭ и Ge в слабоуглефицированных породах методом ИСП-МС с применением тройного квадруполья / Д. Ю. Троицкий, П. Е. Плюснин, О. В. Шуваева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(3). С. 353–364. DOI: 10.17516/1998-2836-0299

## Введение

Изучение минерального состава углеродистых пород представляет особый интерес ввиду их уникального химического состава, в котором массовая доля золы может достигать 50 % [1,2]. Лигниты и бурые угли различных месторождений содержат золото, серебро, элементы платиновой группы [3], германий [2, 4–6], а также редкоземельные элементы [4, 7] в количествах, перспективных для их промышленного извлечения. Надежными методами исследования многоэлементного состава являются методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) [4] и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). При этом наибольшую информативность по числу элементов и чувствительности их определения обеспечивает метод ИСП-МС [8–10].

Слабоуглефицированные породы – лигниты, бурые угли – являются весьма непростыми объектами для исследования их минерального состава. Сложность обусловлена многокомпонентностью как органической, так и минеральной составляющих пробы. Органическая составляющая содержит легколетучие, смолистые, битумные фракции, которые образуют сложные комплексы с неорганическими элементами, формируя матрицу основы пробы. Кроме того, интересующие элементы могут быть связаны с железо-алюмосиликатной матрицей [3, 5–8]. Все эти трудности вызывают необходимость разработки методик вскрытия углеродистых пород, которые зачастую являются многостадийными. В литературе представлены методики минерализации углеродистых материалов, включающие стадию озоления с последующим растворением неорганической матрицы в смеси минеральных кислот [2, 8, 10]. При этом выбор методики растворения зависит от состава образцов, в значительной степени связанного с происхождением. Не менее значимой проблемой разработки методики определения элементного состава лигнита с применением ИСП-МС является изучение и устранение полиатомных интерференций, обусловленных присутствием большого числа элементов, различающихся по уровням их концентраций.

В настоящей работе разработана методика многоэлементного анализа лигнита Касского месторождения методом ИСП-МС с акцентом на определение редкоземельных элементов (РЗЭ) и Ge. Исследована целесообразность использования реакционно-столкновительной ячейки с кислородом в варианте “со сдвигом масс” для устранения полиатомных интерференций. Установлены оптимальные условия пробоподготовки природных образцов, исследовано влияние механохимического воздействия на полноту растворения пробы.

### Экспериментальная часть

#### *Реактивы и материалы*

Объектом исследования являлся образец лигнита Касского месторождения (Касская впадина, Енисейский район Красноярского края, долина реки Кас).

В работе использовали деионизованную воду с сопротивлением 18 МОм (Direct-Q3, Millipore); перекись водорода ( $H_2O_2$ ), ос. ч; плавиковую (HF), фосфорную ( $H_3PO_4$ ), серную ( $H_2SO_4$ ) кислоты марки ос.ч. Азотную ( $HNO_3$ ) и соляную (HCl) кислоты марки ос. ч подвергали очистке методом суббойлерной дистилляции на установке DuoPUR (Milestone).

Для построения градуировочных графиков использовали многоэлементные аттестованные смеси (МЭС), ООО НПП “СКАТ” (г. Новосибирск): **МЭС-1:** Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, Na, P – 50 мкг/мл, Li – 10 мкг/мл; **МЭС-2:** B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti – 50 мкг/мл; **МЭС-3:** Hg – 5 мкг/мл Ag, Au, Be – 10 мкг/мл, Ba, Sr – 20 мкг/мл, As, Sn, Pb, Rb, Se, Sb, Te – 50 мкг/мл; **МЭС-4:** W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Zr – 50 мкг/мл; **МЭС-РЗМ:** Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu – 50 мкг/мл, Yb – 25 мкг/мл. Раствор сравнения германия готовился из государственного стандартного образца (ГСО) состава раствора германия (Merck).

#### *Оборудование*

Определение элементного состава лигнита проводили с применением квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Спектрометр “Agilent 8800 ICP-QQQ”

(Agilent Technologies, США) с тройным квадруполом. Режим анализа: МС/МС; время интегрирования: 0.3 с; число параллельных измерений: 3; повторения/размах: 100; время стабилизации: 30 с; мощность плазмы: 1550 Вт; метод ввода образца: система аэрозольного разбавления; распылитель: MicroMist 200 мкл/мин; скорость подачи образца: 0.10 об/сек; внутренний стандарт:  $^{103}\text{Rh}$ . Плазмообразующий, транспортирующий и охлаждающий газ: аргон высокой чистоты (ТУ 6–21–12–94). Реакционный газ в реакционно-столкновительной ячейке: кислород с чистотой 5.0 со скоростью потока 0.35 мл/мин.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на установке NETZSCHSTA 449 F1 в интервале температур от 20 °С до 1000 °С при скорости подъема температуры 10 °С/мин, в токе смеси аргона и кислорода 2:1.

Фазовый состав золы лигнита оценивали по данным рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK-излучение, Ni-фильтр, диапазон углов  $2\theta$  от 5° до 70°, шаг 0.05°) при комнатной температуре и атмосферном давлении с применением пакета программ Powder Cell 2.4 и WINFIT1.2.1.

Растворение проб лигнита производили в микроволновой установке ANTONPAAR с автоклавом PNFETFM ceramic (Австрия), при температуре до 260 °С и давлении до 6 МПа.

Механохимическую обработку образцов сухого лигнита проводили на планетарной мельнице (АГО-2, Россия), с двумя стальными барабанами, содержащими мелющие элементы. Внутренний объем барабанов – 4 см<sup>3</sup>, масса мелющего элемента – 22 г, навеска образца для каждого барабана – 0.2 г, время механохимической обработки – 40 мин.

### *Методики*

*Подготовка пробы к анализу.* Образец природного лигнита выдерживали при температуре 130 °С в сушильном шкафу в открытом тигле до постоянной массы. Время сушки составляло 4 часа, потеря массы – 31.4 %, что согласуется с опубликованными в литературе данными [5]. Образец высушенного лигнита (далее – лигнита) использовали для разработки методики пробоподготовки и ИСП-МС-определения его элементного состава.

*Микроволновое растворение проб.* Навеску лигнита массой 0.100 г помещали в автоклав объемом 100 мл, добавляли смесь кислот (3 мл), состав которой варьировали. Сосуд помещали в камеру микроволновой печи, постепенно повышали температуру до 200 °С и выдерживали 60 мин. После завершения процесса растворения и охлаждения до комнатной температуры содержимое автоклава количественно переносили в сосуд для центрифугирования 5 %-ным раствором  $\text{HNO}_3$  и центрифугировали (8000 об/мин, 15 мин). Нерастворимый остаток (НО) после центрифугирования трижды промывали раствором  $\text{HNO}_3$ , с последующим центрифугированием, после чего промывные воды объединяли и доводили до объема 50 мл. НО высушивали под ИК-лампой в течение 8 часов и взвешивали. Через все стадии растворения проводили контрольный опыт.

### **Результаты и обсуждение**

Лигниты представляют собой слабоуглефицированную разновидность бурых углей с окаменевшими фрагментами древесины. Температурные эффекты отжига лигнитов, как и состав неорганической матрицы, в значительной степени зависят от месторождения и природы пласта

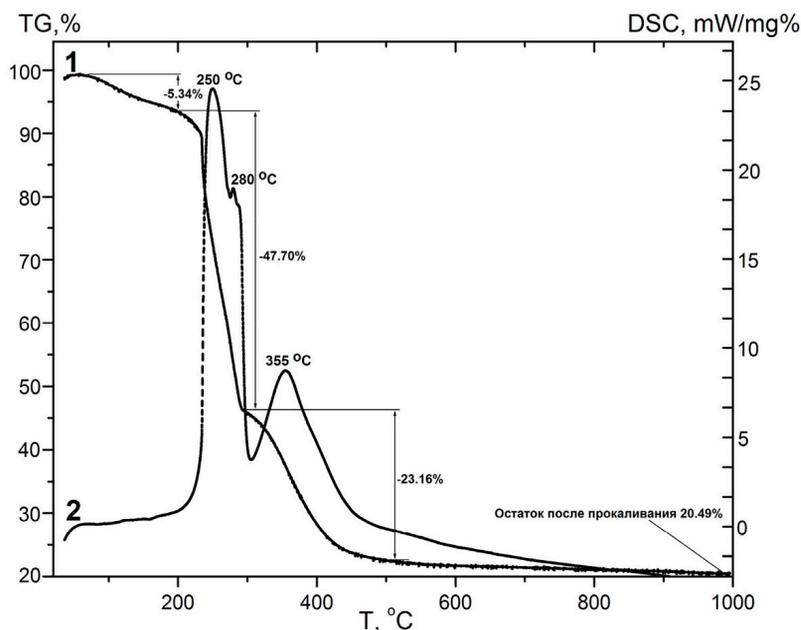


Рис. 1. Данные ТГА образца лигнита, высушенного при  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов

Fig. 1. DSC data for the lignite sample dried under  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$  during 4 hours

[6, 8, 10]. В настоящей работе для оптимизации процедуры озоления образцов Касского лигнита использовали данные ТГА, представленные на рис. 1.

Из кривой TG (кривая 1) видно, что потеря влаги при нагревании образца до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет 5.3 % мас., она не сопровождается термическими эффектами на кривой DSC (кривая 2). В интервале температур  $230\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит значительная потеря массы (47.7 % мас.), которая сопровождается интенсивными экзотермическими эффектами при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривая 2). Эти эффекты могут быть обусловлены окислением органической компоненты с образованием летучих соединений. Потеря массы в интервале температур  $280\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет 23.2 % мас. Проявление экзотермического эффекта при температуре  $355\text{ }^{\circ}\text{C}$  на кривой DSC (кривая 2), вероятно, связано с окислением минеральной составляющей породы. При температуре  $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$  кривые TG и DSC выходят на плато, что указывает на отсутствие дальнейших превращений химического и фазового состава образца. Таким образом,  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  является оптимальной, так как дальнейшее повышение температуры может привести к образованию нерастворимых в минеральных кислотах высокотемпературных модификаций оксидов металлов.

Дальнейшая идентификация методом РФА компонентов золы после отжига лигнита при  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  показала, что основной ее состав представлен оксидами алюминия, кремния и железа. Эта информация принималась во внимание при выборе кислот для реакционной смеси на стадии растворения пробы лигнита или золы.

Для оптимизации процесса растворения проб поставлена серия экспериментов с использованием различных смесей минеральных кислот. Их составы и объемные соотношения компонентов указаны в табл. 1. Для приготовления рабочих растворов навеску лигнита  $0.100\text{ г}$

Таблица 1. Содержание элементов в растворах, полученных с использованием реакционных смесей различного состава, мкг/л ( $1 \cdot 10^{-7}$  % мас.)Table 1. Content of the elements in the solutions obtained with use of mixtures with different composition, mcg/l ( $1 \cdot 10^{-7}$  % мас.)

Элемент	СОСТАВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ							
	HNO <sub>3</sub> : HCl =1:3		HNO <sub>3</sub> : HCl: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:3:1		HNO <sub>3</sub> : HCl: HF =2:2:0.5		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : HNO <sub>3</sub> =3:1	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Общий минеральный состав (по данным полуколичественного анализа)							
Al	3400	3400	2900	4100	3600	1000	5900	4100
Si	140	80	150	73	2200	1300	400	80
Mg	210	260	220	27	220	-	390	250
Ti	20	8.0	110	19	150	110	230	140
Fe	18	29	16	21	18	12	27	21
Cr	72	82	61	72	82	51	112	85
Mn	10	9	14	13	13	7	16	12
Co	1.4	1.4	1.2	1.6	1.4	1.0	2.0	1.6
Ni	7.0	5.6	5.6	7.4	6.1	4.2	9.7	7.6
Pb	24	24	22	25	24	17	25	26
Zn	0.9	2.9	-	2.9	-	-	15	7.4
Cu	4.0	4.4	2.6	4.4	3.2	1.7	34	21
Ba	40	44	33	43	50	25	64	57
Sr	9.7	11	8.9	11	11	4.8	15	20
V	3.5	3.4	3.2	3.9	3.6	2.5	5.7	4.4
As	2.9	3.3	3.0	3.4	3.1	2.0	7.8	6.2
Содержание РЗЭ и германия (для 3-х параллельных измерений), мкг/л								
Ge	20±2	30±3	15±2	13±2	22±2	19±2	32±3	27±3
La	46±4	52±5	40±4	50±4	20±2	2.0±0.3	55±4	52±5
Ce	120±10	140±10	100±10	130±10	40±5	7.0±0.8	150±10	140±10
Nd	60±5	67±6	51±5	68±5	30±4	4.0±0.5	70±6	70±6
Pr	14±2	15±2	12±2	15±2	5.0±0.5	0.5±0.1	16±2	15±2
Sm	12±1	13±1	10.0±1.2	13±1	5.0±0.6	0.7±0.1	15±2	15±2
Eu	3.0±0.4	3.4±0.4	2.6±0.4	3.4±0.5	1.4±0.2	0.20±0.07	3.7±0.4	3.4±0.4
Gd	11±1	12±1	9.3±1.0	12±1	7.0±0.8	0.7±0.8	13±1	12±1
Tb	1.4±0.2	1.6±0.2	1.2±0.2	1.6±0.2	0.6±0.1	0.20±0.06	1.7±0.2	1.5±0.2
Dy	8.4±0.9	9.4±1.0	7.0±0.8	9.1±0.9	3.7±0.4	1.0±0.3	10±1	9.4±1.0
Ho	1.6±0.2	1.8±0.2	1.3±0.2	1.7±0.2	1.0±0.1	0.20±0.05	1.8±0.2	1.7±0.2
Er	4.5±0.4	5.0±0.5	3.8±0.4	5.0±0.4	2.9±0.4	0.50±0.02	5.4±0.5	4.9±0.5
Tm	0.6±0.1	0.7±0.1	0.5±0.1	0.7±0.1	0.3±0.1	0.10±0.04	0.7±0.1	0.7±0.1
Yb	2.1±0.3	2.3±0.3	1.7±0.2	2.3±0.3	1.1±0.3	0.30±0.05	2.4±0.3	2.3±0.3
Lu	0.6±0.1	0.6±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1	0.3±0.1	0.10±0.04	0.6±0.1	0.6±0.1
Sc	3.0±0.3	3.7±0.4	2.8±0.3	3.7±0.3	3.5±0.3	4.4±0.4	5.2±0.4	4.0±0.4
Y	20±2	23±2	20±2	24±2	13±2	21±2	28±2	24±2
HO, % мас	10	9	11	15	-	-	9	17

(растворы 1, 3, 5,7) или механоактивированной пробы (раствор 2), либо навеску золы 0.022 г после отжига лигнита при  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (растворы 4, 6 и 8) подвергали процедуре микроволнового растворения, изложенной в экспериментальной части. Навеска 22 мг золы определена как эквивалент остатка после прокаливания лигнита при  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При приготовлении раствора 2 исследовали влияние предварительной механохимической обработки пробы на полноту ее растворения. Поскольку лигниты являются слабоуглеродистыми породами с сохранением структуры древесины, то механохимическое воздействие может существенно изменять их структуру и химический состав [11–14].

Данные, представленные в табл. 1, наглядно демонстрируют, что состав реакционной смеси существенно влияет на содержание аналитов в растворах. Этот факт подтверждает важность исследований по подбору состава реакционной смеси. Поскольку акцент работы направлен на определение РЗЭ и Ge, то содержание остальных аналитов определялось в режиме полуквалиметрического анализа. В табл. 1 видно, что максимальные содержания аналитов, в том числе Ge и РЗЭ, обнаружены в растворах, полученных после растворения лигнита или золы в реакционной смеси на основе смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{HNO}_3$  (растворы 7 и 8). По-видимому, данное сочетание кислот способствует не только наиболее полному растворению элементов пробы, но и образованию устойчивых соединений, обеспечивающих их сохранение в растворе. При использовании смеси с HF (растворы 5 и 6) наблюдалось занижение уровней содержания Ge и РЗЭ. Вероятно, в этом случае образующиеся нерастворимые фториды РЗЭ при остывании раствора осаждаются на стенках сосуда, а Ge теряется из раствора в виде летучего соединения  $\text{GeF}_4$ . Наименьшее содержание аналитов определено в растворе на основе царской водки (раствор 1). При добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  к царской водке, как и во всех смесях с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , перечисленных ниже, наблюдалось бурное газовыделение, что снизило воспроизводимость результатов, поэтому данный вариант растворения пробы в дальнейшем не применяли. Кроме представленных в табл. 1 были приготовлены растворы на основе концентрированной  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 2:2$ ,  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ ,  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2:2:1$ ,  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ . Все перечисленные растворы содержали Cu, Ba, Sr, Ge и РЗЭ на уровне растворов 1, 3, 4 или меньше. Таким образом, перечисленное в этой серии сочетание кислот не эффективно для растворения проб лигнита. Кроме того, в табл. 1 на примере растворов с царской водкой показано, что предварительная механохимическая активация лигнита способствует увеличению степени извлечения Ge и РЗЭ (раствор 2). Поэтому был поставлен эксперимент, где предварительно механоактивированная проба растворялась аналогично раствору 7 (в табл. 1 не показано). Но содержание аналитов в этом растворе было близко к раствору 7, то есть данное сочетание кислот оптимально для наиболее полного извлечения аналитов и дополнительная механоактивация не требуется.

Следует отметить, что при растворении лигнита с использованием реализуемых схем, исключая растворы 5 и 6, формировался нерастворимый остаток (НО), массовая доля которого составляла от 9 до 17 % по отношению к навеске пробы. Поскольку масса НО не отражает истинного значения не перешедших в раствор элементов, т.к. содержит оксиды, образующиеся в процессе отжига, и нерастворимые соли элементов, образующиеся при растворении, то вклад массы НО можно рассматривать как незначительный в пределах доверительных интервалов погрешностей определения элементов.

Таким образом, показано, что наиболее полное извлечение элементов из пробы золы лигнита происходит при использовании реакционной смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{HNO}_3=3:1$ .

Однако основной и более важной задачей, поставленной в настоящей работе, является определение в лигнитах Касского месторождения Ge и РЗЭ. Поскольку лигниты имеют сложный элементный состав, при использовании метода ИСП-МС для исследования состава нельзя исключить проявления полиатомных интерференций, т.е. наложения сигналов от полиатомных ионов, формирующихся в плазме и имеющих массы, близкие к изотопам определяемых элементов. Для устранения полиатомных интерференций применяли систему тройного квадруполя с реакционно-столкновительной ячейкой с использованием кислорода в качестве реакционного газа. При этом для определения РЗЭ был применен подход со сдвигом масс (mass-shift methods) с установкой на квадруполе Q2 значения массы изотопа, превышающего таковое для квадруполя Q1 на 16 а.е.м. Определение содержания Ge проводилось без сдвига масс. Для начала определяли пределы обнаружения РЗЭ и Ge по  $3\sigma$ -критерию, данные представлены в табл. 2.

Далее с использованием реакционно-столкновительной ячейки был поставлен эксперимент “введено-найдено” (метод добавок) для двух серий образцов, приготовленных микроволновым автоклавным растворением лигнита в смесях кислот  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{HNO}_3 = 3:1$  и в  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ :  $\text{HF} = 2:2:0.5$ . Для этого использовали 0.1 мл либо 1.0 мл раствора МЭС-РЗЭ для введения

Таблица 2. Условия определения РЗЭ и германия методом ИСП-МС с применением реакционно-столкновительной ячейки с кислородом в качестве реакционного газа

Table 2. Conditions of Ge and rare-earth elements determination by the ISP-MS with collision/reaction cell and oxygen as a reaction gas.

Элемент	Масса изотопа, а.е.м.	Q-1, а.е.м.	Q-2, а.е.м.	Предел обнаружения в растворе, мкг/л
<b>Ge</b>	72	72	72	0.2
<b>Sc</b>	45	45	61	0.02
<b>Y</b>	89	89	105	0.005
<b>La</b>	139	139	155	0.002
<b>Ce</b>	140	140	156	0.02
<b>Pr</b>	141	141	157	0.002
<b>Nd</b>	146	146	162	0.05
<b>Sm</b>	147	147	163	0.03
<b>Eu</b>	153	153	169	0.001
<b>Gd</b>	157	157	173	0.005
<b>Tb</b>	159	159	175	0.005
<b>Dy</b>	163	163	179	0.003
<b>Ho</b>	165	165	181	0.001
<b>Er</b>	166	166	182	0.001
<b>Tm</b>	169	169	185	0.0007
<b>Yb</b>	172	172	188	0.005
<b>Lu</b>	175	175	191	0.005

добавок в количестве 50 мг/кг либо 500 мг/кг соответственно, а также 0.1 мл либо 1.0 мл раствора Ge для введения его в количестве 50 мг/кг либо 500 мг/кг наносили на поверхность навески лигнита (0.100 г), высушивали под ИК-лампой до постоянного веса и растирали в ступке из оргстекла. Затем пробы растворяли в микроволновой печи с применением смесей реагентов как в растворах 5 и 7 (табл. 1), доводили конечный объем до 50 мл, затем разбавляли раствор и анализировали с применением метода ИСП-МС с реакционной ячейкой в варианте “со сдвигом масс”. В каждом эксперименте проводили 3 параллельных определения, через все стадии ставили контрольный опыт, который учитывали при расчетах. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в растворе с использованием смеси кислот  $H_3PO_4$ :  $HNO_3 = 3:1$  найденное содержание аналитов в пробе без введения добавок МЭС-РЗЭ и Ge, а также в пробах с учетом введенных их количеств находится в допустимых пределах. Относительное стандартное отклонение результатов определения составило 10–20 %, наблюдается удовлетворительная сходимости результатов эксперимента “введено-найденно”. Также в табл. 3 показано, что при ис-

Таблица 3. Результаты определения германия и РЗЭ в образце Касского лигнита в рамках эксперимента “введено-найденно” (в пересчете на сухое вещество), мг/кг ( $1 \cdot 10^{-4}$  % мас.) с использованием реакционно-столкновительной ячейки

Table 3. Content of Ge and rare-earth elements in the Kass lignite sample in accordance with “entered-found” experiment with use of the collision / reaction cell (in terms of the dry material), mg/kg ( $1 \cdot 10^{-4}$  % мас.).

Элемент	СОСТАВ СМЕСИ					
	$H_3PO_4$ : $HNO_3=3:1$			$HNO_3$ : $HCl$ : $HF=2:2:0.5$		
	Исходное содержание в пробе	Найдено (введено – 50 мг/кг)	Найдено (введено – 500 мг/кг)	Исходное содержание в пробе	Найдено (введено – 50 мг/кг)	Найдено (введено – 500 мг/кг)
Ge	80±9	170±50	540±80	45±6	90±10	50±8
Sc	20±5	60±8	510±70	7.5±0.8	55±6	500±60
Y	70±8	120±30	540±80	30±3	65±7	500±60
La	130±10	160±30	580±80	40±6.0	90±10	540±60
Ce	330±40	350±40	760±90	80±10	120±10	530±50
Pr	40±5	90±10	530±80	10±1	64±7	470±60
Nd	160±20	200±30	680±80	110±20	160±20	580±60
Sm	30±5	70±7	530±80	25±4	70±6	540±60
Eu	10±2	60±8	510±70	2.3±0.4	50±4	490±70
Gd	30±5	80±15	550±70	15±2	60±4	500±70
Tb	4.4±0.6	50±5	500±70	1.2±0.2	50±5	480±70
Dy	22±3	70±9	500±70	7.2±0.9	55±5	510±50
Ho	4.0±0.6	50±7	510±70	2.0±0.3	50±6	490±70
Er	12±3	60±6	520±80	6.0±0.8	50±5	510±50
Tm	2.2±0.3	50±5	510±70	0.6±0.2	50±5	480±60
Yb	4.3±0.6	*30±4	**250±30	2.2±0.3	*30±4	**250±30
Lu	2.1±0.4	50±7	510±80	2.0±0.3	50±5	510±50

\* введено 25 мг/кг, \*\* введено 250 мг/кг.

пользовании реакционной смеси  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ :  $\text{HF} = 2:2:0.5$  результаты определения содержания элементов занижены по сравнению с таковыми для реакционной смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{HNO}_3 = 3:1$ . Это подтверждает ранее высказанное предположение об образовании летучих и нерастворимых фторидов в процессе пробоподготовки образцов. Кроме того, для реакционной смеси на основе  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ :  $\text{HF} = 2:2:0.5$  результаты анализов лежат за пределами допустимых погрешностей, что еще раз доказывает нецелесообразность применения  $\text{HF}$  в пробоподготовке образцов углеродистых материалов для анализа определения содержания в них  $\text{Ge}$  и  $\text{PЗЭ}$ .

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе на примере лигнита Касского месторождения предложена оптимальная схема пробоподготовки слабоуглефицированных пород, которая обеспечивает удовлетворительные метрологические характеристики определения макро- и микроэлементов с применением метода ИСП-МС с реакционно-столкновительной ячейкой. При этом погрешность измерений не превышает 30 %. Методом ДТГ изучено поведение исследуемого объекта в процессе термической обработки и выбрана оптимальная температура его озоления. Показано, что при отжиге при  $T=500$  °С массовая доля золы не превышает 22 % мас. При растворении лигнита или его золы максимальный переход элементов в раствор достигается при использовании реакционной смеси на основе фосфорной и азотной кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{HNO}_3 = 3:1$ ). Применение механохимической активации в процессе подготовки пробы к анализу обеспечивает наиболее полное растворение германия, для извлечения которого углеродистые породы рассматривают как потенциальное сырье. Показано, что использование лигнита или его золы не влияет на результаты анализа. Однако предварительное озоление пробы рекомендуется при серийном проведении анализов слабоуглефицированных пород с точки зрения бережной эксплуатации прибора, для предотвращения оседания на стенках капилляров, форсунок и внутренних поверхностях ИСП-МС-спектрометра органических форм элементов.

### Список литературы/ References

1. Самойленко А. Г. Статистический анализ зольности и влажности угля Харанорского буругольного месторождения. *Вестник ЗабГУ* 2014. 106(03), 24–32. [Samoilenko A. G. Statistical analysis of ash content and moisture content of the Kharanor brown coal deposit. *ZabSU Bulletin* 2014. 106(03), 24–32. (In Russ.)]
2. Шиманский А. Ф., Подкопаев О. И., Копыткова С. А., Балакчина Е. С., Кравцова Е. Д. Определение содержания германия в лигнитах Нижнего Приангарья. *Вестник СиБГАУ* 2015. 16(1), 241–245. [Determination of the content of germanium in lignites of the Lower Angara region. *SibGAU Bulletin* 2015. 16(1), 241–245. (In Russ.)]
3. Rozhdestvina V.I., Kiseleva A. A., Sorokin A. P., Kuz'minykh V.M. A gold content in brown coal and combustion products. *J Min. Sci* 2011. 47(6), 842–849. DOI: 10.1134/S 1062739147060189.
4. Подкопаев О. И., Копыткова С. А., Балакчина Е. С., Шиманский А. Ф., Кравцова Е. Д. Определение содержания германия и редкоземельных металлов в минеральном сырье. *Решетневские чтения* 2015. 1, 541–543. [Determination of the content of germanium and rare earth metals in mineral raw materials. *Reshetnevreadings* 2015. 1, 541–543. (In Russ.)]

5. Озерский А. Ю., Еханин А. Г. Перспективы изучения и освоения ресурсов германия в нижнемеловых лигнитах Касской площади. *Известия ТПУ 2009*. 314(1), 41–43. [Ozerskiy A. Yu., Ekhanin A. G. Prospects for the study and development of germanium resources in the Lower Cretaceous lignites of the Kass area. *TPUNews 2009*. 314(1), 41–43. (In Russ.)]

6. Макаров В. А., Подкопаев О. И., Козьмин Д. Г., Наидко В. И., Шиманский А. Ф., Копыткова С. А. Лигниты среднего течения р. Енисей и перспективы их использования для производства германия. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии 2014*. 7(7), 862–871. [Lignites of the middle reaches of the river. Yenisei and prospects of their use for the production of germanium. *J of the Siberian Federal University. Technique and Technologies 2014*. 7(7), 862–871. (In Russ.)]

7. Подкопаев О. И., Балакчина Е. С., Лосев В. Н., Копыткова С. А., Кулагин В. А., Шиманский А. Ф. Разработка методики определения редкоземельных элементов в золе лигнитов. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии 2016*. 9(8), 1238–1246. [Podkopaev O. I., Balakchina E. S., Losev V. N., Kopytkova S. A., Kulagin V. A., Shimansky A. F. Development of a method for the determination of rare earth elements in lignite ash. *J of the Siberian Federal University. Technique and Technologies 2016*. 9(8), 1238–1246. (In Russ.)]

8. Аношкина Ю. В., Асочакова Е. М., Бухарова О. В., Отмахов В. И., Тишин П. А. Оптимизация условий пробоподготовки углеродистых геологических проб для последующего анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Аналитика и контроль 2013*. 17(1), 47–58. [Anoshkina Yu. V., Asochakova E. M., Bukharova O. V., Otmakhov V. I., Tishin P. A. Optimization of sample preparation conditions for carbonaceous geological samples for subsequent analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytics and Control 2013*. 17(1), 47–58. (In Russ.)]

9. Вотяков С. Л., Киселева Д. В., Розанов А. Ю., Чередниченко Н. В., Ушатинская Г. Т. Мультиэлементный масс-спектрометрический микроанализ в исследованиях биоминеральных образований. *Литосфера 2007*. 1, 123–137. [Votyakov S. L., Kiseleva D. V., Rozanov A. Yu., Cherednichenko N. V., Ushatinskaya G. T. Multi-element massspectrometric microanalysis in studies of biomineral formations. *Lithosphere 2007*. 1, 123–137. (In Russ.)]

10. Аношкина Ю. В., Асочакова Е. М., Бухарова О. В., Тишин П. А. Усовершенствование схем химической пробоподготовки углеродистых пород с последующим анализом высокозарядных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Вестник ТГУ 2012*. 359, 178–181. [Anoshkina Yu. V., Asochakova E. M., Bukharova O. V., Tishin P. A. Improvement of schemes for chemical sample preparation of carbonaceous rocks with subsequent analysis of highly charged elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *TSU Bulletin 2012*. 359, 178–181. (In Russ.)]

11. Mikushina I. V., Troitskaya I. B., Dushkin A. V., Olkhov Y. A., Bazarnova N. G. Transformations of wood structure under mechanochemical treatment. *Chemistry for Sustainable Development 2003*. 11(2), 363.

12. Mikushina I. V., Troitskaya I. B., Dushkin A. V., Bazarnova N. G. Changes in the chemical composition of wood during mechanochemical treatment. *Chemistry for Sustainable Development 2002*. 10, 443.

13. Urazova T. S., Bychkov A. L., Lomovskii O. I. Mechanochemical modification of the structure of brown coal humic acids for preparing a sorbent for heavy metals. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2014.87(5), 651–655. DOI: 10.1134/S 1070427214050206.

14. Skripkina T., Bychkov A., Tikhova V., Smolyakov B., Lomovsky O. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water. *Environmental Technology and Innovation* 2018.11, 74–82. DOI: 10.1016/j.eti.2018.04.010