

微波消解-耐氢氟酸系统电感耦合等离子体发射光谱法测定 铌钽矿中的铌和钽

马生凤, 温宏利, 李冰, 王蕾, 朱云

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 铌、钽在氢氟酸介质中能够形成稳定的溶液, 使用耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)有利于提高分析的准确性。本文采用模块化的小罐型、多罐体组合(70罐/组)酸溶罐体的微波消解溶样模式, 结合ICP-OES仪器的耐氢氟酸进样系统, 建立了测定铌钽矿中铌、钽的分析方法。本方法加快了酸溶的溶样速度, 溶样时间从原来的48 h减少至1 h, 且在氢氟酸介质中测定, 避免了高含量铌、钽在低酸度介质中容易水解的影响。方法检出限为铌5.58 $\mu\text{g/g}$, 钽5.87 $\mu\text{g/g}$ 。本方法应用于测定铌钽精矿(19% Nb_2O_5 , 27% Ta_2O_5)的分析结果与碱熔方法一致, 能够测定 Nb_2O_5 含量在42 $\mu\text{g/g}$ ~ 19% 和 Ta_2O_5 含量在86 $\mu\text{g/g}$ ~ 27% 高低品位的铌钽矿, 尤其对于铌、钽在百分含量以上的铌钽矿具有优势。

关键词: 铌钽矿; 铌; 钽; 微波溶样; 电感耦合等离子体光谱法; 耐氢氟酸系统

中图分类号: O614.511; O614.512; O657.31

文献标识码: B

铌、钽属难熔稀有金属, 它们的物理化学性质很相似, 在自然界中总是相互伴生。由于铌钽矿的矿物组合复杂, 干扰铌钽测定的元素种类较多, 且钽、铌化学性质相似, 因此铌钽矿石矿物的化学成分分析一直是研究的难点之一, 尤其是测定铌、钽在百分含量以上的铌钽矿。文献中已有很多分析铌钽矿的方法, 目前主要是应用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)^[1-9]进行测定。

铌钽矿石的溶矿方法有酸溶法^[1-4,9]、微波消解法^[5-6]、碱熔法^[2,7-9]等。酸溶法通常采用氢氟酸-硝酸体系消解, 碱熔法通常采用过氧化钠或氢氧化钠-过氧化钠熔融。张军等^[2]、许涛等^[9]采用酸溶法和碱熔法处理铌钽矿样品, ICP-OES法测定, 但铌钽样品铌钽含量比较低, 不足0.5%, 所以两种消解方法分析铌钽的结果比较一致。相比较而言, 酸溶法可以提高工作效率, 同时还节能环保, 当样品含量低于检出限时, 还可以分取稀释后用ICP-MS法测定^[10-12]。但是传统的ICP-OES、ICP-MS仪器测定方法, 通常需要赶掉分解的溶液中的氢氟酸, 再用酒石酸保护复溶、提取, 实验发现在酒石酸介质中高浓度的铌、钽的测定结果仍然会偏低, 主要是因为

铌、钽在蒸干形成盐类之后, 很难再完全溶解到除了氢氟酸以外的溶液中, 不加氢氟酸时, 铌、钽部分溶解在酒石酸溶液中, 形成不稳定的溶液。而经典的国家标准方法——光度法不仅测定过程繁琐, 而且测定钽、铌矿石的范围比较窄(铌0.0010% ~ 1.0%, 钽0.0050% ~ 1.0%), 仅能准确测定1%以下含量的铌钽矿。

微波能穿透绝缘体介质, 直接把能量辐射到有电介特性的物质上, 可以完全溶解矿石中的铌、钽。但是普通的微波单次分解样品的量比较少, 一般单次溶样12~24个, 不能支持大批量样品的分析测试。本文采用模块化的小罐型、多罐体组合(70罐/组)的封闭性双层结构的酸溶罐体的微波消解溶样模式, 样品用氢氟酸、硝酸微波消解后不需要赶氢氟酸, 定容后直接利用耐氢氟酸系统的ICP-OES测定铌钽矿中铌、钽等易水解元素, 建立了高、低品位铌钽矿的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作参数

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美

收稿日期: 2015-03-18; 修回日期: 2016-05-05; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项项目资助(2011YQ140147); 中国地质大调查项目资助(12120113014300)

作者简介: 马生凤, 副研究员, 现从事化学分析测试方法研究。E-mail: mashf@cags.ac.cn.

国 PerkinElmer 公司),采用同心雾化器及旋流雾室,耐氢氟酸系统。仪器工作参数为:ICP 射频功率 1300 W,辅助气流量 0.2 L/min,冷却气流量 10.0 L/min,载气流量 0.5 L/min,氩气吹扫光路系统,轴向观测,观测距离为 3,溶液提升量 1.5 mL/min。

使用耐氢氟酸的刚玉中心管、雾室和雾化器。

1.2 标准溶液和主要试剂

铌、钽单元素标准储备溶液:购买浓度为 1000 μg/mL(1 mol/L 氢氟酸介质)单元素标准储备溶液(中国计量科学研究院)。

蒸馏水:经 Mili-Q 离子交换纯化系统纯化,电阻率达到 18 MΩ·cm。

硝酸(1.42 g/mL),氢氟酸(1.16 g/mL)。

1.4 样品分解和测定

称取 0.0500~0.1000(精确至 0.01 mg) 铌钽矿石试样(粒径应小于 74 μm)放置于专用的微波消解罐中,加入 1.5 mL 氢氟酸和 1.0 mL 硝酸,密封。将消解罐放入微波消解仪中,按表 1 的条件进行程序消解。冷却后取出内罐,将溶液转移至 50.0 mL 或 100 mL 塑料容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度,此溶液直接用于 ICP-OES 测定(高含量的铌钽样品需要不同倍数稀释后测定)。

点燃等离子体并稳定 30 min 后,用标准工作溶液对仪器进行标准化。以配制的空白溶液作为低点,用一个或多个标准溶液作为高点,以两点或多点建立校准曲线,然后对样品溶液进行测定。测定过程中,每间隔几个样品测定一个标准样品,对检测结果进行监控。

表 1 铌钽矿微波分解条件

Table 1 The microwave decomposition conditions of niobium-tantalum ore

微波消解步骤	控制温度(℃)	消解时间(min)	功率(W)
1	130	15	1200
2	160	15	1200
3	190	25	1200

2 结果与讨论

2.1 溶矿方式的选择

本文采用由测定国家地质实验测试中心与上海新仪微波仪器公司共同研制的新型微波仪器,这是一种小罐型、多罐体组合模块微波消解熔样装置。其特点是将常规的封闭溶样器和微波溶样器结合,一次可容纳 70 个样品溶样罐,比常用的微波溶样罐

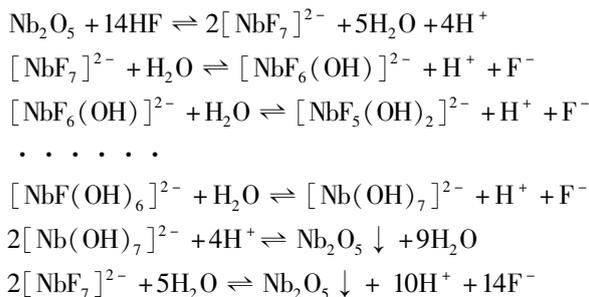
的数量(12~24 个)大大增加,采用改良的聚四氟乙烯材料加工溶样内罐,比常规的封闭溶样罐^[10-11]压力和温度都有一定提高(单只罐体最高耐压 5 MPa,最高使用温度 200℃),既提高了样品消解通量又充分利用了微波消解的能力,使其更适合于难溶地质样品的消解。

该新型微波仪器采用了航空非金属新型高强度纤维材料制作溶样罐外套,解决了常规封闭溶样器不锈钢金属外套被酸腐蚀易于污染的问题。经过多次实验,确定了微波分解铌钽矿的条件列于表 1。70 个铌钽矿样品在 1 h 内完成了分解,而封闭酸溶^[10-11]需要 48 h,显著缩短了样品分解时间。而且这种新型微波仪器比普通微波仪器单次分解样品的量多出几倍,比较适合实验室的大批量样品分析,大大提高了铌钽矿的分析效率和分析结果的及时率。

2.2 耐氢氟酸进样系统测定主要原理

采用耐氢氟酸进样系统的 ICP-OES 和 ICP-MS 仪器,高、低含量的铌钽矿样品经硝酸和氢氟酸分解后不赶氢氟酸,定容后均可直接测定。邵海舟等^[4]建立了用硝酸和氢氟酸溶样,使铌以稳定可溶性络合物形态存在,利用 ICP-OES 耐氢氟酸系统测定铌铁中的铌的含量可以达到 65%。王蕾等^[13]采用封闭压力酸溶的方法分解钨矿石样品,再用耐氢氟酸进样系统的 ICP-OES 测定钨的含量,有效地解决了钨在酸性介质中极易水解而影响其准确测定的问题。

在氢氟酸存在时,铌、钽以氟配离子状态([NbF₇]²⁻、[TaF₇]²⁻)存在,成为稳定的真溶液,有效防止了铌、钽的水解。



2.3 酸用量实验

由于铌钽标准物质的含量比较低,实验选用铌钽含量较高的稀有稀土矿石标准物质 GBW07185 进行实验。称取 0.1000 g 的 GBW07185 样品 9 个,其中 3 个样品加入 5.0 mL 氢氟酸 + 1.0 mL 硝酸,3 个样品加入 2.5 mL 氢氟酸 + 1.0 mL 硝酸,另 3 个样品加入 1.5 mL 氢氟酸 + 1.0 mL 硝酸,微波酸溶,冷却后取出内罐,将溶液转移至 50 mL 塑料容量瓶

中,用蒸馏水稀释定容至刻度,此溶液直接用于 ICP-OES 测定。测定结果(表 2)表明,三种酸溶体系都可以很好地溶解铌钽矿石,铌、钽的测定结果和推荐值一致,但考虑到氢氟酸的腐蚀性以及环境污染等因素,本方法最终选择 1.5 mL 氢氟酸 + 1.0 mL 硝酸分解样品。

表 2 不同酸度条件下铌、钽测定结果

Table 2 Analytical results of Nb and Ta under the different acidity

GBW07185 样品	5.0 mL 氢氟酸 +1.0 mL 硝酸		2.5 mL 氢氟酸 +1.0 mL 硝酸		1.5 mL 氢氟酸 +1.0 mL 硝酸	
	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta
3次 分次测定值 ($\mu\text{g/g}$)	3792 3539 3701	8596 8803 8734	3733 3767 3665	8313 8518 8535	3733 3767 3665	8513 8518 8563
测定平均值 ($\mu\text{g/g}$)	3677	8711	3722	8455	3722	8531
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	3635 \pm 70	8353 \pm 164	3635 \pm 70	8353 \pm 164	3635 \pm 70	8353 \pm 164
RSD (%)	3.5	1.2	1.4	1.6	1.4	0.3
相对误差 (%)	1.2	4.3	2.4	1.3	2.4	2.1

2.4 称样量的影响

通过实验考察了不同称样量对分解效果的影响,分别称取 50.0、100.0、200.0 mg 的样品,分别加入 1.5 mL 氢氟酸、1.0 mL 硝酸,微波消解后分别用蒸馏水定容到 25、50.0、100 mL 塑料容量瓶中,即稀释 500 倍,ICP-OES 测定的结果见表 3,铌、钽含量的测定结果都与其标准值一致。

一般对粒度小于 74 μm (200 目)的样品测试,取样 100 mg 可以保证取样代表性。就仪器测定来说,称样 25.00 mg 就可以实现分析测定,但为了保证取样的代表性,常常要求加大取样量。从实验结果可以看出,该方法可以溶解 50.0 ~ 200.0 mg 的铌钽矿。

表 3 称样量的影响

Table 3 Effect of sample weight

称样量 (mg)	Nb_2O_5		Ta_2O_5	
	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)
50.0	5310		10314	
100.0	5281	5200 \pm 100	10457	10200 \pm 20
200.0	5258		10351	

2.5 标准曲线和方法检出限

用市售的 1 mg/mL 铌、钽单元素标准储备溶液(1 mol/L 氢氟酸介质)配制浓度为 0 ~ 100 $\mu\text{g/mL}$

的铌钽混合校准溶液。根据测定样品含量的高低,可以选高浓度或者低浓度系列。该方法比较常用的 Nb、Ta 标准系列为 0.0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/mL}$,铌、钽线性方程的相关系数均大于 0.9999,线性良好。

方法检出限是用该方法流程空白 10 次测定结果的 3 倍标准偏差计算,是最佳仪器条件测定。测定元素 Nb 所选谱线波长 269.706 nm,方法检出限为 5.58 $\mu\text{g/g}$;Ta 所选谱线波长 240.063 nm,方法检出限为 5.87 $\mu\text{g/g}$ 。

2.6 方法精密度和准确度

选用铌、钽的标准物质 GBW07154(钽矿石)、GBW07155(钽矿石),以及铌、钽含量较高的稀有稀土矿石标准物质 GBW07185 进行方法准确度实验。主要步骤为:称取 0.1000 g 的 GBW07154、GBW07155、GBW07185,分别加 1.50 mL 氢氟酸、1.0 mL 硝酸,按微波消解条件分解后,冷却、定容至 25.0 mL,GBW07154、GBW07155 溶液直接用 ICP-OES 测定,含量较高的 GBW07185 溶液稀释 1 倍后用 ICP-OES 测定。从表 4 分析结果来看,测定值都与标准值相一致。

表 4 精密度和准确度实验

Table 4 Precision and accuracy tests of the method

标准物质 编号	Nb_2O_5				Ta_2O_5			
	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	相对误差 (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	相对误差 (%)
GBW07154	43.3	42.3 \pm 2.5	6.0	2.3	85.9	88.6 \pm 6.0	5.2	-3.0
GBW07155	466	430 \pm 30	6.1	8.4	684	700 \pm 60	5.2	-2.3
GBW07185	5288	5200 \pm 100	3.7	1.7	10444	10200 \pm 20	1.9	2.4

由于 GBW07154(钽矿石)、GBW07155(钽矿石)的铌、钽值比较低,用 0.0、0.50、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 三点标化的测试结果好于该方法提供的标准系列(0.0、1.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/mL}$)。因此为了提高测定的准确度,低含量的铌、钽应该采用测定低浓度的标准系列,高浓度的溶液采用高浓度的标准系列,或者稀释后测定。实验发现,将上述的分解液稀释,采用耐氢氟酸系统的 ICP-MS,能同时测定铌钽矿中的 Li、W、Cu、Zn 等元素。

3 实际样品分析

由于现有的铌钽标准物质的铌、钽值较低,利用 ICP-OES 线性范围宽的优势,用本法测定高品位的铌钽精矿,从表 5 实验结果来看,使用本方法分析铌

钽精矿的测定结果与过氧化钠碱熔后 ICP - OES 测定的结果一致。

表5 本法和碱熔 ICP - OES 方法的测定结果比较

Table 5 A comparison of analytical results of Nb and Ta determined by this method and alkali fusion method

样品编号	Nb ₂ O ₅ 含量			Ta ₂ O ₅ 含量		
	本方法 测定值 (%)	碱熔方法 测定值 (%)	相对 误差 (%)	本方法 测定值 (%)	碱熔方法 测定值 (%)	相对 误差 (%)
样品1	7.6	7.82	-2.7	15.32	14.7	4.2
样品2	19.28	18.99	1.5	27.4	26.9	1.9

4 结论

本研究采用的新型微波仪器,容量大,一次可容纳 70 个样品溶样罐,比普通微波仪器单次分解样品量多出几倍,有利于大批量的分析测试,同时与具有耐氢氟酸系统的 ICP - OES 仪器相结合分析钽钼矿,得到了比较理想的实验结果,Nb₂O₅测定范围为 42 μg/g ~ 19%,Ta₂O₅测定范围为 86 μg/g ~ 27%。

该方法用硝酸和氢氟酸分解钽钼矿后不赶氢氟酸,分解液定容后直接用配制耐氢氟酸进样系统的 ICP - OES 测定,简化了解析流程,使得钽钼矿石中的易水解元素钽、钼的分析变得简单,提高了分析速度,尤其是解决了高品位钽钼矿的分析难题,也适合测定 μg/g 级低品位的钽钼原矿。

5 参考文献

[1] 姚玉玲,吴丽琨,刘卫,等.乙醇增敏-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石及选冶样品中的钽钼[J].岩矿测试,2015,34(2):224-228.
Yao Y L, Wu L K, Liu W, et al. Determination of Nb and Ta in Ores and Metallurgical Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Ethanol as a Sensitizer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(2): 224-228.

[2] 张军,陈慧莲,曾宇斌.两种钽钼矿石消解方法的对比研究[J].广州化工,2014,42(10):120-121.
Zhang J, Chen H L, Zeng Y B. A Comparative Study of Two Kinds of Niobium Tantalum Ore Digestion Method[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(10): 120-121.

[3] 李韶梅,王国增,赵军,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定钽铁中钽和钼[J].冶金分析,2012,32(3):48-50.
Li S M, Wang G Z, Zhao J, et al. Determination of Niobium and Tantalum in Ferroniobium by Inductively Coupled

Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(3): 48-50.

[4] 邵海舟,刘成花.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钽铁中钽钼钽钼硅铝磷[J].冶金分析,2011,31(12):54-57.
Shao H Z, Liu C H. Determination of Niobium, Titanium, Tantalum, Silicon, Aluminium and Phosphorus in Ferroniobium Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(12): 54-57.

[5] 成勇,彭慧仙,袁金红,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钽钼磁铁矿中钽钼钼铬[J].冶金分析,2013,33(3):50-54.
Cheng Y, Peng H X, Yuan J H, et al. Determination of Zirconium, Niobium, Vanadium and Chromium in Vanadium Titano-Magnetite Ore by Microwave Digestion Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(3): 50-54.

[6] 倪文山,张萍,姚明星,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中钽钼[J].冶金分析,2010,30(8):50-53.
Ni W S, Zhang P, Yao M X, et al. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Niobium and Tantalum in Ore Sample after Microwave Digestion[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(8): 50-53.

[7] 崔爱瑞,张弘强. ICP - AES 法测定精选钽钼矿中 Nb₂O₅, ZrO₂ 以及高含量稀土总量[J]. 稀土, 2009, 30(6): 71-73.
Cui A R, Zhang H Q. Determination for High Content Nb₂O₅, ZrO₂, ΣREE in Niobium Tantalum Concentrate by ICP-AES[J]. Chinese Rare Earths, 2009, 30(6): 71-73.

[8] 王晓辉,郑诗礼,徐红彬,等. ICP - AES 法测定难分解钽钼矿渣多种金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 805-808.
Wang X H, Zheng S L, Xu H B, et al. Analysis of Metallic Elements in Refractory Tantalum-Niobium Slag by ICP-AES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(3): 805-808.

[9] 许涛,崔爱端,杜梅,等. 稀土钽钼矿中钽、钼、钨量的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 346-348.
Xu T, Cui A D, Du M, et al. Determination of Nb, Ta and Zr in REE-Nb-Ta Ore by ICP-AES[J]. Journal of Analytical Science, 2007, 23(3): 346-348.

[10] 何红蓼,李冰,韩丽荣,等. 封闭压力酸溶- ICP - MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.
He H L, Li B, Han L R, et al. Evaluation of Determining

- 47 Elements in Geological Samples by Pressurized Acid Digestion-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21 (5) : 8 - 12.
- [11] 张保科, 温宏利, 王蕾, 等. 封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6) : 737 - 744.
Zhang B K, Wen H L, Wang L, et al. Quantification of Multi Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Pressurized Decomposition Hydrochloric Acid Extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6) : 737 - 744.
- [12] 闫欣, 许荣华. 等离子体质谱法测定岩石中的锆、铪、铌、钽[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4) : 458 - 460.
Yan X, Xu R H. Determination of Zr, Hf, Nb, Ta in Rocks by ICP-MS [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2001, 20(4) : 458 - 460.
- [13] 王蕾, 张保科, 马生凤, 等. 封闭压力酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石中的钨[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5) : 661 - 664.
Wang L, Zhang B K, Ma S F, et al. Determination of Wolfram in Tungsten Ore by Pressurized Acid Digestion-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33 (5) : 661 - 664.

Preparation of Niobium-Tantalum Ore by Microwave Digestion and Determination of Nb and Ta Using Inductively Coupled Plasma-Optimal Emission Spectrometry with Hydrofluoric Acid-resistant System

MA Sheng-feng, WEN Hong-li, LI Bing, WANG Lei, ZHU Yun

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Niobium and tantalum in hydrofluoric acid to form a stable solution, niobium and tantalum content of niobium tantalum ore can be determined accurately using inductively coupled plasma-optimal emission spectrometry (ICP-OES) with hydrofluoric acid resistant system. This paper established the determination method of Nb and Ta in niobium-tantalum ore, by using modular small tank, multi digestion tank assembly (70 /group) of microwave digestion mode, and hydrofluoric acid resistant system of ICP-OES. This method reduced sample dissolution time of Nb and Ta, from 48 hours to 1 hour, and hydrofluoric acid medium could avoid the hydrolysis of high content Nb and Ta in low acid concentration media. The method detection limit of Nb is 5.58 g/g, and the detection limit of Ta is 5.87 g/g. The method is used to determine Nb-Ta concentrate, and the result is consistent with alkali-melting process. This method could be used to determine whether high-grade or low-grade niobium tantalum ore. The main advantage of this method is accurate for high-grade niobium-tantalum ore.

Key words: niobium-tantalum ore; niobium; tantalum; microwave melting; Inductively Coupled Plasma-Optimal Emission Spectrometry; hydrofluoric acid-resistant system