第29卷, 第3期
2009年3月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 29, No. 3, pp805-808
March, 2009

ICP-AES法测定难分解钽铌矿渣中多种金属元素

王晓辉[1,2], 郑诗礼[1*], 徐红彬[1], 张 懿[1]

1. 中国科学院过程工程研究所, 绿色过程与工程院重点实验室, 北京 100190
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘 要 采用ICP-AES方法测定了富锡难分解钽铌矿渣中的Ta, Nb, Sn, Ti, W, Fe, Mn, Al, Pb, Ce, Y, Sc, Pr, Sm, Nd, U, Th等17种元素的含量。样品前处理分两步进行, 首先用碳酸钾-硼酸在950 ℃熔融15 min, 然后用盐酸-酒石酸在90 ℃浸取30 min即可将样品溶解完全。分析过程中采用基体匹配的方法消除了熔融剂及锡对其他元素测定的干扰。该方法的相对标准偏差为0.27%~5.48%, 加标回收率为94.0%~109.6%。通过对测定结果的分析, 得出钽铌矿渣中含有丰富的Sn, Ta, Nb, Ti, W, Ce等有价金属, 具有很高的综合利用价值。同时渣中还含有少量放射性元素, 属放射性污染源。文章建立的分析方法, 操作简单、快速并可以实现多元素同时测定, 为研究难处理钽铌矿渣的综合利用提供了依据。

关键词 ICP-AES; 钽铌矿渣; 元素分析
中图分类号: O657.3 文献标识码: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)03-0805-04

引 言

钽、铌属于稀有贵重金属[1, 2]。目前, 国内外钽铌湿法冶金全部采用高浓氢氟酸法[3-6], 该方法用于处理难分解钽铌矿, 钽铌分解率只有85%左右, 且在分解过程中产生大量含钽、铌的矿渣。钽、铌常与稀土金属及锡、钛、钨、锰、铁、铅等金属伴生, 这些金属经氢氟酸分解后将部分或全部以氧化物或氟化物的形式进入矿渣中。此外, 钽铌矿还常与放射性元素铀、钍共生或伴生, 属放射性物质, 钽铌冶炼的分解渣将进一步富集原矿中的放射性核素, 其浓缩系数一般在2.56~6.19之间, 这表明原矿中的放射性核素绝大部分被迁移到分解渣中[7-9]。目前国内外一般采用建立专人看管的永久性渣场堆存的处理方法处置难分解钽铌矿冶炼渣, 这不仅严重浪费有价金属资源, 还因分解渣中含氟及放射性物质, 环境风险很大, 因此实现钽铌矿渣的综合利用具有资源利用和环境保护的双重意义。综合处理这部分矿渣的前提就是要能够实现钽铌矿渣的成分分析, 即准确测定出矿渣中各种金属元素的含量, 为有价元素的提取和分离提供理论依据。目前尚未见此方面的公开报道。

另外, 由于钽铌矿资源的多样性[10], 冶炼渣的组成相差极大, 本文所研究的冶炼渣属于难分解钽铌矿的富锡渣, 渣中锡石(SnO_2)含量达70%以上, 以往对于富锡物质的分析多采用碘化铵挥发法, 即在425~475 ℃下灼烧使碘化铵与锡石反应生成碘化锡挥发除去, 通过重量变化测出锡石的含量。该方法需用碘化铵反复处理, 操作烦琐费时, 不易控制, 且反复灼烧可能会造成试样中易挥发元素的部分损失, 影响测定结果。同时, 本文所研究的冶炼渣极难分解, 一般用来分解钽铌矿物的氢氟酸、焦硫酸钾及碳酸钠等均不能将其有效分解。

本文采用碳酸钾-硼酸分解试样, 经盐酸-酒石酸浸取后, 通过ICP-AES方法测定了富锡难分解钽铌矿渣中的Ta, Nb, Sn, Ti, W, Fe, Mn, Al, Pb, Ce, Y, Sc, Pr, Sm, Nd, U, Th等17种元素含量, 并采用基体匹配的方法消除熔融剂及锡对其他元素测定的干扰。ICP-AES与经典的火焰、电弧、火花光谱分析及原子吸收相比具有线性动态范围宽约4~5个数量级的独特性质, 还具有灵敏度高、稳定性好、分析速度快以及多元素同时分析等优点[11-14]。ICP-AES方法的用途也比较广, 可应用于多个方面[15-17]。本文为今后研究难处理钽铌矿渣的综合利用提供了依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器与工作条件

收稿日期: 2007-10-08, 修订日期: 2008-01-08
基金项目: 国家"十一五""863"计划课题项目(2006AA06Z129)资助
作者简介: 王晓辉, 1980年生, 中国科学院过程工程研究所博士研究生 e-mail: wangxh@home.ipe.ac.cn
* 通讯联系人 e-mail: slzheng@home.ipe.ac.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

使用 Optima 5300 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司): 轴向观测, 观察位置自动优化, 中阶梯光栅双光路二维色散分光系统, GEM TIPIM 型交叉雾化器, 三通道蠕动泵, 分段式电感耦合检测器 SCD, 40 MHz 自激式射频发生器, CFT-33 水冷循环系统。仪器工作参数如表 1 所示。

Table 1 Operational parameters of the spectroscopy

射频功率 /kW	雾化器流量 /(L·min⁻¹)	辅助气流量 /(L·min⁻¹)	冷却气流量 /(L·min⁻¹)	提升量 /(mL·min⁻¹)
1.3	0.8	0.2	15.0	1.5

1.2 试剂与标准溶液

试剂为盐酸, 酒石酸, 碳酸钾, 硼酸(优级纯); 氧化铀, 硫酸钍(光谱纯); 高纯水(Millipore Milli-Q 超纯水机)。

熔融剂: 按重量比 2∶1 称取碳酸钾和硼酸, 混磨均匀, 储存于塑料瓶内备用; 标准储备液: Nb, Ta, Sn, Ti, W, Fe, Mn, Al, Pb, Ce, Y, Sc, Pr, Sm, Nd 的标准储备液均为 1 mg·mL⁻¹(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院); U 和 Th 的标准液采用光谱纯的氧化铀、硫酸钍经酸溶后制备成 1 mg·mL⁻¹的储备液。基体溶液: 由于熔融剂用量及矿渣中锡的含量很大, 易对其他元素的测定产生基体干扰, 因此需进行基体匹配。采用光谱纯 SnO_2, 按 1.4 中的方法溶解, 稀释, 定容。

空白溶液: 测 Sn 所用空白溶液为 12% 酒石酸和 1% 盐酸溶液; 测其他元素所用空白溶液为将基体溶液用高纯水稀释 5 倍所得溶液。

混合标准溶液: 将标准储备液用高纯水稀释, 同时加入基体溶液(除 Sn 标外)至所需浓度。标准溶液分组如表 2 所示。

Table 2 Groups of standard solutions(μg·mL⁻¹)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nb	0			1.0	10.0								
Ta	0					10.0	40.0						
Sn	0	20.0	50.0										
Ti	0							5.0	20.0				
W	0							1.0	10.0				
Fe	0							1.0	5.0				
Mn	0							1.0	5.0				
Al	0			1.0	10.0								
Pb	0									1.0	10.0		
Ce	0									1.0	10.0		
Y	0												
Sc	0												
Pr	0											0.5	1.0
Sm	0											0.5	1.0
Nd	0											0.5	1.0
U	0							1.0	5.0			0.5	1.0
Th	0			0.5	1.0								

1.3 样品处理

钽铌矿渣由宁夏东方钽业股份有限公司提供。准确称取样品 0.1 g 于铂坩埚内(平行 6 份), 分别加入 1.2 g 熔融剂, 搅拌均匀, 放入 950 ℃ 马弗炉内熔融 15 min, 取出稍冷, 用水洗净坩埚外部, 将坩埚放入小烧杯中, 加入 25 mL 12% 的酒石酸溶液, 于 90 ℃ 保温 30 min, 加入 25 mL 浓 HCl, 搅匀, 放置冷却后, 转入 100 mL 容量瓶内, 用高纯水定容。再将该试液分别稀释 25 倍和 5 倍供 ICP-AES 测定。其中稀释 25 倍的样品用以单独测 Sn, 以确定 Sn 基体的含量, 并通过该测定值计算出配制基体溶液所需的光谱纯 SnO_2 的量。

2 结 果

2.1 分析波长的选择及背景的校正

ICP-AES 法对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线, 且同时具有同步背景校正功能, 因此实验中对每个测定元素选取2~3条谱线进行测定, 综合分析强度、干扰情况及稳定性, 选择谱线干扰少、精密度高的分析线。选择结果如表 3 所示。

2.2 方法检出限

在测定条件下, 连续测定空白溶液20次, 以其结果的三倍标准偏差所对应的浓度值为各元素的方法检出限, 结果见表 3 所示。

2.3 标准工作曲线

在选定的仪器操作条件下对混合标准溶液进行测试, 化学工作站自动绘制工作曲线, 其线性相关系数在 0.999 92~1.000 00 之间。

2.4 测定结果

将溶解后的待测液体用 ICP-AES 在选定实验条件下进行测定, 实验结果见表 4。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 3　Analytical wavelengths and detection limits of elements

元素	波长 /nm	方法检出限 /(μg·mL⁻¹)	元素	波长 /nm	方法检出限 /(μg·mL⁻¹)
Nb	269.706	0.013	Ce	401.239	0.056
Ta	226.230	0.060	Y	371.029	0.001
Ti	336.121	0.001	Sc	361.383	0.001
W	248.923	0.043	Pr	390.844	0.026
Fe	238.204	0.009	Sm	359.260	0.014
Mn	257.610	0.001	Nd	424.738	0.001
Al	394.401	0.015	U	424.167	0.152
Pb	217.000	0.124	Th	283.730	0.022
Sn	189.927	0.058			

Table 4　Determination resulus of elements in sample(n= 6)

元素	平均值 /(mg·g⁻¹)	RSD /%	元素	平均值 /(mg·g⁻¹)	RSD /%
Sn	567.7	1.30	Ce	11.80	2.09
Nb	21.46	0.61	Y	0.979 5	0.78
Ta	68.44	0.27	Sc	0.037 83	2.78
Ti	19.78	0.69	Pr	0.645 0	4.81
W	18.09	0.50	Sm	0.470 2	5.48
Fe	16.54	1.14	Nd	0.069 94	1.75
Mn	7.450	1.06	U	3.867	5.03
Al	8.316	1.58	Th	1.001	3.11
Pb	5.129	4.78			

由表 4 可知，钽铌矿渣中含有丰富的锡，另外，钽、铌、钛、钨、铁的含量也较丰富。同时，矿渣中还含有少量的稀土元素和放射性元素。此方法测得结果的相对标准偏差在 0.27%～5.48% 之间，具有较高的精密度。

2.5　加标回收实验

对样品进行加标回收实验，结果见表 5。

3　结　论

本文采用碳酸钾-硼酸分解，盐酸-酒石酸浸取的方法处理样品，用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析技术测定富锡钽铌矿渣中的 Ta，Nb，Sn，Ti，W，Fe，Mn，Al，Pb，Ce，Y，Sc，Pr，Sm，Nd，U，Th 等 17 种元素。此方法测定各元素的回收率在 94.0%～109.6% 之间，相对标准偏差在 0.27%～5.48% 之间。

测定结果表明，钽铌矿渣中 Sn 的含量高达 567.7 mg·g⁻¹，与锡精矿相当。钽铌矿渣中的 Ta，Nb，Ti，W，Ce 等高价值金属的含量也较丰富，分别为 68.44，21.46，19.78，18.09，11.80 mg·g⁻¹，具有很高的综合利用价值。此外，矿渣中还含有少量的放射性元素 U 和 Th，其含量分别为 3.867 和 1.001 mg·g⁻¹，属于放射性污染源，因此必须采取适当措施，防止放射性污染，减少放射性对周边人群的危害。

综合处理这部分难分解矿渣，不仅有利于实现资源节约和环境保护，且具有相当的经济价值。可以采用重选、浮选、磁选等选矿方法分步回收其中的有价金属，将最后的残渣送往铀矿冶炼企业回收其中的放射性元素，以消除放射性污染。开发有效的钽铌矿渣综合回收工艺是一项亟待进行的工作，本文建立的分析方法，操作简单、快速且具有较好的准确度与精密度，为今后研究难处理钽铌矿渣的综合利用打下了一定的基础。

Table 5　Results of recovery test(n= 6)

元素	原样测定值 /(μg·mL⁻¹)	标准加入量 /(μg·mL⁻¹)	测定值 /(μg·mL⁻¹)	回收率 /%
Sn	22.58	20.00	43.16	102.9
Nb	4.257	5.000	9.202	98.9
Ta	13.49	20.00	32.29	94.0
Ti	3.899	5.000	9.159	105.2
W	3.568	5.000	8.613	100.9
Fe	3.261	5.000	8.151	97.8
Mn	1.469	2.000	3.525	102.8
Al	1.640	2.000	3.574	96.7
Pb	1.009	1.000	2.031	102.2
Ce	2.325	5.000	7.805	109.6
Y	0.193 1	0.500 0	0.678 1	97.0
Sc	0.007 458	0.500 0	0.525 5	103.6
Pr	0.127 1	0.250 0	0.400 6	109.4
Sm	0.092 73	0.500 0	0.600 7	101.6
Nd	0.013 79	0.250 0	0.283 5	107.9
U	0.762 5	1.000	1.813	105.0
Th	0.197 4	0.250 0	0.441 4	97.60

参　考　文　献

[1] Miller G L. Tantalum and Niobium. London: Butterworths Scientific Publications, 1959. 17.

[2] QU Nai-qin(屈乃琴). Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金), 1998, (2): 48.

[3] HE Ji-lin, ZHANG Zong-guo, XU Zhong-ting(何季林, 张宗国, 徐忠亭). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1998, 27(1): 9.

[4] Editorial Board of A Handbook for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals(有色金属提取冶金手册编辑委员会编). A Handbook for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals(有色金属提取冶金手册). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1999. 157.

[5] Gupta C K, Suri A K. Extractive Metallurgy of Niobium. London: CRC Press, 1994. 98.

[6] PAN Wan-cheng(潘万成). Chemical World(化学世界), 1991, 32(6): 249.

[7] WANG Kun-shan(王昆山). Industrial Health and Occupational Diseases(工业卫生与职业病), 1998, 24(1): 9.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[8] XUE Mei(薛 梅). Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金), 2005, 33(4): 56.
[9] WANG Kun-shan(王昆山). Industrial Safety and Dust Control(工业安全与防尘), 1998, (7): 25.
[10] HAN Jian-she, et al(韩建设, 等). Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金), 2003, 31(4): 27.
[11] The Editorial Department of Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析编辑部编). The Applied Technique of ICP Spectral Analysis(ICP 光谱分析应用技术). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1982.
[12] HAN Li-xin, LI Ran(韩立新, 李 冉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 304.
[13] XU Li-qiang, SHEN Wang-xing, ZHU Jin-fang(徐立强, 沈王兴, 朱锦方). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1990, 18(7): 597.
[14] SHI Tai-qing, LIANG Pei, LI Jing, et al(施踏青, 梁 配, 李 静, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 444.
[15] LIU Ying, LI Jing-feng, GA Ri-di, et al(刘 颖, 李景峰, 嘎日迪, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 344.
[16] ZHANG Yi-min, JIANG Hui, LÜ Xue-bin, et al(张毅民, 姜 晖, 吕学斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 554.
[17] ZHAO Yin-ying, et at(赵银英, 等). Journal of Guilin Institute of Technology(桂林工学院学报), 2002, 22(4): 499.

Analysis of Metallic Elements in Refractory Tantalum-Niobium Slag by ICP-AES

WANG Xiao-hui[1, 2], ZHENG Shi-li[1*], XU Hong-bin[1], ZHANG Yi[1]

1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract A new method for analysing the contents of many metalic elements, such as Ta, Nb, Sn, Ti, W, Fe, Mn, Al, Pb, Ce, Y, Sc, Pr, Sm, Nd, U, Th etc, in refractory tantalum-niobium slag by ICP-AES was developed. The samples processing procedures involve two steps, being first decomposed by potassium carbonate and boric acid at 950 ℃ for 15min, then leached by hydrochloride and tartaric acid at 90 ℃ for 30 min. The interference of flux and tin matrix in analyzing the other elements was eliminated by the utilization of matrix matching method. This method showed satisfactory precision and accuracy with the RSDs between 0.27% and 5.48% and the recovery rates between 94.0% and 109.6%. The analysis results indicated that highly valuable metals of Sn, Ta, Nb, Ti, W and Ce are rich in the refractory tantalum-niobium slag, showing that it has the great potential for comprehensive utilization. However, the analysis result also showed that the slag is a radioactive pollution source due to a small amount of U and Th. This method is simple and fast, and has the advantage of analyzing many elements simultaneously. The accurate analytic results provided a basis for the future researches on the comprehensive utilization of refractory tantalum-niobium slag.

Keywords ICP-AES; Tantalum-niobium slag; Element analysis

(Received Oct. 8, 2007; accepted Jan. 8, 2008)

* Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net