

微波消解-ICP-OES 标准加入法测定钽炉灰中的钽

罗 策, 李 剑, 白焕焕, 雷小燕

(宝钛集团有限公司, 陕西 宝鸡 721014)

摘要: 以氢氟酸和硝酸为溶剂通过微波消解对钽炉灰进行溶解, 经分取、稀释后制得样品溶液。对样品溶液进行半定量分析, 保证校准溶液加入合适的钽量, 制得系列校准溶液。选择 Ta 240.063 nm 为分析谱线, 采用标准加入法消除测定过程中的基体效应, 在电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)上对钽炉灰中的钽含量进行测定。结果显示, 绘制的工作曲线线性相关系数均在 0.999 以上, 测定结果的相对标准偏差($n=7$)小于 0.50%, 加标回收率在 94.6% ~ 107.9% 之间。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱; 标准加入法; 钽炉灰

中图分类号: O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2016)03-0193-04

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2016.03.012

Determination of Tantalum in Tantalum Furnace Ash by Method of Microwave Digestion and ICP-OES Standard Addition

LUO Ce, LI Jian, BAI Huan-huan, LEI Xiao-yan

(BaoTi Group Co Ltd, Baoji 721014, Shaanxi China)

Abstract: The tantalum furnace ash was dissolved by microwave digestion with hydrofluoric acid and nitric acid medium, and the samples were prepared after separation and dilution. A semi quantitative analysis was used to analyze the sample solutions, ensuring the preparation of calibration solutions to be suit for the amount of tantalum, and a series of calibration solutions were also prepared. Ta 240.063 nm was the selected as the analytical spectral line, and the standard addition method was used to remove the matrix effect, and then the contents of tantalum in tantalum ashes were determined by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES). The results showed that the linear correlation coefficients of the standard curves were over 0.999, and the relative standard deviations (RSDs, $n=7$) were less than 0.50% with a recovery of 94.6% ~ 107.9%.

Key words: microwave decomposition; ICP-OES; standard addition method; tantalum furnace ash

钽属于稀有贵金属,也是一种重要的战略资源,被广泛应用于航空、电子、化工、冶金、超导和医学等诸多领域^[1-3]。钽炉灰是钽锭炼制过程中,残留在电子束炉的炉壁、炉体、管道等部位的喷溅物。钽炉灰中含有大量的钽元素,经过收集、提取和分离可获得纯钽,从而实现钽资源的回收和利用。为有效评价钽炉灰的回收价值且为后续的提取和分离工艺

制定提供数据参考,则需要建立准确测定钽炉灰中钽含量的检测方法。

钽含量测定的经典方法主要有比色法和分光光度法^[4-6]。但这些方法却存在样品处理操作繁琐、检测流程冗长、检测效率低下等缺点。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)相对于经典的湿法分析,以其灵敏度高、精密度好、检测效率高等优点,并

收稿日期:2016-05-03; 修订日期:2016-06-03.

作者简介:罗策(1982-),男,硕士,工程师,研究方向:金属材料化学成分分析,E-mail:luocejob@126.com,Tel:0917-3389008.

辅助以微波消解对样品进行快速溶解,已广泛应用于食品、金属及矿石检测等领域^[7-9]. 目前未见关于微波消解-ICP-OES法测定钽炉灰中钽含量的报道. 基于此,本工作使用微波消解对钽炉灰样品进行溶解,实现了样品快速、彻底溶解,采用标准加入法克服了无法基体匹配的问题,在ICP-OES上实现了钽炉灰中钽含量的测定. 该方法应用于实际样品检测,操作简单,结果准确可靠.

1 试验部分

1.1 仪器及工作参数

MWS-4型微波消解仪,德国BERGHOF公司. OPTIMA-4300V型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国PE公司,工作参数:RF功率1300W;等离子气流量15L/min;辅助气流量0.2L/min;雾化器流量0.60L/min;观察高度15mm;蠕动泵速1.5mL/

min;积分时间为自动2~10s;积分次数3次.

1.2 试剂与材料

氢氟酸($\rho=1.14\text{ g/mL}$,优级纯);硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$,优级纯);Ta、Nb、W、Mo、Cu、Fe、Si、Cr、Ni、Al、Mn、Ti、Zr标准储备溶液(均为1.00mg/mL,德国Merck公司,根据试验需要稀释后使用);试验用水(去离子水,18.2M $\Omega\cdot\text{cm}$).

1.3 样品溶液的制备

称取0.50g钽炉灰(精确至0.0001g)于微波消解罐(DAK100)中,依次加入5mL H₂O、5mL HF、2.5mL HNO₃,待剧烈反应后拧紧消解罐盖,按表1程序进行消解. 消解完成后待消解罐冷却至室温、常压后开罐,确保样品完全溶解后转入500mL塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀. 分取5mL溶液于100mL塑料容量瓶中,补加1mL HF和1mL HNO₃,用水稀释至刻度,混匀待测.

表1 微波消解程序

Table 1 Program of microwave digestion

步骤	起始温度/°C	升温时间/min	终点温度/°C	保持时间/min	最大功率/kW
1	室温	3	140	3	0.5
2	140	5	170	35	0.5
3	170	5	100	5	0.5

1.4 校准曲线的绘制

分取3份样品溶液各5mL于3个100mL塑料容量瓶中,均补加1mL HF和1mL HNO₃,再分别各加入相当于待测Ta含量一、二、三倍浓度的Ta标准溶液,用水稀释至刻度,混匀,随同样品溶液制备试剂空白. 在ICP-OES上依次对试剂空白、校准溶液进行测定,绘制校准曲线.

2 结果与讨论

2.1 分析谱线选择

参阅相关文献^[9-11],并结合仪器软件推荐,预先在仪器上选择Ta 240.063、Ta 233.198和Ta 226.230nm 3条分析谱线,通过干扰试验对3条谱线进行筛选. 分别配制10mg/L Ta单标溶液和1.0mg/L Nb、0.1mg/L W、Mo、Cu、Fe、Si、Cr、Ni、Al、Mn、Ti、Zr(钽炉灰中可能存在的杂质元素)的单标溶液,在仪器上分别于3条谱线处进行检测,获得各元素在分析谱线处的光谱图. 对光谱图中的干扰状

况分析结果表明,Ta 240.063nm谱线均不受Nb、W、Mo等杂质元素干扰,且信噪比高,灵敏度合适. 因此选择Ta 240.063nm为分析谱线,背景点分别为0.025、-0.030nm.

2.2 样品溶解及制备方法的选择

钽不溶于一般酸碱,可溶于氢氟酸和硝酸的混酸体系中. 由于钽炉灰成分复杂,仅在常压条件下采用氢氟酸和硝酸加热溶解无法使样品中的钽溶解完全. 微波直接把能量辐射到有电介特性的物质上,可以完全溶解钽炉灰中的钽^[9],因此选择微波消解对样品溶解. 钽炉灰中钽含量较高,直接在仪器上测定会造成仪器信号值过高甚至达到饱和,导致测定结果偏差较大,因此选择0.50g称样量,在保证其代表性的前提下采用分取5mL稀释至100mL的方法以降低最终测试样品中Ta的含量. 由于涉及到二次稀释,无法保证最终测试样品中溶液的酸度,Ta有可能水解. 文献[12]表明在1% HF+1% HNO₃(V/V)介质中Ta能稳定存在. 本工作考察了1%

HF+1% HNO₃(V/V) 介质中 10 mg/L Ta 元素在 12 h 内的稳定性,如图 1 所示。

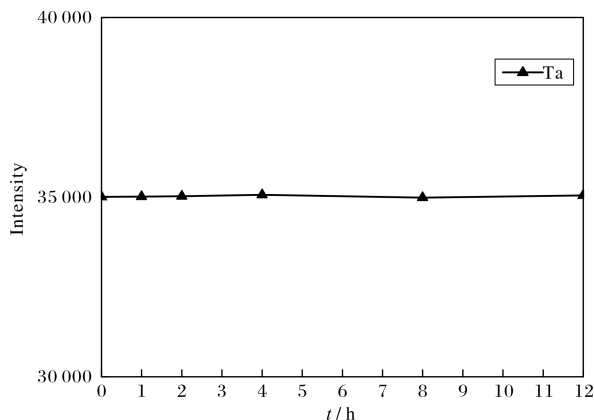


图 1 1% HF+1% HNO₃(V/V) 的样品溶液中 Ta 元素谱线发射强度 12 h 内变化

Fig. 1 Variation of Tantalum intensity in sample solution with 1% HF and 1% HNO₃(V/V) within 12 h

图 1 表明, Ta 元素在 1% HF+1% HNO₃(V/V) 介质中可以稳定存在. 因此在制备样品溶液时, 采取向分取的 5 mL 母液中补加 1 mL HF 和 1 mL HNO₃ 的方法以保证测试样品中的酸度, 确保最终样品溶液中 Ta 元素能稳定存在。

2.3 校准方法选择

仪器分析中最常见的校准方法有 3 种: 即工作曲线法(也称外标法)、内标法和标准加入法. 在无法制得与待测样品基体一致的校准溶液时应选择标准加入法^[13]. 由于钽炉灰组成复杂, 很难制得与其组成相似且各组分含量相近的校准溶液, 所以选择标准加入法进行校准, 以消除检测过程中样品本身的基体效应。

2.4 校准溶液中 Ta 加入量的确定

标准加入法使用过程中, 加标量的多少对最终

测定结果存在一定影响, 一般加入量为待测元素含量的一、二、三倍为宜^[14]. 由于钽锭炼制工艺的差异, 不同批次炉灰中钽含量差异较大, 为配制与待测样品中 Ta 含量呈倍数关系增长的一组校准溶液, 在配制校准溶液前应对待测样品中 Ta 含量进行半定量分析. 即通过在 1% HF+1% HNO₃(V/V) 的水介质中配制 10 mg/L 的 Ta 校准溶液, 采用工作曲线法^[13]在 ICP-OES 上于 Ta 240.063 nm 处, 对样品溶液进行半定量测定, 得到其中 Ta 的大致含量(记为 A). 然后向样品中分别加入相当于 A、2A、3A 含量的 Ta 标准溶液, 以保证校准溶液配制时 Ta 的加入量合适, 使绘制的工作曲线线性良好, 确保最终测定结果准确。

2.5 校准曲线线性方程及线性相关系数

在确定的仪器工作参数下, 将制备好的试剂空白、校准溶液喷入仪器, 建立校准曲线. 随机选取的 3 个不同钽炉灰样品测定时的校准曲线线性方程及线性相关系数如表 2 所列。

表 2 线性方程及线性相关系数

Table 2 Linear equation and linear correlation coefficient

样品编号	线性方程	线性相关系数
1	$y = 694.12x + 21170.56$	0.999 3
2	$y = 694.21x + 26230.67$	0.999 6
3	$y = 694.07x + 27528.86$	0.999 5

表 2 表明绘制的校准曲线线性均在 0.999 以上, 说明校准曲线线性良好, 满足测定要求。

2.6 样品分析与精密度、加标回收试验

按照试验方法及确定的检测条件, 对 3 个钽炉灰样品中的钽含量进行了测定, 并进行了精密度和加标回收试验, 结果如表 3 所列。

表 3 样品测定、精密度试验(n=7)和加标回收试验结果

Table 3 Results of sample determination, precision test and recovery test

样品编号	测定质量分数	平均质量分数	RSD	加标质量分数	测得总质量分数	回收率 %
1	60.49, 60.61, 60.21, 60.43, 60.58, 60.76, 60.34	60.49	0.30	10.00	71.07	105.8
2	75.45, 75.36, 75.95, 75.81, 75.59, 75.22, 75.67	75.58	0.35	10.00	85.04	94.6
3	79.45, 78.95, 79.32, 79.14, 79.81, 79.08, 79.56	79.33	0.38	10.00	90.12	107.9

由表3可以看出,测定结果的相对标准偏差(RSD/%)均小于0.50%,说明测定结果稳定,一致性良好。加标回收试验回收率在94.6%~107.9%之间,说明测定结果准确、可靠。

3 结论

本工作使用微波消解对钽炉灰样品进行快速溶解,采用标准加入法去除基体效应,在ICP-OES上进行了钽炉灰中钽含量的测定,测定结果的相对标准偏差(RSD/%)小于0.50%,加标回收率在94.6%~107.9%之间。该方法操作简单,精密度好,准确度高,适用于钽炉灰中钽含量的测定。

参考文献:

[1] 何季麟. 中国钽铌工业的进步与展望[J]. 中国工程科学, 2003, 5(5):40-46.

[2] 高敬, 屈乃琴. 钽铌工业述评[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001(146):39-41, 49.

[3] 李淑文. 钽铌资源与生产现状[J]. 中国有色冶金, 2008(1):38-41.

[4] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析, 第一分册(第三版)[M]. 北京:地质出版社, 1991.

[5] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990.

[6] 国家技术监督局. GB/T 15076.1-94 钽铌化学分析方法 铌中钽量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 1994.

[7] 魏永生, 张睿玲, 耿薇. 微波消解-ICP-OES法测定“秦美”与“红阳”猕猴桃中的矿物元素[J]. 应用化工, 2014, 43(5):942-945.

[8] 张磊, 王晓艳, 李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3):953-957.

[9] 倪文山, 张萍, 姚明星. 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铌[J]. 冶金分析, 2010, 30(8):50-53.

[10] 王晓辉, 郑诗礼, 徐红彬, 等. ICP-AES法测定难分解钽铌矿渣中多种金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3):805-808.

[11] 高红波, 李波, 禄妮, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钽合金中常量及微量元素[J]. 冶金分析, 2007, 27(4):42-45.

[12] 田孔泉, 郝红梅, 张卫杰, 等. ICP-MS测定超高纯钽铌及其化合物中痕量杂质元素[J]. 光谱实验室, 2004, 21(3):551-555.

[13] 武汉大学化学系. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社, 2001.

[14] 谢玉祥. 标准加入法中值得探讨的一些问题[J]. 分析测试通报, 1986, 5(2):35-39.

声明

我部近日接到作者反映,有不法机构冒充我部编辑,将作者所投论文截留并收取审理费用。在此郑重声明,我部在稿件审理阶段是不收取任何费用的,待收到录用通知和校对清样后,才会收取版面费,敬请广大作者周知!

投稿请登录我部官方网站(<http://www.fxcsjssyq.net>)进行,若有疑问,请拨打我部电话:(0931)4968280,13008723850。

《分析测试技术与仪器》编辑部

通讯地址:兰州市天水中路18号中科院兰州化学物理研究所

邮政编码:730000

E-mail:fxcs@licp.cas.cn

联系人:张晓鸿