

李刚, 姚玉玲, 李婧祎, 等. 铌钽元素分析技术新进展[J]. 岩矿测试, 2018, 37(1): 1 - 14.

LI Gang, YAO Yu-ling, LI Jing-yi, et al. Progress of Niobium and Tantalum Analytical Technology[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 1 - 14.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201512030223】

铌钽元素分析技术新进展

李刚¹, 姚玉玲¹, 李婧祎², 赵朝辉¹, 罗涛³, 李崇瑛³

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041;

2. 四川赛纳斯分析检测有限公司, 四川 成都 610023;

3. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要: 铌钽是发展新兴产业所需的功能性和结构性材料, 铌钽矿产是国家重点支持的战略新兴矿产资源, 开展相关物料中铌钽的分析技术研究具有重要意义。由于铌和钽的物理化学性质十分相似, 彼此难以分离, 且易水解, 加之地质样品分解困难, 因此铌和钽的分析测试一直困扰着分析工作者。本文重点对铌钽元素分析中的样品前处理技术和现代分析测试技术进行综述。样品前处理是铌钽分析的关键环节, 结合分析方法和样品特性, 选择合理的样品分解和分离富集方法是准确测定铌钽的前提。仪器分析是现代分析测试技术的主流, 电感耦合等离子体发射光谱/质谱法(ICP-OES/MS)是目前测定铌钽应用最多的方法, 需要解决共存组分的干扰、基体效应和盐类影响等问题。激光剥蚀(LA)技术、X射线荧光光谱法(XRF)和中子活化分析法(NAA)采用固体进样, 避免了前期样品处理的繁琐步骤和杂质的引入, 是铌钽元素分析发展的方向。

关键词: 铌; 钽; 样品前处理方法; 电感耦合等离子体发射光谱/质谱法; X射线荧光光谱法; 中子活化分析法

中图分类号: O614.512; O614.513; O657.31; O657.63

文献标识码: A

钽和铌具有熔点高、耐腐蚀、抗疲劳、热导率大、与人体亲和性好和超导性能极佳等优异性能, 是发展战略新兴产业所需的重要功能性和结构性材料, 广泛应用于冶金、原子能、航天航空、军事工业、电子、超导材料和现代医疗等高新技术领域^[1]。近年来, 随着国家创新战略的推进, 对钽的需求持续增长, 年均增长率达 33.85%^[2]。铌钽主要来源于矿石, 在地壳中, 铌的平均含量为 20×10^{-6} , 钽的平均含量为 2×10^{-6} , Nb/Ta 比值为 10, 赋存于铌、钽酸盐类矿物中, 且密切共生, 常与钛、锆、钼、钨、铀、钍等元素伴生, 铌钽铁矿是铌和钽的主要矿石^[3]。无论是在钽铌新材料研制, 还是在钽铌矿产资源调查和可利用性评价研究中, 铌和钽的分析测试都是十分重要环节, 得到了科技工作者的高度重视。

受到镧系收缩的影响, 铌和钽的物理和化学性质十分相近, 难以分解、易于水解是其主要特性,

使得铌钽的样品分解和分析难度较大。选择合理的样品分解方法是铌钽分析的前提, 高压封闭酸溶能够解决常压溶解时铌和钽测定结果偏低的问题, 但并不是所有样品都能实现有效的分解。熔融分解是一种非常有效的方法, 由于引入大量的盐类和基体, 不利于采用电感耦合等离子体发射光谱/质谱法(ICP-OES/MS)测定。必要的分离富集手段尤为重要, 特别是地质样品中的铌和钽含量普遍很低, 加之又经常与其他矿物共生, 致使铌钽矿物成分十分复杂, 存在各种共存组分干扰和基体效应^[4]。因此, 分离干扰组分、富集铌和钽是提高分析方法灵敏度、准确度和降低测定下限的有效方法, 萃取、离子交换等分离富集方法仍是主流, 电热蒸发和毛细管电泳新分离技术是亮点。实际工作中, 需要结合具体情况选择合适的样品前处理方法。

虽然分光光度法^[5]等经典方法成熟、可靠,

收稿日期: 2016-12-03; 修回日期: 2017-11-20; 接受日期: 2017-12-11

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目——川西稀有金属矿集区综合地质调查工作项目(DD20160074)

作者简介: 李刚, 教授级高级工程师, 从事光谱分析研究。E-mail: ligang1718@vip.sina.com.

至今仍是铌铁、铌铁精矿、铌钽矿石国家和行业标准的推荐方法,但是快速仪器分析技术代表着现代分析测试技术的发展方向。实际上,铌钽元素分析经历了从化学分析向仪器分析的发展历程,已取得显著进展。ICP-OES 目前是测定铌和钽的主要方法,该方法需要解决硅、钙、铁、铝、钛、铬、铜、镍和钨等共存元素的光谱干扰问题。ICP-MS 的优点在于检出限更低,⁹³Nb 为单一同位素,¹⁸¹Ta 干扰很少,应用 ICP-MS 测定微量及痕量铌钽的优势明显。对于 X 射线荧光光谱法(XRF)、中子活化分析法(NAA)以及激光剥蚀(LA)进样技术,样品无需化学前处理,自动化程度高,且适合常量和微量铌钽分析,不足之处是:XRF 法要求标准系列样品与未知样品的物理化学形态一致,很多情况下难以实现铌钽的准确测定;NAA 法设备昂贵,检出限有待进一步降低。

重量法、分光光度法等传统方法在本文不再赘述,重点就铌钽元素分析的样品前处理方法和现代分析测试技术的研究现状和新进展进行阐述。

1 样品前处理技术

1.1 样品分解

1.1.1 酸溶分解

铌和钽易发生水解,只有当酒石酸、柠檬酸或草酸等配位体存在时,在酸性溶液中才能成为稳定状态。铌钽易溶于氢氟酸,形成非常稳定的氟络离子(NbF_7^{2-} 、 TaF_7^{2-}),多数样品酸溶分解都以氢氟酸为主。为使样品分解更加彻底,根据样品特性不同,加入盐酸、硝酸、高氯酸、硫酸等试剂助溶,提取时要加入酒石酸等配位体。需要注意的是,在蒸馏氢氟酸过程中,部分铌钽随蒸出液馏出,蒸干单一氢氟酸溶液,铌钽会挥发损失,当氢氟酸溶液中有铝、铁、钙、镁等元素存在时,铌钽可以稳定存在(详见文献[6]),此时蒸干溶液,铌和钽的氟络合物虽然不会挥发损失,但是很难被酒石酸溶解,造成分析结果偏低^[3]。因此,样品在提取前应避免蒸干。

金属样品主要采用酸溶分解方法。钢及合金样品可直接用 5~10 mL 硝酸(1:2)分解(滴加 2~3 滴氢氟酸)。如果样品分解困难,则采用王水分解,滴加数滴硫酸,加热至冒烟氧化分解碳,用 1%~5% 的酒石酸络合铌钽^[7-9]。对于含稀土、锆、钛、钨元素的钽铌合金,5 mL 氢氟酸-2 mL 硝酸分解体系是最好选择,加入硼酸消除残留的氢氟酸,可保护 ICP-OES/MS 雾化器避免受损^[10]。对于特殊钢和钨基硬质合金样品,采用硝酸-磷酸(5:1)分解,

其中的磷酸有助于分解碳化物并络合钨,消除沉淀产生的影响^[11]。

地质矿产样品因样品性质的不同,通常采用氢氟酸-硝酸^[12]、氢氟酸-硫酸^[13]、氢氟酸-硝酸-高氯酸^[14]、氢氟酸-盐酸-硝酸-硫酸^[15]等分解样品。对于含稀土的铌钽矿,用 5 mL 盐酸-5 mL 氢氟酸分解后,加入 5 mL 50% 的硫酸加热冒烟至干,然后用焦硫酸钾在 700℃ 熔融残渣,分解效果更好^[16]。微波消解等加压酸溶矿方式,能够解决常压下样品分解不完全的问题,且效率高,如 Lamothe 等^[17]对 51 种地质标准物质微波溶样效果进行了评估,铌的回收率大于 80%,但对石英、锆石、金红石、锡石、铬尖晶石等样品仍然分解不完全。

化工产品的分解相对简单,铌及铌化合物经氢氟酸-硝酸溶解后,少量铌酸沉淀用过氧化氢-草酸溶解就可以完全分解^[18-19]。生物样品需要用硝酸-过氧化氢消化或干法灰化消解其中的有机组织^[20-21]。

酸溶分解操作简单,引入杂质相对少,有利于 ICP-OES/MS 等仪器分析。需要注意的是,硫酸和磷酸对 ICP-OES/MS 测定铌和钽有显著影响,致使分析结果偏低,且硫酸的影响大于磷酸,应控制硫酸或磷酸的总量不超过 2%。

1.1.2 熔融分解

对于稀土矿、铌钽精矿等高含量及难分解矿石,熔融分解是一种非常有效的方法,常用熔剂有过氧化钠^[22]、焦硫酸钾^[23]和碳酸钾-硼酸^[24]等,对应的浸取溶液分别为 3 mol/L 盐酸-3% 酒石酸、5% 硫酸-5% 酒石酸、0.4% 草酸铵。文献[25-27]对碱熔融和酸溶体系进行了评估,用过氧化钠碱熔法处理样品,可以避免一些地质样品酸溶分解时钽测定结果偏低的现象。王蕾等^[28]还对比了过氧化钠熔融直接水提取、偏硼酸锂熔融直接水提取、偏硼酸锂熔融酸提取后再用氢氧化钠(碱性)沉淀三种样品熔融分解方案,结果表明:第三种方案的空白较低,通过沉淀分离干扰元素,铌钽元素的分析结果准确、可靠。但熔融分解过程冗长繁杂,引入大量的盐类,不适合 ICP-OES/MS 等仪器分析。

因此,测定铌钽时,要综合考虑样品种类以及所用测试仪器的特点,合理选择样品的分解方法。

1.2 分离与富集

1.2.1 有机溶剂萃取法

铌和钽的沉淀和纸色层分离富集方法已不常用,有机溶剂萃取法是分离钽铌的主要方法。在 0.5

~12 mol/L 氢氟酸溶液中,钽(V)主要是以不含氧的氟络离子 TaF_6^- 、 TaF_7^{2-} 形式存在,而铌(V)则不同,当氢氟酸浓度低于4 mol/L时,主要是以含氧的氟络离子 NbOF_5^{2-} 、 HNbOF_5^- 形式存在,通过提高酸度,这些络合物才转化为不含氧的氟络离子。利用不含氧的氟络离子和含氧的氟络离子完全不同的萃取特性,可以实现铌与钽、铌钽与共存元素的分离。甲基异丁基酮是最常用的萃取剂^[29],低浓度的氢氟酸有利于甲基异丁基酮萃取钽,在0.5~0.6 mol/L 氢氟酸体系中,铌钽的分离系数达到5000^[30],铌钽质量比($m_{\text{Nb}}: m_{\text{Ta}}$)在10~1000000范围内,钽萃取的回收率可达到94%~108%^[19]。在1 mol/L 氢氟酸和4 mol/L 硫酸条件下,等体积的甲基异丁基酮和磷酸三丁酯混合萃取剂可以同时萃取铌和钽,实现铌钽与大量基体分离^[22]。由于有机溶剂萃取法对环境污染较大,采用离子液体(ILs)技术分离铌钽更加安全、环保^[31]。

1.2.2 离子交换法

离子交换法分离富集铌钽,其原理与溶剂萃取法相似,也可称之为固液萃取法。铌、钽以氟、氯或含氧络阴离子形式存在时,可以被阴离子交换树脂交换吸附。在0.3 mol/L 盐酸介质中,钽(V)与氯形成络阴离子被717型等强碱性阴离子交换树脂吸附,用0.05 mol/L 硝酸-2.5%柠檬酸溶液洗脱分离钽^[32]。另外,巯基棉^[33]、活性炭/甲壳素^[34]也可以定量富集痕量铌钽。

液相色谱分离也属于离子交换分离法。采用2-(4-乙氨基-2-羟基苯偶氮)-5-溴吡啶^[7]、2-[2-(5-溴喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚^[8]、2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-(N-丙基-N-磺丙氨)-酚^[12]为螯合剂,柱前与铌、钽形成金属螯合物,以 C_{18} 柱为固定相,反相高效液相色谱法同时分离钢铁合金、岩石中的铌和钽,效果很好。

1.2.3 电热蒸发法

铌钽电热蒸发分离技术是新分离方法。铌、钽及其碳化物、氧化物的熔点和沸点很高,而氟化物的沸点较低,易于挥发(表1)。在石墨炉内,以聚四氟乙烯(PTFE)为氟化改性剂,当炉温升至415℃时,PTFE发生分解,其分解产物主要为 C_2F_4 、 C_2F_6 迅速与铌、钽的氧化物反应,生成相应的易挥发氟化物,避免了铌钽在电热蒸发过程中形成难熔的碳化物或氧化物,减小记忆效应。生成的挥发性铌钽氟化物可直接引入ICP-OES或ICP-MS进行测定^[35-36],氧化镉的存在,有利于铌钽氟化物蒸发分离^[37]。

铌钽电热蒸发分离技术可以使铌、钽与基体有效分离,消除复杂物料基体影响,在地质、冶金等领域有较好的应用前景,开发商品电热蒸发装置值得研究。

表1 铌、钽及其化合物的熔点和沸点

Table 1 The melting and boiling point of niobium, tantalum and its compounds

铌钽及其化合物	熔点(℃)	沸点(℃)	铌钽及其化合物	熔点(℃)	沸点(℃)
Nb	2468	4742	Ta	2996	5425
NbC	3490	4300	TaC	3880	5500
Nb_2O_5	1485	-	Ta_2O_5	1872	-
NbF_5	72	236	TaF_5	96.8	230

1.2.4 毛细管电泳法

毛细管电泳法(CE)是一种简单、高效的分离技术,通过不同离子在电场中移动速度不同实现分离。在碱性溶液中,铌和钽以 $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ 和 $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ ($0 \leq x \leq 3$)含氧酸形式存在,可以采用毛细管电泳法分离。用无涂层石英毛细管(50 $\mu\text{m} \times 30$ cm,有效长度8.5 cm)为分离柱,10 mmol/L 氢氧化锂和35 mmol/L 乙酸锂为背景电解液,在分离电压16 kV、温度31.0℃的最佳条件下,电渗迁移率为 $66.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$,在2.5 min内完成铌钽分离,比其他毛细管电泳分离法的分析速度大三倍^[38]。

2 分析测试技术

2.1 电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体发射光谱法具有分析速度快、稳定性高、线性动态范围宽、重现性好等特点,还能灵活地选择谱线、观察谱图、校正背景和干扰,得到了分析工作者的青睐,ICP-OES逐渐取代传统方法,成为铌和钽分析的主要方法。

2.1.1 新设备和技术

新装置和新技术的研究,提升了ICP-OES测定铌钽的分析能力和效率。胡斌等^[35]利用自己研制的新型电热蒸发装置,研究了铌、钽、锆和铀等难熔元素在聚四氟乙烯(PTFE)存在下的氟化蒸发行为,以6%的PTFE悬浮体为氟化剂,通过电热蒸发分离方法,将挥发性氟化物直接引入ICP-OES进行测定,建立了氟化辅助电热蒸发(FETV)-ICP-OES联用技术测定铌和钽新方法,铌钽的绝对检出限分别达到0.05 ng和0.09 ng。

为提高样品测试工作效率,解决铌钽在酸性介

质中易水解问题,文献[39]报道了采用改良的聚四氟乙烯材料和高强度纤维材料制成模块化的小罐型、多罐体组合的封闭性双层结构消解罐,一次可容纳70个样品。在罐体耐压5 MPa下,控制温度200℃,样品用氢氟酸-硝酸消解后不赶氢氟酸,定容后直接利用耐氢氟酸系统测定,该方法有效解决了常规溶样器不锈钢金属外套被酸腐蚀污染样品和铌钽水解问题,适合分析大批量地质样品。

姚玉玲等^[40]研究了酒石酸、柠檬酸、草酸、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇对ICP-OES测定铌钽的增敏作用,发现乙醇有明显的增敏效果。当乙醇浓度为6%时,铌和钽测定信号分别增强了180.5%和265.5%,检出限分别由不加乙醇的5.85 μg/g Nb、10.65 μg/g Ta降低到3.22 μg/g Nb、5.03 μg/g Ta。主要原因是乙醇的加入降低了溶液表面张力,提高了溶液雾化效率。

2.1.2 干扰及消除

ICP-OES法测定铌和钽时,共存组分的光谱干扰和基体效应是普遍关注的问题。铌309.418 nm受到铁、铬、铝、铜和钙的干扰,钽316.340 nm受到钛316.257 nm的干扰,钽319.498 nm受到铈、硅、钪、钇的干扰,钽322.548 nm受到钙322.616 nm的干扰;钽268.517 nm线存在较严重的铁干扰,同时还受到钛268.480 nm右背景严重干扰,合理地选择分析谱线十分重要。

测定金属及合金样品中的铌和钽,多选用铌295.088 nm、钽240.063 nm波长作分析谱线,它们受基体影响较小,信噪比高^[41]。对于钨基硬质合金,基体干扰严重,选用铌309.418 nm作分析线,基体匹配法可以消除基体影响^[11]。测定稀土金属中的铌和钽时,在氢氟酸存在下沉淀分离稀土元素,无需基体匹配^[10]。徐娟等^[42]发现铌292.781 nm、309.418 nm、313.079 nm谱线均受到钽和OH带的严重光谱干扰,选择铌269.706 nm为分析谱线,因受到部分重叠干扰,难以准确测定钽基中的微量铌,通过扫描空白、铌溶液及钽基体溶液的谱图,建立多光谱拟合(MSF)模型,能有效校正高含量钽基体对微量铌的光谱干扰,铌的检出限达0.0009 mg/L,方法简便易行,测定铌钽中的微量钽可以参考此方法。

地质样品常含有大量硅、铁、铝、钛等造岩元素,用含氢氟酸的组合酸分解样品,大量硅被挥发除去,可以不考虑硅的干扰。铌309.418 nm、316.342 nm和钽240.063 nm、268.517 nm是常用的分析谱线,基体匹配法能最大限度地减小共存元素和基体的干

扰^[16,43-45]。测定选矿样品中的铌和钽时,锡含量较高会导致铌和钽测定结果严重偏低,样品分四次加入3 g碘化铵,在425~475℃下灼烧,锡生成碘化锡挥发除去消除干扰^[13]。对于基体复杂样品,仍需采用萃取或吸附方法分离富集铌和钽,以消除干扰^[19,33]。流动注射在线萃取直接测定铌和钽,则更加快捷、方便^[22]。

2.2 电感耦合等离子体质谱法

相对于ICP-OES法,ICP-MS法的检测限更低、干扰更少,自20世纪80年代被应用以来,迅速成为微量及痕量铌钽分析的优选方法。

2.2.1 样品引入技术

将现代先进的样品引入技术与ICP-MS结合是分析测试技术研究的前沿领域。激光剥蚀可使样品瞬间熔融气化,由载气将样品微粒送入ICP-MS,这样不仅可以避免湿法消解样品的繁琐,还能消除因水和酸所致的多原子离子干扰。第五春荣等^[46]研究了193 nm ArF准分子LA-ICP-MS直接测定岩石中铌和钽的分析方法,硅与铌钽具有相近剥蚀特征,以²⁹Si为内标能获得更高的信号响应,用玻璃标准参考物质NIST SRM612为外标,能有效地校正仪器漂移、基体效应、激光剥蚀进样量及剥蚀效率等引起的变化,该方法分析铌和钽的检出限分别为0.003 μg/g和0.006 μg/g,控制激光斑深度与直径的比值小于4,能够很好地提高铌钽元素测定的准确度^[47]。Weyer等^[48]采用激光剥蚀-多接收器电感耦合等离子体质谱仪,通过加入¹⁸⁰Ta作同位素示踪剂,利用同位素稀释技术测定钽,铌从基体溶液中定量分离后直接进行测定。该方法用于分析含铌4~10 ng/g、钽0.48~1.1 ng/g的超贫岩石(如橄榄岩),铌和钽的精密度分别达到±8%和±5%。

同样,用聚四氟乙烯乳状液作氟化改性剂,将电热蒸发装置与ICP-MS联用,直接测定五氧化二铌粉末中的痕量钽杂质,200 mg/L五氧化二铌不干扰测定,钽的检测限达到0.028 μg/g^[36]。

2.2.2 干扰及校正

⁹³Nb同位素丰度为100%,钽有¹⁸⁰Ta和¹⁸¹Ta两个同位素,其中¹⁸¹Ta同位素丰度为99.9877%,选用⁹³Nb和¹⁸¹Ta为测定同位素是唯一选择。在质谱干扰方面,⁹³Nb几乎没有质谱干扰,可能存在的双电荷离子干扰仅有¹⁶O⁷⁷Se,¹⁸¹Ta主要受¹⁶O¹⁶⁵Ho、⁴⁰Ar¹⁴¹Pr和¹²C¹⁶⁹Tm双电荷离子的干扰,且无严重的多原子离子干扰。常用数学校正方法扣除干扰,干扰严重时,需要采用萃取等方法分离干扰^[49]。

由于 ICP-MS 测定铌钽的干扰相对较少,主要研究工作集中在样品分解和内标元素的选择方面,有关样品分解方法参见本文 1.1 节。对于非质谱干扰一般采用内标进行校正, ^{93}Nb 和 ^{181}Ta 同位素相距较远,选择 ^{185}Re 和 ^{103}Rh 双内标进行校正的效果较好^[14,25-26,28,50]。用单一内标校正时,最好选择质量数介于铌钽之间的元素,如 ^{115}In ^[12,51-53]。测定时,铌用高分辨率,钽用标准分辨率,可克服仪器漂移的影响^[54]。

2.3 X 射线荧光光谱法

XRF 测定铌钽的优点在于范围宽、精密度好、分析速度快、高度自动化。合金材料的化学组成及其物理化学状态基本一致,基体效应小,采用理论 α 系数就能够校正元素间的吸收和增强效应^[55]。XRF 法的主要问题是金属合金材料没有足够国家标准物质用于建立标准曲线。针对这一情况,一种解决方法是将样品用酸分解,制备成待测溶液,配制混合标准溶液制作标准曲线,XRF 直接测定溶液中铌^[56]。但这种方法未必优于 ICP-MS,长期使用酸溶液,也有腐蚀荧光仪器的危险。另一种方法是先将五氧化二铌或五氧化二钽经四硼酸锂和碳酸锂熔融制样制备成单一氧化物熔融细粉,再称取不同质量熔融细粉与高纯基体金属氧化物(如钨基硬质合金则用高纯三氧化钨)混合,二次熔融合成铌或钽含量不同的人工标准样品,每一件人工标准样品配制时,要求氧化物含量(五氧化二铌或钽 + 三氧化钨)与待测样品的称样量一致,保证标准样品和待测样品具有相同的制备条件和一致的基体,用人工配制样品制作校准工作曲线^[57]。该方法能够解决无标准物质的难题,只是制备人工标准样品过程较繁琐。金属样品先用氢氟酸和硝酸溶解预处理,再用四硼酸锂熔融制片,可以有效避免金属样品在熔融过程中对铂金坩埚的腐蚀^[58]。

受早期仪器性能和标准物质的限制,XRF 法用于测定地质样品中的微量铌钽不多,仅限于铌钽钇矿和铌钽精矿之类含量较高的样品,如用 LiF420 晶体,选择 $\text{Ta K}\alpha$ 作钽的分析线,测定铌钽铁矿中钽^[59],对于测定高含量铌会产生自吸现象,适当降低管电流、管电压予以消除^[60]。随着新技术的使用,新型高功率 X 射线荧光光谱仪的检测性能得到大幅度提升^[61],同时,地质标准物质的研制也有了长足进步。目前有铌、钽定值的国家一级地质标准物质有近百个,为开展 XRF 法测定地质样品中的铌和钽创造了良好条件。通过选择与待测样品岩性相近的标准物

质,加入光谱纯五氧化二铌、五氧化二钽配制人工标样,用国家一级标准物质结合人工配制标样建立铌钽含量间隔合理的标准系列,采用干扰系数法和经验系数法校正谱线重叠干扰和基体效应,粉末压片法制样测定地质样品中的铌钽,检出限可达到 $1.5 \mu\text{g/g Nb}$ 和 $4.0 \mu\text{g/g Ta}$ ^[62]。地质矿产行业标准《区域地球化学样品分析方法 三氧化二铝等 24 个成分量测定:粉末压片-X 射线荧光光谱法》(DZ/T 0279.1—2016)中,铌的测定下限为 $6 \mu\text{g/g}$ (该方法不测定钽)。熔片制样测定岩石中的铌钽,检出限也能达到 $2.43 \mu\text{g/g Nb}$ 和 $10.8 \mu\text{g/g Ta}$,需要采用低稀释比(样品与熔剂质量比为 1:5)熔片,且适当提高管电压和电流^[63]。但是,在实际应用中,低于 $10 \mu\text{g/g}$ 的铌、钽,采用 XRF 法很难准确测定。

2.4 其他方法

化学发光法(CL)测定铌和钽,是基于铌和钽对化学发光体系抑制时间差别实现的。将流动注射(FI)进样技术与化学发光结合,可以有效地提高分析速度和精度。在碱性介质条件下,铌和钽对鲁米诺-过氧化氢-铁氰化钾化学发光反应产生较强抑制作用,且呈线性关系,在草酸铵存在下,用阳离子交换树脂分离干扰元素,测定 Nb 的方法检出限为 $0.03 \mu\text{g/mL}$,测定 Ta 的方法检出限为 $0.04 \mu\text{g/mL}$ ^[64]。流动注射-Kalman 滤波化学计量学方法,可有效解析铌和钽混合发光动力学曲线,并分别测出铌钽浓度,以沉淀分离和掩蔽剂 EDTA 消除干扰,可以同时快速测定地质样品中的痕量铌钽^[23]。

中子活化分析(NAA)是一种有效的核分析技术,具有灵敏度高、速度快、不破坏样品等优点,在生物样品^[65]和地质样品^[66-67]铌钽测定中得到应用。相对于传统的中子活化分析技术,超热中子活化分析(ENAA)的灵敏度和精密度更高,Dampare 等^[68]用碳化硼(B_4C)作热中子过滤器,选择铌、钽的 γ 射线能量分别为 871 keV 和 172 keV ,应用 ENAA 法测定了铌钽铁矿中的铌、钽,精密度小于 5%,该方法无需进行样品化学处理和干扰修正。El-Taher^[69]利用仪器中子活化分析技术(INAA)测定花岗岩样品中的铌钽等元素时,选择辐照中子通量为 $7 \times 10^{11} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,将测定钽的 γ 射线能量大幅提高至 1221 keV ,检出限降低到 $2.2 \mu\text{g/g Nb}$ 和 $0.11 \mu\text{g/g Ta}$,测定过程几乎无干扰。但中子活化法的仪器设备昂贵,成本较高,目前使用较少。

分析含铌钽的各类样品处理方法和主要分析测试技术的重要内容汇总于表 2。

表2 分析铌钽的各类样品处理方法和主要分析测试技术重要内容汇总

Table 2 Summary of important contents of various samples preparation methods and analytical techniques

测定元素	物料	分析方法	样品前处理	主要分析测试技术	参考文献
铌、钽	钢	COL	氢氟酸-硝酸分解样品,反相高效液相色谱分离	铌(钽)-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚-酒石酸三元显色体系,柱前螯合	[7]
铌、钽	合金钢、水、地质物料	COL	氢氟酸-硝酸分解样品,色谱分离	铌(钽)-2-[2-(5-溴喹啉)-偶氮]-5-二乙氨基苯酚显色体系,柱前螯合,在线浓缩	[8]
铌	磁性合金	COL	盐酸-硝酸-硫酸分解样品,8%酒石酸溶液提取。pH 2~3,在EDTA存在下,0.1 mol/L三正辛胺萃取Nb分离干扰	Nb-苯基荧光酮显色体系,在510 nm波长测定	[9]
铌、钽	矿石	COL	氢氟酸-盐酸-硝酸-硫酸分解样品	水杨基荧光酮-氯化十六烷基吡啶体系,采用K比例H点标准加入分光光度法,结合Origin7.5软件,有效地克服了光谱重叠干扰问题	[15]
钽	石煤渣	COL	过硫酸钾-氢氧化钠熔融分解样品,流动注射技术-离子交换分离富集	钽-偶氮氟肿-III显色体系	[32]
钽	石煤渣	COL	过硫酸钾-氢氧化钠熔融分解样品,巯基棉交换分离富集	钽-Triton X100-丁基罗丹明显色体系	[33]
铌、钽	工业溶液	CE	控制溶液 pH=12 左右	用无涂层石英毛细管(50 μm × 30 cm,有效长度 8.5 cm)为分离柱,10 mmol/L 氢氧化锂和 35 mmol/L 乙酸锂为背景电解液,在分离电压 16 kV、温度 31.0℃最佳条件下分离铌钽。用 0.085 mmol/L 的 1,5-萘二磺酸盐作内标,在波长 211 nm 直接测定铌和钽	[38]
铌、钽	稀土金属	ICP-OES	氢氟酸-硝酸分解样品,在氢氟酸存在下沉淀分离稀土元素	铌用 309.418 nm 作分析谱线,氢氟酸络合铌和钽,加入硼酸保护雾化器	[10]
铌、钽	钨基硬质合金	ICP-OES	硝酸-磷酸分解样品	采取基体匹配和同步背景校正等措施消除高钨基体效应和光谱干扰等影响	[11]
铌、钽	锂辉石	ICP-OES	氢氟酸-硫酸分解样品	样品中加入碘化铵,在 425~475℃下灼烧,锡生成碘化锡挥发消除干扰	[13]
铌、钽	稀土铌钽矿	ICP-OES	氢氟酸-硝酸-硫酸冒烟,过硫酸钾熔融分解样品	焦硫酸钾熔融分解酸不溶物	[16]
铌、钽	矿石、矿物	ICP-OES	氢氟酸-盐酸-硝酸微波消解分解样品	51种地质标准物质微波溶样效果进行了评估	[17]
钽	高纯铌及铌化合物	ICP-OES	氢氟酸-硝酸分解样品	少量铌酸沉淀用过氧化氢-草酸溶解,测定波长 240.063 nm	[18]
钽	铌及铌化合物	ICP-OES ICP-MS	氢氟酸-硝酸-硫酸微波消解分解样品,甲基异丁酮溶剂萃取分离 Ta	4% (m/V) 草酸铵反萃取。铌钽质量比 ($m_{Nb}: m_{Ta}$) 在 10~1000000 范围内,钽萃取回收率达 94%~108%	[19]
钽	生物组织	ICP-OES	硝酸-过氧化氢-微波消解或灰化分解样品	肝脏、血液和股骨采用微波消解;尿液用敞开方式消化;肌肉、肝脏和粪便通过干法灰化处理	[21]
铌、钽	土壤和化探	ICP-OES	过氧化钠熔融分解样品	甲基异丁酮-磷酸三丁脂混合溶剂在线萃取,直接测定	[22]
铌、钽	钽铌矿渣	ICP-OES	碳酸钾-硼酸熔融分解样品	基体匹配法消除干扰	[24]
铌、钽	铌钽矿石	ICP-OES	氢氟酸-硝酸-硫酸酸溶及过氧化钠熔融分解样品	比较硝酸-氢氟酸-硫酸和过氧化钠熔融两种样品分解方法后,用过氧化钠熔融,碱性介质,乙二胺四乙酸二钠-草酸-硅酸钠沉淀分离干扰	[27]

(续表 2)

测定元素	物料	分析方法	样品前处理	主要分析测试技术	参考文献
铌、钽	岩石	ICP-OES ICP-MS	氢氟酸-硫酸酸溶/硫酸氢钾碱熔分解样品。pH = 3, 活性炭或甲壳素定量吸附铌、钽	活性炭或甲壳素在 650℃ 灰化, 氢氟酸-硫酸处理残渣, 0.02% 柠檬酸介质, 铌 309.418 nm 和钽 240.063 nm 作分析谱线。除 >2 mg 的 Mn 外, 其他主要基体元素不干扰测定	[34]
铌、钽	模拟样品	ICP-OES	电热蒸发分解、分离样品	在 PTFE 存在时, 当石墨炉温升至 415℃ 时 PTFE 发生分解, 其分解产物主要为 C ₂ F ₄ , C ₂ F ₄ 迅速与铌、钽的氧化物反应生成相应的易挥发氟化物, 将挥发性氟化物直接引入 ICP-OES 进行测定	[35]
铌、钽	铌钽矿石	ICP-OES	氢氟酸-硝酸小罐型、多罐体组合的封闭性双层结构消解罐, 微波消解分解样品	直接利用耐氢氟酸系统测定	[39]
铌、钽	铌钽矿石	ICP-OES	氢氟酸-硝酸-硫酸分解样品	乙醇浓度为 6% 时, 铌和钽测定信号分别增强 180.5% 和 265.5%, 铌、钽的检出限由不加乙醇的 5.85 μg/g、10.65 μg/g 降低到 3.22 μg/g、5.03 μg/g	[40]
铌、钽	铌铁	ICP-OES	氢氟酸-硝酸-硫酸分解样品	酒石酸钾钠络合的方法, 防止铌钽易水解	[41]
铌	钽金属	ICP-OES	硝酸高压分解样品	通过扫描空白、钽溶液及钽基体溶液的谱图, 建立多光谱拟合 (MSF) 模型, 校正高含量钽基体对微量铌的光谱干扰	[42]
铌、钽	铌钽矿石、土壤	ICP-OES	氢氟酸-硫酸分解样品	铌 319.498 nm 和钽 240.063 nm 作分析谱线, 可避免元素间和共存离子的干扰	[43]
铌、钽	岩石、土壤、水系沉积物	ICP-OES	氢氟酸-硝酸-硫酸分解样品	铌 316.324 nm 和钽 268.517 nm 作分析谱线, 酒石酸助溶	[44]
铌、钽	地质物料	ICP-MS	氢氟酸-硝酸分解样品, 反相高效液相色谱分离	铌(钽)-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-(N-丙基-N-磺丙氨)-酚-柠檬酸三元显色体系, 柱前螯合。 ¹¹⁵ In 作内标校正铌钽元素	[12]
铌、钽	化探	ICP-MS	氢氟酸-硝酸-高氯酸分解样品	¹⁸¹ Ta 选择 ¹⁸⁵ Re 作内标, 王水介质	[14]
铌、钽	人肺	ICP-MS	过氧化氢-硝酸微波消解分解样品	检出限: 0.0005 μg/g 铌, 0.002 μg/g 钽	[20]
铌、钽	岩石	ICP-MS	氢氟酸-硝酸-硫酸/过氧化钠熔融分解样品	比较微波消解酸溶和过氧化钠碱熔两种前处理方法	[25]
铌、钽	化探/稀土矿	ICP-MS ICP-OES	氢氟酸-硝酸-硫酸/过氧化钠熔融分解样品	比较硝酸-氢氟酸-硫酸混合酸恒温电热板消解 ICP-MS 方法测定低含量和过氧化钠高温熔融 ICP-OES 方法测定高含量两种方法的优势与不足	[26]
铌、钽	岩石	ICP-MS	过氧化钠/偏硼酸锂熔融分解样品	对比过氧化钠熔矿水提取沉淀分离、偏硼酸锂熔矿水提取沉淀分离、偏硼酸锂-氢氧化钠熔矿水提取沉淀分离的效果	[28]
钽	五氧化二钽	ICP-MS	电热蒸发分解、分离样品	当石墨炉温升至 415℃ 时聚四氟乙烯发生分解, 其分解产物主要为 ¹² C ₂ ¹⁹ F ₄ 和 ¹² C ¹⁹ F ₃ , 它们迅速与钽的氧化物反应生成相应的易挥发氟化物, 将挥发性氟化物直接引入 ICP-MS 进行测定	[36]
铌、钽	岩石	ICP-MS	四硼酸锂熔融分解样品	以 ²⁹ Si 为内标, 用玻璃标准参考物质 NIST SRM612 为外标, 校正灵敏度漂移、基体效应、激光剥蚀进样量及剥蚀效率的变化, 193 nm ArF 准分子激光剥蚀进样	[46]

(续表2)

测定元素	物料	分析方法	样品前处理	主要分析测试技术	参考文献
铈、钽	岩石	ICP-MS	偏硼酸锂-四硼酸锂熔融分解样品	以 ²⁹ Si为内标,用玻璃标准参考物质 NIST SRM612 为外标,低稀释比(样品:熔剂=1:2)熔片,控制激光斑深度与直径的比值小于4,Nd:YAG UV 213nm 激光剥蚀进样	[47]
铈、钽	岩石	ICP-MS	激光剥蚀样品	加入 ¹⁸⁰ Ta作同位素示踪剂,利用同位素稀释技术测定钽对于单一同位素的铈,采用从基体溶液中定量分离后测定	[48]
铈、钽	海水	ICP-MS	N-苯甲酰-N-苯基羟胺色谱柱富集铈钽	1 mol/L 盐酸介质,N-苯甲酰-N-苯基羟胺色谱柱吸附铈钽,6 mol/L 氢氟酸+1 mol/L 盐酸洗脱,2% 硝酸介质,ICP-MS 测定	[49]
铈、钽	岩石	ICP-MS	氢氟酸-硝酸-高氯酸分解/偏硼酸锂熔融样品,色谱分离	色谱柱填充 N-苯甲酰-N-苯基羟胺微孔聚合树脂,保持少量氢氟酸,防止钽水解损失聚四氟乙烯坩埚溶矿,钽空白较高	[50]
铈、钽	岩石	ICP-MS	甘露醇-氢氟酸分解样品	比较焦硫酸钾熔融酒石酸提取、微波消解处理样品,0.015 mol/L 氢氟酸-0.12 mol/L 硝酸混合酸为测定介质, ¹¹⁵ In 作内标校正 ⁹³ Nb	[51]
铈、钽	岩石	ICP-MS	偏硼酸锂-四硼酸锂熔融样品,氢氟酸-盐酸-硝酸-高氯酸溶解玻璃熔片	20% 偏硼酸锂-80% 四硼酸锂作熔剂,样品:熔剂=1:2 熔融分解,四酸溶解熔片,5% 硝酸-0.1% 氢氟酸为测定介质, ¹¹⁵ In 作内标	[52]
铈、钽	岩石	ICP-MS	偏硼酸锂熔融样品,氢氟酸-硝酸溶解玻璃熔片	偏硼酸锂作熔剂,样品:熔剂=1:10 熔融分解,氢氟酸-硝酸溶解熔片,2% 硝酸为测定介质,10 ng/mL 的 ¹¹⁵ In 作内标	[53]
铈、钽	岩石、土壤、水系沉积物	ICP-MS	氢氟酸-高氯酸-硝酸-硫酸分解样品	钽采用高分辨率,钽采用标准分辨率,克服仪器漂移	[54]
铈	镍铬合金	XRF	粉末压片法制样	用二元合金样品求得的校正系数对镍铬合金中元素间的谱线重叠干扰进行校正,理论 α 系数校正元素间的吸收和增强效应,试验了不同粒度和不同材质砂带研磨样品的影响	[55]
铈	镍基合金	XRF	氢氟酸-盐酸-硝酸分解样品	酸分解制备成待测溶液,配制混合标准溶液做标准曲线,XRF 直接测定溶液中的铈	[56]
铈、钽	硬质合金	XRF	四硼酸锂和碳酸锂熔融制片	用五氧化二铈或五氧化二钽经四硼酸锂和碳酸锂熔融制片制备单一氧化物熔融细粉,称取不同质量单一熔融细粉与高纯基体金属氧化物混合后二次熔融合成铈或钽含量不同的人工标准样品	[57]
铈、钽	铈铁	XRF	盐酸-硝酸溶解样品,四硼酸锂熔融制片	采用氢氟酸和硝酸溶解试样的前处理方法,避免熔融过程中铂金坩埚腐蚀的问题。选用铈铁标准物质,向标准物质中添加单元素标准溶液和高纯五氧化二铈的方式合成铈铁校准样品系列,拓宽标准曲线含量范围	[58]
钽	铈钽铁矿	XRF	样品与纤维素(1:1)混合,硼酸镶边,粉末压片法制样	5%~80% Ta ₂ O ₅ 的天然铈钽铁矿作标准系列,用 LiF420 晶体,选择 Ta K α 作钽的分析线,克服 Nb K α 、Nb K β 和 Ta L α_1 、Ta L β_1 的干扰	[59]
铈、钽	岩石、土壤	XRF	粉末压片法制样	高含量铈产生自吸现象,降低管电流、管电压可以消除	[60]

(续表2)

测定元素	物料	分析方法	样品前处理	主要分析测试技术	参考文献
铌、钽	岩石、土壤、水系沉积物	XRF	粉末压片法制样	用标准物质结合人工配制标样制作标准曲线,以经验系数和散射线内标法校正基体效应和元素谱线重叠干扰	[62]
铌、钽	岩石、土壤	XRF	偏硼酸锂-四硼酸锂熔融制片	偏硼酸锂-四硼酸锂(质量比4:1)作熔剂,样品与熔剂比1:5熔融制片,电压40~60 kV,电流70 mA, SUPER Q 3.0 建立校正曲线	[63]
铌、钽	岩石	CL	过硫酸钾熔融分解样品, pH 5~6 水解沉淀分离	EDTA 掩蔽消除干扰元素, 流动注射 - Kalman 滤波化学计量学方法	[23]
铌、钽	模拟样品	CL	在草酸铵介质中, 用阳离子交换树脂分离干扰元素	在碱性介质条件下, 铌和钽对鲁米诺-过氧化氢-硫氰酸钾化学发光反应产生较强抑制作用, 铌和钽对化学发光体系抑制的线性关系	[64]
铌、钽	铌钽铁矿	NAA	-	用碳化硼(B ₄ C)作热中子过滤器, 铌、钽射线能量分别为871 keV 和 172 keV, 超热中子活化分析法测定	[68]
铌、钽	花岗岩	NAA	-	选择γ射线能量为765 keV(铌)、1221 keV(钽), 辐照中子通量为7×10 ¹¹ n/(cm ² ·s), 仪器中子活化分析技术	[69]

3 问题和展望

电感耦合等离子体发射光谱/质谱法是测定微量铌钽很好的选择, 主要问题在于样品前处理, 既要考虑样品完全分解, 又要避免引入大量盐类和干扰组分, 尚有不少问题需要研究解决。微波消解、色谱分离、电热蒸发和毛细管电泳等样品前期处理技术是解决这些问题的有效手段。X 射线荧光光谱法和中子活化分析法采用固体进样, 避免了前期样品处理的繁琐步骤和杂质的引入, 操作简单, 自动化程度高, 特别是中子活化分析法干扰很少, 是值得期待的铌钽元素分析方法, 但是这些方法在测定精密度和检出限方面存在着一定程度的不足。

钽铌的分析需要广大分析工作者继续开拓新思路, 研究新设备和新测试技术。新的区域地球化学勘查规范(1:250000)拟将钽纳入分析范畴, 要求铌、钽检出限达到2 μg/g 和 0.1 μg/g, 目前的大多数分析测试技术还难以满足要求。氟化辅助电热蒸发-电感耦合等离子体质谱法和低稀释比(样品与熔剂质量比小于1:5)熔片-激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法是最有希望的方法, 值得进一步研究。

4 参考文献

- [1] Gunn G. Critical Metals Handbook: 15. Tantalum and Niobium [M]. USA: American Geophysical Union, 2014: 361-382.
- [2] 王登红, 王瑞江, 李建康, 等. 中国三稀矿产资源战略

调查研究进展综述[J]. 中国地质, 2013, 40(2): 361-370.

Wang D H, Wang R J, Li J K, et al. The progress in the strategic research and survey of rare earth, rare metal and rare-scattered elements mineral resources [J]. Geology in China, 2013, 40(2): 361-370.

- [3] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 378-380.

The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition, Vol. III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 378-380.

- [4] 有色金属工业分析丛书编辑委员会. 难熔金属和稀散金属冶金分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 63-133.

The Editorial Committee of Nonferrous Metal Industry Analysis Series. Refractory Metal and Rare Metal Metallurgical Analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 63-133.

- [5] Nagiev K D. Spectrophotometric determination of simultaneously present niobium and tantalum [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2004, 59(10): 930-934.

- [6] 童春临, 刘勇胜, 胡圣虹, 等. ICP-MS 分析用地质样品制备过程中 Nb、Ta 等元素的特殊化学行为[J]. 地球化学, 2009, 38(1): 43-52.

Tong C L, Liu Y S, Hu S H, et al. Specific chemical behavior of Nb and Ta in geological sample preparation with PTFE bomb for ICP-MS analysis [J]. Geochimica,

- 2009,38(1):43-52.
- [7] Li D L, Hu X Y, Wang H Z. Separation and simultaneous determination of niobium and tantalum in steel by reversed-phase high-performance liquid chromatography using 2-(2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol as a pre-column derivatizing reagent [J]. *Talanta*, 2004, 63(2): 233-237.
- [8] Li G P, Wei Q Y, Huang Z J, et al. Simultaneous determination of vanadium, niobium and tantalum by high-performance liquid chromatography equipped with on-line enrichment using 2-[2-(5-bromoquinolinylazo)]-5-diethylaminophenol as pre-column derivatization reagent [J]. *Microchimica Acta*, 2007, 158(1-2): 95-102.
- [9] Kutyrev I M, Nechepurenko G N, Gaidukova Y A. Extraction-spectrophotometric determination of niobium in magnetic alloys [J]. *Inorganic Materials*, 2014, 50(14): 1405-1407.
- [10] 崔爱端, 杜梅, 刘晓杰. ICP-AES法测定稀土金属中的铽、钼、钨、铌和钽[J]. *稀土*, 2005, 26(1): 57-59.
Cui A D, Du M, Liu X J. Determining method for titanium, molybdenum, tungsten, niobium and tantalum in rare earth metals [J]. *Chinese Rare Earths*, 2005, 26(1): 57-59.
- [11] Cheng Y. Determination of alloy and impurity elements in the WC-Co based cemented carbide by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 271-272: 222-226.
- [12] Vachirapatama N, Doble P, Haddad P R. Separation and determination of niobium(V) and tantalum(V) as 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-[N-propyl-N-(3-sulfopropyl) amino] phenol citrate ternary complexes in geological samples using ion interaction high-performance liquid chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 409(1): 35-43.
- [13] 刘卫, 栾亚兰, 仵丽萍. 电感耦合等离子体光谱法测定锂辉石选矿产品中铌和钽[J]. *理化检验(化学分册)*, 2006, 42(9): 715-716.
Liu W, Luan Y L, Wu L P. ICP-AES determination of Nb and Ta in products of ore dressing of spodumene [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2006, 42(9): 715-716.
- [14] 赵朝辉, 雷勇, 易建春. ICP-MS同时测定地球化学样品中的铌钽[J]. *矿产综合利用*, 2012(6): 38-40.
Zhao C H, Lei Y, Yi J C. Simultaneous determination of Nb and Ta in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2012(6): 38-40.
- [15] 陶慧林, 朱仕毅, 郑省政. K比例H点标准加入吸光度法同时测定矿样中铌和钽[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(6): 699-702.
Tao H L, Zhu S Y, Zheng S Z. Simultaneous determination of niobium and tantalum in ore samples by K-ratio and H-point standard addition spectrophotometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(6): 699-702.
- [16] 许涛, 崔爱端, 杜梅, 等. 稀土铌钽矿中铌、钽、钨量的电感耦合等离子-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 RE-Nb-Ta ore by ICP-AES [J]. *Journal of Analytical Science*, 2007, 23(3): 346-348.
- [17] Lamothe P J, Fries T L, Consul J J. Evaluation of a microwave-oven system for the dissolution of geologic samples [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(8): 1881-1886.
- [18] Smolik M, Turkowska M. Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique [J]. *Talanta*, 2013, 115: 184-189.
- [19] Turkowska M, Smolik M. Pre-concentration of Ta(V) by solvent extraction before determination of trace amounts of Ta in Nb and Nb compounds [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8: 5304-5310.
- [20] Morton J, Tan E, Suvarna S K. Multi-elemental analysis of human lung samples using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2017, 43: 63-71.
- [21] Janell M C, Noel B, Jeannette R, et al. Determination of tantalum from tantalum oxide nanoparticle X-ray/CT contrast agents in rat tissues and bodily fluids by ICP-OES [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(6): 1311-1317.
- [22] 艾军, 汤志勇. 流动注射在线液-液萃取-ICP-AES测定土壤和化探样品中痕量铌和钽[J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, 21(5): 658-660.
Ai J, Tang Z Y. On-line determination of niobium and tantalum in soil and geochemical exploration samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with solvent extraction flow injection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, 21(5): 658-660.
- [23] Wang H X, Li J F, Chen Z X, et al. Fast simultaneous determination of niobium and tantalum by kalman filter analysis with flow injection chemiluminescence [J]. *Analytical Sciences*, 2005, 21(9): 1051-1055.
- [24] 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.
- 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.
- [25] 时晓露, 刘洪青, 孙月婷, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定岩石样品中的锆铌钽两种预处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 427-430.
- Shi X L, Liu H Q, Sun Y T, et al. Comparison of two different sample pretreatment methods in determination of Zr, Nb, Hf, Ta in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(5): 427-430.
- [26] 高会艳. ICP-MS 和 ICP-AES 测定地球化学勘查样品及稀土矿石中铌钽方法体系的建立[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 312-320.
- Gao H Y. Determination systems of Nb and Ta in geochemical samples and rare earth ores by ICP-MS and ICP-AES[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 312-320.
- [27] 张军, 陈慧连, 曾宇斌. 两种铌钽矿石消解方法的对比研究[J]. 广州化工, 2014, 42(10): 120-122.
- 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): 120-122.
- [28] 王蕾, 何红蓼, 李冰. 碱熔沉淀-等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 86-92.
- Wang L, He H L, Li B. Multi-element determination in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after fusion-precipitation treatment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(2): 86-92.
- [29] Motlalepula N, Walter P, Johann T N. Hydrometallurgical separation of niobium and tantalum; A fundamental approach[J]. JOM, 2016, 68(2): 556-566.
- [30] 杨秀丽, 王晓辉, 孙青, 等. 低浓度氢氟酸体系中 MIBK 萃取分离钽铌的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(11): 26-29.
- Yang X L, Wang X H, Sun Q, et al. Study on separation of tantalum and niobium by extraction with MIBK from low hydrofluoric acid concentration system [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(11): 26-29.
- [31] Makanyire T, Sanchez-Segado S, Jha A. Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids[J]. Advances in Manufacturing, 2016, 4(1): 33-46.
- [32] 罗道成, 宁立波. 流动注射-离子交换分离富集-分光光度法测定石煤渣中痕量钽[J]. 化学试剂, 2005, 27(9): 556-558.
- Luo D C, Ning L B. Determination of trace tantalum in stone coal slag with flow injection-ion exchange separation and preconcentration-spectrophotometry [J]. Chemical Reagents, 2005, 27(9): 556-558.
- [33] 罗道成, 刘俊峰. 巯基棉富集分光光度法测定石煤渣中痕量钽[J]. 冶金分析, 2010, 30(8): 54-57.
- Luo D C, Liu J F. Spectrophotometric determination of trace tantalum in stone coal slag after enrichment with sulfhydryl cotton [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(8): 54-57.
- [34] Padmasubashini V, Murty D S R. Determination of niobium and tantalum in geological samples by ICP-AES after preconcentration by solid phase extraction on activated carbon or chitin [J]. Atomic Spectroscopy, 2011, 32(1): 17-26.
- [35] 胡斌, 江祖成, 曾云鹏. 难熔元素钽铌钍锆在电热蒸发-等离子体发射光谱中氟化蒸发行为研究[J]. 岩矿测试, 1993, 12(3): 183-188.
- Hu B, Jiang Z C, Zeng Y H. Vaporization behavior of niobium, tantalum, uranium and zirconium in graphite furnace ETV-ICP-AES using polytetrafluoroethylene as fluorinating agent[J]. Rock and Mineral Analysis, 1993, 12(3): 183-188.
- [36] Li S Q, Hu B, Jiang Z C. Direct determination of trace impurities in niobium pentoxide solid powder with slurry sampling fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(3): 387-391.
- [37] Gazieva M T, Pometun E A, Pachadzhano D N. Determination of niobium, tantalum, zirconium, and hafnium by atomic emission spectrometry using directed thermochemical reactions [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2006, 61(3): 250-252.
- [38] Deblonde G J, Chagnes A, Cote G, et al. Development of a capillary electrophoresis method for the analysis in alkaline media as polyoxoanions of two strategic metals: Niobium and tantalum[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1437: 210-218.
- [39] 马生凤, 温宏利, 李冰, 等. 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钽铌矿中的铌和钽[J]. 岩矿测试, 2016, 35(3): 49-53.
- Ma S F, Wen H L, Li B, et al. Determination of Nb and Ta in Nb-Ta ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with a combined microwave

- digestion hydrofluoric acid-resistant system[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(3): 49-53.
- [40] 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铌钽[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.
- [41] 李韶梅, 王国增, 赵军, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中铌和钽[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.
- [42] 徐娟, 郑诗礼, 郭奋, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钽中微量铌的多元光谱拟合干扰校正方法研究[J]. *冶金分析*, 2010, 30(8): 1-6.
Xu J, Zheng S L, Guo F, et al. Research on the multicomponent spectral-fitting interference correction for the determination of micro niobium in tantalum by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(8): 1-6.
- [43] Saran R, Khorge C R, Premadas A, et al. ICP-OES determination of niobium, tantalum, and titanium at trace to percentage levels in varying geological matrices[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2004, 25(5): 226-231.
- [44] 潘钢, 易建春. 恒温电热板湿法消解-ICP-AES对地质样品中铌和钽的连续测定[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(3): 1597-1600.
Pan G, Yi J C. Continuous determination of niobium and tantalum in geological samples by ICP-AES with constant temperature electric heating plate wet digestion [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(3): 1597-1600.
- [45] 邹阳, 杨远, 罗悠, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定锂云母中的锂、钽、铌等7种元素[J]. *中国无机分析化学*, 2016, 6(1): 41-44.
Zou Y, Yang Y, Luo Y, et al. Determination of seven elements (lithium, tantalum, niobium et al.) in lepidolite by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(1): 41-44.
- [46] 第五春荣, 柳小明, 袁洪林, 等. 193nm ArF 准分子激光剥蚀等离子体质谱法测定熔融玻璃中微量铌和钽[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(1): 1-3.
Diwu C R, Liu X M, Yuan H L, et al. Determination of micro-amount of niobium and tantalum in fused glass samples by argon fluoride 193nm excimer laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(1): 1-3.
- [47] Park C S, Shin H S, Oh H, et al. Trace element analysis of whole-rock glass beads of geological reference materials by Nd: YAG UV 213 nm LA-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2016, 7: 15.
- [48] Weyer S, Munker C, Rehkämper M. Determination of ultra-low Nb, Ta, Zr and Hf concentrations and the chondritic Zr/Hf and Nb/Ta ratios by isotope dilution analyses with multiple collector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2002, 187(3): 295-313.
- [49] Sun S L, Li J. Determination of Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, and W in seawater by N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine extraction chromatographic resin and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2015, 119: 102-107.
- [50] Yang X J, Pin C. Determination of niobium, tantalum, zirconium and hafnium in geological materials by extraction chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 458(2): 375-386.
- [51] Nagaishi K, Ishikawa T. A simple method for the precise determination of boron, zirconium, niobium, hafnium and tantalum using ICP-MS and new results for rock reference samples [J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(2): 133-141.
- [52] Kamei A. Determination of trace element abundances in GSJ reference rock samples using lithium metaborate-lithium tetraborate fused solutions and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Geoscience Reports of Shimane University*, 2016, 34: 41-49.
- [53] Amosova A A, Panteeva S V, Chubarov V M, et al. Determination of major elements by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry in igneous rocks from the same fused sample (110 mg) [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 122: 62-68.
- [54] 吴赫, 淮鑫斌, 韩张雄, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的铌和钽[J]. *光谱实验室*, 2013, 30(5): 2452-2456.
Wu H, Huai X B, Han Z X, et al. Determination of niobium and tantalum in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2013, 30

- (5);2452-2456.
- [55] 陆晓明,金德龙,胡莹. X射线荧光光谱法测定镍铬合金中15种元素[J]. 冶金分析,2013,33(10):49-55.
Lu X M, Jin D L, Hu Y. Determination of fifteen elements in nickel-chromium alloy by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2013,33(10):49-55.
- [56] 安身平,王树安,廖志海,等. X射线荧光光谱法测定镍基合金中镍、铬、钼、铌含量[J]. 理化检验(化学分册),2009,45(11):1339-1340.
An S P, Wang S A, Liao Z H, et al. Determination of nickel, chromium, molybdenum, niobium in the nickel base alloy by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2009,45(11):1339-1340.
- [57] 彭慧仙. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定硬质合金中钨钴镍铁铌钽铬[J]. 冶金分析,2015,35(7):20-26.
Peng H X. Determination of tungsten, cobalt, nickel, iron, niobium, tantalum and chromium in hard alloy X-ray fluorescence spectrometry with fusion samples preparation [J]. Metallurgical Analysis,2015,35(7):20-26.
- [58] 邵常丽. X射线荧光光谱法测定铌铁中铌钽铜钛铝磷[J]. 冶金分析,2017,37(6):50-54.
Shao C L. Determination of niobium, tantalum, copper, titanium, aluminum and phosphorus in ferro-niobium by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2017,37(6):50-54.
- [59] Viswanathan S, Anjan C, Yamuna S. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of tantalum in columbite-tantalite using Ta $K\alpha$ and an LiF 420 analysing crystal [J]. Journal Geological Society of India,2010,76(2):171-174.
- [60] 陈静. X射线荧光光谱法测定地质样品中铌和钽的探讨[J]. 冶金分析,2015,35(10):24-29.
Chen J. Discussion on the determination of niobium and tantalum in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2015,35(10):24-29.
- [61] 吉昂. X射线荧光光谱三十年[J]. 岩矿测试,2012,31(3):383-398.
Ji A. Development of X-ray fluorescence spectrometry in the 30 years [J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31(3):383-398.
- [62] 刘江斌,赵峰,余宇,等. X射线荧光光谱法同时测定地质样品中铌钽钨钼铪铌钽钨等稀有元素[J]. 岩矿测试,2010,29(1):74-76.
Liu J B, Zhao F, Yu Y, et al. Simultaneous determination of Nb, Ta, Zr, Hf, Ce, Ga, Sc and U in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2010,29(1):74-76.
- [63] Krishna A K, Khanna T C, Mohan K R. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016,122:165-171.
- [64] 刘丽莉,王洪艳,李俊峰. 流动注射化学发光法测定复杂物料中的铌和钽[J]. 现代科学仪器,2002(1):48-50.
Liu L L, Wang H Y, Li J F. Determination of niobium and tantalum in complex samples by flow injection chemiluminescence method [J]. Modern Scientific Instruments,2002(1):48-50.
- [65] Klos A, Aleksiyenak Y A, Ziembik Z, et al. The use of neutron activation analysis in the biomonitoring of trace element deposition in the opole province [J]. Ecological Chemistry and Engineering S,2013,20(4):677-678.
- [66] Hunt A M W, Dvoracek D, Glascock M D, et al. Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for three synthetic mullite reference materials (NCS HC 14807; NCS HC 14808; and NCS HC 14809) and five stream sediment reference materials (GBW07302; GBW07310; GBW07311; GBW07312; and GBW07405) [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2015,303(1):1005-1007.
- [67] Alharbi W R, El-Taher A. Elemental analysis and natural radioactivity levels of clay by gamma ray spectrometer and instrumental neutron activation analysis [J]. Science and Technology of Nuclear Installations, 2016, ID8726260:1-5.
- [68] Dampare S B, Nyarko B J B, Osae S, et al. Simultaneous determination of tantalum, niobium, thorium and uranium in placer columbite-tantalite deposits from the Akim Oda District of Ghana by epithermal instrumental neutron activation analysis [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2005,265(1):53-59.
- [69] El-Taher A. Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF) [J]. Applied Radiation Isotope,2012,70(1):350-354.

Progress of Niobium and Tantalum Analytical Technology

LI Gang¹, YAO Yu-ling¹, LI Jing-yi², ZHAO Chao-hui¹, LUO Tao³, LI Chong-ying³

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Sichuan SNS Analysis and Detection Co. Ltd., Chengdu 610023, China;

3. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Highlights

- The applicability and limitation of a variety of pre-treatment technologies for niobium and tantalum were systematically analyzed, such as acid dissolution, and alkali fusion.
- The application status of modern testing techniques such as ICP-OES, ICP-MS, XRF, and Neutron Activation Analysis in niobium and tantalum analysis were comprehensively reviewed.
- The development trend of niobium and tantalum analysis was prospected.

Abstract: As strategic emerging mineral resources supported by the state, niobium and tantalum are the functional and structural materials needed for the development of emerging industries. Therefore, conducting research on the determination of niobium and tantalum in related materials is of great significance. Unfortunately, niobium and tantalum have similar physical and chemical properties, making it difficult to separate them. However, they are easy to hydrate. Geological samples are difficult to be decomposed, thus the determination of niobium and tantalum has always been a difficult issue. Sample pre-treatment technology and modern analytical techniques are reviewed in this paper. Sample pre-treatment is the key step for niobium and tantalum analysis, therefore a suitable

sample digestion and preconcentration method combined with analytical methods and sample characteristics is the premise of accurate determination of niobium and tantalum. Instrument analysis is the mainstream of modern analytical technology. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) are the most widely used methods for the determination of niobium and tantalum, but it is necessary to solve problems such as coexisting component interference, matrix effects and salt influence. Laser Ablation (LA), X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), and Neutron Activation Analysis (NAA) are the development direction of tantalum and niobium analysis, due to the fact that they avoid the complicated sample pre-treatment and addition of impurities by solid sample introduction.

Key words: niobium; tantalum; sample preparation methods; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry/Mass Spectrometry; X-ray Fluorescence Spectrometry; Neutron Activation Analysis

