

铌钽酸盐类矿物微量化学分析

朱玉伦 戴莺 史世云

(地质科学院岩矿测试技术研究所)

针对复杂铌钽酸盐单矿物微量化学分析研究^[1-4], 本文确定以 8N 盐酸—2% 草酸为试样溶液的的稳定介质。为了有效地利用微量试样, 选用 BPHA (N-苯甲酰苯胺) 和 PMBP (1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑酮-5) 为二个组试剂, 建立一个合理萃取系统, 使铌、钽、锆、钛、铁、钨、钼、铀、稀土元素、铅、铝、钙、镁、锰等 14 个元素得到分离和测定。实际用样 20—30 毫克完成铌钽酸盐单矿物 (黑稀金、易解石、褐钇钶、铌 (钽) 铁 (锰) 的全分析。

试验与讨论

1. 铌、钽、锆、钛、钨、铁的萃取与分离

有人在强盐酸介质中研究过 BPHA—三氯甲烷对铌、钽、锆、钛等元素的萃取情况, 同时指出其它许多元素 (IIA、IIIA、IIB、IIIB 各族元素以及铀、钼等) 不被萃取, 显示出对高价元素萃取的选择性。但是对于容易水解的铌、钽会由于放置时间显著降低萃取率。我们在强盐酸介质中以草酸做为络合稳定剂, 用 1% BPHA—三氯甲烷对铌、钽、锆、钛 (各氧化物 500 微克) 的萃取研究, 结果表明, 选定在 8N 盐酸浓度—2% 草酸 (草酸 0.015—0.3M 无影响) 可使铌、钽、锆、钛定量进入三氯甲烷有机相中, 检查铀、钼、锰均留于水相。

在给定条件下钨也定量进入有机相。铁 (III) 单独存在时不进入有机相, 但在 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 达到 2 时, 铁 (III) 可完全共萃取进入有机相, 在铌钽单矿物中铌钽含量很高、铁

无疑也进入有机相。

在上述元素进入有机相后, 用不同浓度硫酸反萃取, 从试验看出 6N- H_2SO_4 可使锆、铁、钛进入水相, 铌、钽、钨留在有机相, 得到有效分离。下面是用 6N 或 12-14 N- H_2SO_4 反萃取后, 锆、钛、铁等元素情况。

表 1 铌钽锆钛的萃取和反萃取分离
Table 1 Extraction and reverse extraction for Nb, Ta, Zr and Ti

加入 (微克)				回收 (微克)			
Nb_2O_5	Ta_2O_5	ZrO_2	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	ZrO_2	TiO_2
500	100	40		502.5	100.5	41.3	
1000	100		1000	1000	95		1000
500	100	60	1000	498.3	105.1	60.3	936
200	250	500	200	200.8	263.3	500	195
200	250	500	200	200	238.3	486	200

2. 钼的萃取分离

提高溶液酸度, 增大 PMBP 的浓度可以萃取钼, 与稀土和铀分离。实验表明钼从 0.25N—2N 盐酸中一次可萃取达 96%, 稀土留于水相, 铀在 1N 盐酸以上不进入有机相, 同时当盐酸浓度达到 5N 时钼又完全被反萃取。因此, 拟定在 0.17N 盐酸介质中用 0.1M PMBP 萃取钼然后用 6N 盐酸将钼反萃入水相加以测定。

3. 铀与稀土元素的反萃取分离

在 pH 5.5 醋酸缓冲液中, 铀、稀土元素可以为 0.01M PMBP—苯所萃取。如以通常

pH2.6甲酸溶液反萃取稀土元素,观察到约10%左右的铀也可以进入甲酸溶液中。鉴于乙酰丙酮与铀的螯合物在 pH2—3 有相当高的萃取率,而稀土元素在接近中性时才被萃取^[5]。试验加入乙酰丙酮0.3毫升(0.3—0.7可用)于含有铀、稀土元素的有机相中,用不同pH值的甲酸反萃取,可以看出在pH2.5—2.75之间用甲酸进行反萃取,乙酰丙酮(HAA)的加入有助于铀的稳定,而无碍于稀土元素的反萃取。确定先以pH2.6甲酸反萃取稀土元素,再以1N盐酸反萃取铀可以使两者定量分离(表2)

表2 乙酰丙酮存在下铀和稀土元素的分离

Table 2 Separation of U and REE in the presence of acetylacetone

加入(微克)		回收(微克)		加入乙酰丙酮(毫升)
RE ₂ O ₃	U	RE ₂ O ₃	U	
	20		17.7	0
	40		38.4	0
	20		19.6	0.3
	40		40	0.3
20	20	19.8,	20.2, 19.9	0.3

用上述系统对钍、稀土元素、铀各20微克连续萃取和反萃取,其回收率分别为19—19.2%, 19—19.8%和19.7—20.6%。

4. 铅在萃取系统中行为和对稀土元素测定的影响

铅在本系统中,经试验表明在用BPHA—三氯甲烷萃取时,铅全部留于水相。在原样中可高达20%铅无妨。

铅可在BPHA—三氯甲烷萃取后的水相中与铝、钙、镁、锰一样直接测定^[3]。

5. 在主液中直接测定钛、铁、钨

用二安替比林甲烷法测定钛,可用草酸掩蔽大量铌、钽、钨的干扰,铈、铁用抗坏血酸还原,铀可允许毫克量存在。本系统主

液为8N盐酸—2%草酸介质,可以适应上述条件。

从主液中直接测定易解石中TiO₂%为19.90; 19.78,经过BPHA—三氯甲烷萃取后6N硫酸反萃取液中测定为19.78; 19.78,结果一致。

用邻菲罗啉法测定铁,在草酸存在下试验铀、铈、钼、稀土元素、铌存在相当大量无干扰,从主液直接测定褐钨钨矿中铁(Fe₂O₃5.51%)与6N硫酸反萃取液中测定结果(Fe₂O₃5.60%)相符。

用硫氰酸盐法测定钨时,借引入草酸掩蔽铌、主液含有草酸介质是相当的。适量铌、铈、钼存在经试验无影响,铂引起干扰,在氢氟酸—硫酸分解试样,铂引入不多。可以在主液中直接测定钨。褐钨钨矿中三氧化钨,直接测定结果为3.38%,常量法测得3.09%。

矿物样品分析

1. 样品溶液制备:

称准5毫克试样在10毫升铂坩埚中,少许水润湿,1:1硫酸、氢氟酸各5—6滴,加热溶解并蒸发至冒烟,再反复2—3次,以1:1硫酸蒸发至呈湿盐状。在小烧杯中用10毫升,8N盐酸—2%草酸溶液浸取(如有不溶残渣,可用少许焦硫酸钾几滴浓硫酸熔解。有铋锡时,经碘化铵在425—475℃处理后酸溶)。溶液转入50毫升容量瓶,用同样溶液稀释到刻度(称主液)。

2. BPHA萃取:

取上述溶液20毫升,用10毫升1%BPHA—三氯甲烷溶液振荡10分钟,再以5毫升萃取。有机相合并并在50毫升容量瓶中。用三氯甲烷稀释到刻度(称有机相)。水相放入50毫升铂皿中备测各元素。

3. 有机相处理:分取有机相20毫升,用15毫升6N硫酸反萃取。有机相放入铂坩埚内,在红外灯下除去有机溶剂。由低温灰化升至

600℃, 灼烧5分钟。内容物加0.5毫升1:1硫酸蒸发冒烟至剩下约0.1毫升。用10毫升10%酒石酸浸取, 加热溶解, 冷却后转入25毫升容量瓶中, 制成6%酒石酸溶液(备测铌、钽)。

4. 铌的测定:

取6%酒石酸试样溶液在1N盐酸介质中用PAR测定。

5. 钽的测定:

取6%酒石酸试样溶液, 在9N硫酸介质中以丁基罗丹明B法测定。

6. 锆的测定:

6N硫酸反萃取液, 蒸去过量硫酸, 在6N盐酸介质中偶氮胂Ⅲ法测定。

7. 水相处理

将水相, 在红外灯下蒸干。放入马弗炉中, 由低温逐渐升温至550℃灼烧10分钟。2.5毫升1:1盐酸温热溶解。溶液转入25毫升容量瓶中, 以水稀释到刻度, 摇匀。此溶液为5%盐酸酸度, 备测钽、稀土元素、铀、钙、镁、锰、铝、铅等。

8. 钽的测定:

取5%盐酸试样溶液, 在1.7N盐酸介质中, 用0.1M PMBP—苯萃取, 6N盐酸反萃取, 在2.4N盐酸介质用偶氮胂Ⅲ法测定。钽的标准溶液经同样萃取过程制备成每毫升含5微克钽的工作溶液。

9. 稀土总量测定:

萃取钽后的水相在pH5.5乙酸~盐酸缓冲液中经0.01M PMBP—苯萃取, 有机相加乙酰丙酮稳定铀, 用pH2.6甲酸反萃取, 偶氮胂Ⅲ法测定。稀土元素混合成分按试样主要稀土元素配比, 经同样萃取过程后, 制备成pH2.6甲酸介质每毫升含5微克的工作溶液。

10. 铀的测定:

经甲酸(pH2.6)反萃以后的有机相用1N盐酸反萃取铀, 在0.6N盐酸介质中, 用

偶氮胂Ⅲ法测定铀。铀的标准溶液经同样萃取过程制备成每毫升含5微克铀的工作溶液。

11. 取5%盐酸试样溶液加入镉盐在同一溶液中测定钙、镁、锰。

12. 铅的测定:

在5%盐酸试样溶液中直接原子吸收测定。

13. 铝的测定:

取5%盐酸试样溶液5毫升, 调节到对硝基酚指示剂无色, 加入2毫升3M乙酸, 以乙酸掩蔽钽、稀土元素、铀的影响, 在pH5.7用铬天青S测定。

14. 钛的测定:

表3 样品分析结果(%)

Table 3 Analytical results in variant samples

项目	矿物名称				
	黑稀金	易解石 ₁	易解石 ₂	褐钨钨矿	铌钽铁矿
Nb ₂ O ₅	24.03	32.19	22.71	36.17	31.02
Ta ₂ O ₅	0.06		0.09	2.07	45.63
TiO ₂	22.03	19.60	17.05	2.33	2.20
ZrO ₂					0.35
WO ₃	0.32	0.28	0.15	3.28	0.60
RE ₂ O ₃	24.05	34.88	26.88	35.25	1.36
ThO ₂	1.97	4.04	3.36	2.36	0.00
U ₃ O ₈	12.57	0.16	0.18	3.33	1.06
PbO	1.89			0.25	
SiO ₂	1.11	3.33	10.92	3.80	
Al ₂ O ₃	0.19	0.27	0.83	0.98	
Fe ₂ O ₃	2.22	1.18	2.14	5.51	5.70
FeO	0.22				
CaO	2.61	1.86	2.92	1.27	
MgO	0.09	0.27	0.41	0.16	
MnO	0.35	0.09	0.12	0.27	11.56
CO ₂	0.39	0.48	1.51	0.23	
H ₂ O ⁺	4.19	1.13	1.50	2.46	
BaO		0.33	2.50		
F ⁻		0.31	0.82		
Sb ₂ O ₃		0.00	6.70		
- F = O		0.13	0.34		
总和	100.29	100.27	100.45	99.72	99.48

取主液 2 毫升, 少量氯化铜存在下, 在 1N 盐酸介质中二安替匹林甲烷法测定。

15. 铁的测定:

取主液 5 毫升, 邻菲罗啉法测定。

16. 钨的测定:

取主液 5 毫升, 硫氰酸盐法测定。

17. 亚铁的测定:

取 2 毫克样, 在双层盖的聚乙稀瓶中, 氮气流保护下, 硫酸—氢氟酸分解试样, 邻菲罗啉法测定。

18. 硅、钡的测定:

取 5 毫克称样, 在石墨坩锅中用过氧化钠, 氢氧化钠分解。钼兰法测硅, 无火焰原子吸收法测钡。

19. 二氧化碳、结晶水: 取 2 毫克试样以气相色谱法, 电量法测定。

20. 氟的测定: 2 毫克试样, 在银坩锅中,

过氧化钠分解。二苯胍存在下, 氟—铜—茜素络合剂萃取法测定。

21. 如有铈存在, 可另取 20 毫克试样, 碘化铵挥发法测定^[4]。

主要参考文献

[1] 朱玉伦、梁汉文, “单矿物微量化学分析 I”, 《地质矿产研究》(化学分析专辑) 11 页, (1975) 内刊。

[2] 朱玉伦、陈德勋, “单矿物微量化学分析 II”, 同上, 27 页。

[3] 陈德勋, 朱玉伦, “单矿物微量化学分析 III”, 同上, 38 页。

[4] 朱玉伦、戴莺、史世云, “单矿物微量化学分析 V”, 《科研及试验成果汇编》, 地质部岩矿测试技术研究所, 75 页 (1981), 内刊。

[5] A. K. De, 《Solvent Extraction of Metals》, 46 (1970)。

Microanalysis of Niobotantalate minerals

Zhu Yu-lun

Sample solution contained 5 mg of niobotantalate mineral can be separated in the medium of 6 N-HCl-2 % H₂C₂O₄ solution on the account of the two reagents of BPHA and PMBP separately added to the system of extraction. The procedue can be used to determine 14 elements such as Nb, Ta, Zr, Ti, Fe, W, Th, U, RE, Pb, Al, Ca, Mg and Mn. The sample taken only 20-30 mg for complete analysis.