

李志伟, 赵晓亮, 李珍, 等. 敞口酸熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定稀有多金属矿选矿样品中的铌钽和伴生元素[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 594-600.

LI Zhi-wei, ZHAO Xiao-liang, LI Zhen, et al. Determination of Niobium, Tantalum and Associated Elements in Niobium-Tantalum Ore by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Open Acid Dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 594-600. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201701030001]

## 敞口酸熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定稀有多金属矿选矿样品中的铌钽和伴生元素

李志伟<sup>1,2,3</sup>, 赵晓亮<sup>1,2,3</sup>, 李珍<sup>3</sup>, 王焯<sup>1,2</sup>, 王君玉<sup>1,2</sup>

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;

2. 河南省矿物加工与生物选矿工程技术研究中心, 河南 郑州 450012;

3. 中国地质大学(武汉)材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 稀有多金属矿各类选矿样品中同一元素的含量相差较大,且同一样品中各元素的含量也有较大差异,如铌钽锂铍在尾矿和原矿中的含量只有几十至几百 $\mu\text{g/g}$ ,而在精矿中的含量达到百分之几至百分之几十,伴生元素如钾、钠在不同样品中也有较大差异。应用敞口酸熔-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定铌钽锂铍等元素通常采用三酸或四酸分解样品,多是测定尾矿、原矿及部分中矿样品中较低含量的铌钽锂铍,且同一测定体系中只测定了一种或两种元素。本文采用氢氟酸-硝酸-盐酸-高氯酸-硫酸分解样品,以3~4滴氢氟酸+5%硫酸+5%过氧化氢提取体系替代常规的有机酸(酒石酸等)提取体系,实现了应用ICP-OES同时测定稀有金属矿选矿试验各阶段产品中不同含量的铌钽锂铍钾钠铷铁钛等元素。各元素的谱线强度在0~500 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内呈良好的线性关系,相对标准偏差为0.37%~4.77%( $n=6$ )。该方法提高了选矿全流程样品中各类元素的分析效率,已在选冶试验流程样品分析中得到了应用。

**关键词:** 铌钽多金属矿; 伴生元素; 敞口酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法

**中图分类号:** O614.511; O614.512; O657.63

**文献标识码:** A

从地球化学的角度来看,在剧烈的地质作用下,铌和钽易与其他元素形成复合型矿产。我国铌钽矿产单一矿床少,铌和钽多与锂、铍、锡、钛、铷及其他一些稀有元素的矿物共存。铌钽是稀有金属元素中的主要成分,在钢铁工业、超导材料、电子工业、医疗领域及铸造行业等领域具有较广泛的应用。近年来稀有金属在工业和军事上发挥了越来越不可替代的作用,稀有金属矿的开发日益受到重视,在开发利用过程中使各有用元素得到综合回收利用,是稀有金属矿产开发一个非常重要的环节<sup>[1]</sup>,而找到一种快速、准确的测试其中各元素的方法是实现各类矿产综合利用的保证。

选矿试验的全流程样品不只是原矿、精矿、尾矿样品,还包括试验流程中的各个中矿产品,各个产品中稀散元素的含量范围非常宽,从几十 $\mu\text{g/g}$ 到百分含量,常规的低含量段和高含量段元素的分析方法是不同的。同一样品中的各元素多采用不同的方法分开测定;不同含量的同一元素采用不同的分析方法,在一个选矿流程中,制约了分析的速度。分析数据的及时率对选冶试验流程的选择及监控至关重要,可以对元素的品位及回收率进行监控,当选矿试验流程出现异常时可以及时进行调整,避免带来进一步的损失。而分析流程的繁琐冗长,失去了时效性,无法对选冶试验流程进行监控,从而可能会给选

收稿日期: 2017-01-03; 修回日期: 2017-07-14; 接受日期: 2017-07-20

基金项目: 国土资源部公益性行业专项“铌钽选矿过程现代实验技术及标准物质研制”(201411107-02)

作者简介: 李志伟,工程硕士研究生,高级工程师,主要从事矿石分析工作。E-mail: lzwstudent@163.com。

厂带来损失。因此,研究选矿试验全流程样品的快速分析方法具有实际意义,可以在同一体系中同时给出选矿试验样品中所需的数据,减少报出分析数据的时间,以满足分析数据对试验流程监控的需要。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)具有高灵敏度、低检出限、基体干扰小、较宽的测定范围及多元素同时测定等优点,已应用于测定岩石<sup>[2]</sup>、矿石<sup>[3-10]</sup>、地质及地球化学样品<sup>[11]</sup>、稀有多金属矿石<sup>[12-13]</sup>、合金<sup>[14-15]</sup>、精矿产品<sup>[16]</sup>及选矿样品<sup>[17]</sup>等多种矿石矿物中的铌钽等稀有金属元素,这些方法通过微波消解、三酸或四酸溶矿、碱熔或酸溶和焦硫酸钾碱熔联合分解样品,大多在酒石酸或酒石酸、氢氟酸、硝酸的混合介质中对铌、钽、铍等稀有元素进行测定,但只测定分散元素的一项或两项,未对其他相关的伴生元素进行测定。例如,崔爱瑞等<sup>[7]</sup>在碱熔后在酒石酸介质中测定铌、钽及稀土元素,测定铌的品位不大于10.0%;姚玉玲等<sup>[17]</sup>采用三酸溶矿,在硝酸-酒石酸介质中,在乙醇增敏的条件下采用ICP-OES法测定选冶试验样品中的铌钽,分析铌钽精矿的含量( $Nb_2O_5 + Ta_2O_5 \approx 20\%$ ),仍不能满足选矿生产中精矿分析的要求,另外该方法没有测定其他可综合利用的元素。李韶梅等<sup>[14]</sup>及王慧利<sup>[15]</sup>对合金中的铌钽等元素的测定,基体相对于矿石较为单一,与矿石样品的基体无可比性。这些方法多是对低含量的样品进行测定,没有涉及高含量铌钽精矿中的铌钽等元素,且不能同时测定同一样品中的锂、铍等稀有元素,不能对选冶试验的过程进行指导。

本文针对铌钽矿选矿实验的全流程样品进行研究,采用氢氟酸-硝酸-盐酸-高氯酸-硫酸五酸溶矿,在氢氟酸、硫酸和过氧化氢体系中以ICP-OES法测定铌钽及伴生分散元素,建立了一种覆盖整个选矿试验流程样品中铌钽及伴生分散元素的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及主要试剂

iCAP6000 Radial型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher公司)。仪器的主要工作参数为:等离子体功率1200 W;冷却气(Ar)流量10.0 L/min;辅助气(Ar)流量0.2 L/min;雾化气(Ar)流量0.6 L/min;观测方式:轴向;延迟时间20 s;进样量1.5 mL/min;观测高度15 mm;积分时间5 s;扫描次数为2次。各元素的测定谱线为:

锂670.784 nm,铍234.861 nm,铌309.418 nm,钽263.558 nm,铁259.940 nm,钾766.490 nm,钠589.592 nm,铝167.079 nm。

五氧化二铌、五氧化二钽、氧化锂、氧化铍、氧化钾、氧化钠、三氧化二铁及三氧化二铝的标准储备溶液均为1000  $\mu\text{g/mL}$ ,购自中国计量科学研究院。采用单元素标准储备溶液逐级稀释配制成100  $\mu\text{g/mL}$ 的混合工作溶液。

盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸、过氧化氢、高氯酸均为分析纯(西陇化工股份有限公司)。实验用水为去离子水。

### 1.2 实验方法

称取0.1000~0.5000 g样品于聚四氟乙烯坩埚中,准确加入5 mL氢氟酸、2 mL硫酸(50%)、10 mL混合酸(盐酸:硝酸:高氯酸=3:2:1.5),在260℃电热板上加盖分解30 min,取下盖子,逐步升温至330℃溶解至硫酸白烟冒尽,取下。在温热状态下加入3~5滴氢氟酸、10 mL提取剂(5%过氧化氢+5%硫酸)在电热板上200℃加热提取,然后直接用1%硝酸定容至100 mL容量瓶中,澄清后用ICP-OES法测定。

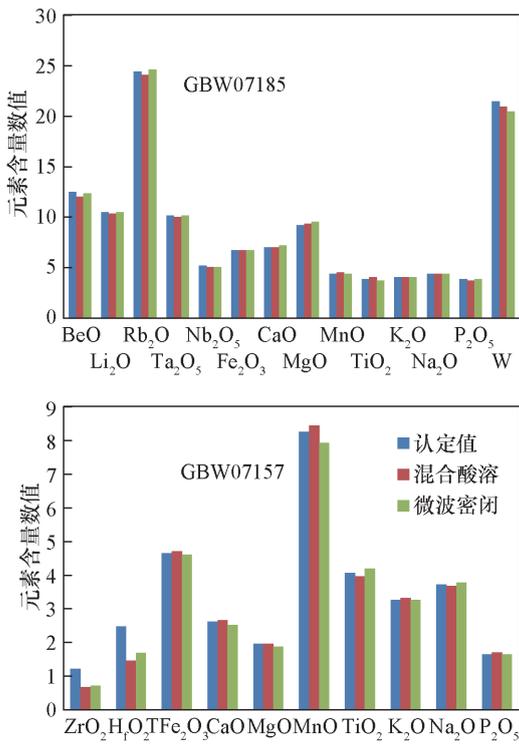
## 2 结果与讨论

### 2.1 酸分解方式的选择

矿石样品的前处理方式主要有微波消解<sup>[5,9]</sup>、敞口酸溶<sup>[3,11,14,17]</sup>及碱熔<sup>[7,10,16]</sup>等,由于碱熔方式中盐类大,不利于仪器测定,因此选择微波消解和敞口酸溶进行比对。以GBW07157和GBW07185为研究对象,按照实验方法对敞口酸熔和微波密闭消解进行对比试验,分析结果见图1。结果表明:两种分解方法对铌、钽、锂、铍、铁、钛、钾、钠等元素的分析结果没有差别,而锆、铪的分析结果均不理想。以操作简便等因素为考量,本研究选用敞口酸熔的方法对样品进行处理。

### 2.2 酸分解体系的选择

测定矿石中的铌钽等稀有元素时,在酸分解体系中,多采用氢氟酸-硝酸-硫酸<sup>[14,17]</sup>和盐酸-氢氟酸-硝酸-高氯酸<sup>[11]</sup>两种体系对矿石、地质样品及合金中的铌钽进行分析。本研究按照实验方法,对GBW07185分别进行了氢氟酸-硝酸(体系A)、氢氟酸-硫酸-硝酸(体系B)、氢氟酸-高氯酸-硝酸(体系C)、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸4个溶矿体系效果的考察,评价不同酸分解体系对铌、钽、锂、铍等元素测定的影响。图2结果表明:

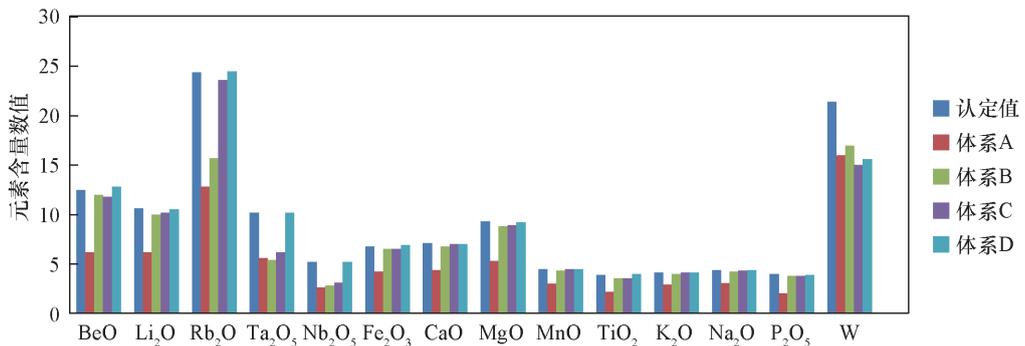


由于测定元素的含量范围相差较大,为了使柱状图更好地突出效果,因此对部分元素的测定结果在作图时进行了乘系数处理。

图1 GBW07185和GBW07157酸分解方式结果对比图

Fig. 1 A comparison of analytical results of GBW07185 and GBW07157 pretreated with different acid decomposition mode

体系A对样品分解不完全,使元素测定结果明显偏低;体系B和体系C使钨、铷、铯和钽等元素的测定结果偏低,其他元素的测定结果与标准值一致;体系D的五酸溶矿体系与标准物质的认定值一致。因此,以盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(体系D)为样品的分解体系较为适合。



由于测定元素的含量范围相差较大,为了使柱状图更好地突出效果,因此对部分元素的测定结果在作图时进行了乘系数处理。

图2 GBW07185酸分解体系测定结果对比图

Fig. 2 A comparison of analytical results of GBW07185 pretreated with different acid decomposition system

### 2.3 样品的提取与转化

大量的实验证明,铌钽(尤其高含量的铌钽)极易发生水解聚合现象,而钽尤甚于铌,获得稳定的具有完全“反应活性”的铌钽水溶液是铌钽分析的关键步骤。水解作用可借助铌钽离子与酒石酸<sup>[5,12,14]</sup>、柠檬酸或草酸等形成金属的络合物加以抑制,但铌钽的水解具有多样性和复杂性,尤其对高含量铌钽抑制非常困难;也有氢氟酸-酒石酸<sup>[2]</sup>和硝酸-酒石酸<sup>[17]</sup>体系的报道。且酒石酸等有机酸不仅能络合铌钽,同时与锡、钨、钼、钛等20多个元素也形成稳定的络合物,所以酒石酸的用量对不同铌钽含量的样品的抑制效果是不同的。但酒石酸用量太大时,使测定溶液中盐类太高,易引起仪器管路的堵塞等,同时酒石酸等有机酸中的碳含量高而使仪器熄火,因此本文没有选择有机酸。

无机酸中,铌钽与氢氟酸的络合作用是最强的,最易在氢氟酸溶液中形成非常稳定的氟盐络合物,常以简单离子状态存在,具有“真溶液”性质。同时硫酸和过氧化氢对铌钽的也有较强的络合作用,形成稳定的络合物。所以本方法选择氢氟酸、硫酸和过氧化氢作为提取剂。

### 2.4 提取剂用量的选择

在确定提取剂的种类以后,再对提取剂的用量进行考察。文献中大多以2 mL 100 g/L<sup>[5]</sup>或10 mL 300 g/L<sup>[12]</sup>酒石酸提取,本文不用酒石酸,而用氢氟酸-硫酸-过氧化氢溶液提取,故分别对氢氟酸、硫酸和过氧化氢溶液的用量进行考察。

氢氟酸用量以能够将铌钽等络合即可,用量大时对测定仪器有腐蚀性,因此选择在100 mL溶液中加入3~5滴氢氟酸。硫酸和过氧化氢均采用5%的水溶液,按照实验方法,以GBW07155为研究对

象,对硫酸和过氧化氢用量进行考察。图 3 结果表明:提取剂用量为 2~3 mL 时,元素络合提取不完全,个别元素的测定结果偏低;当提取剂用量 ≥5 mL 时,标准物质中元素的测定结果与其认定值一致。因此,选择提取剂用量为每 100 mL 溶液中加入 3~4 滴氢氟酸、5% 硫酸 + 5% 过氧化氢溶液 10 mL。

### 2.5 方法检出限

方法检出限是指对全流程空白溶液连续多次测定结果的标准偏差的 3 倍所对应的浓度值。按实验方法连续测定 12 份样品空白溶液,以所得结果 3 倍标准偏差计算各元素的检出限在 0.0002 ~ 0.060 μg/mL (表 1),表明该分析方法的建立可以满足稀有多金属矿各选矿样品中各元素的测定要求。

表 1 所测各元素检出限

Table 1 Detection limits of the method

元素	检出限 (μg/mL)	元素	检出限 (μg/mL)
Li	0.0020	Fe	0.002
Be	0.0002	K	0.060
Nb	0.0050	Ti	0.003
Ta	0.0300	Al	0.010
Na	0.0200	P	0.050

### 2.6 方法精密度和准确度

该方法的精密度和准确度用铌钽矿石标准物质 GBW07155、锂矿石标准物质 GBW07153 和稀有稀土矿石成分分析标准物质 GBW07185,按照实验方法流程进行分析,平行测定 6 次进行精密度和准确度的计算。计算结果表明,标准物质中各元素的测定值与其标准值基本一致,测定平均值与标准值之间的对数误差 ΔlgC (GBW) 的绝对值均在 0.05 以

内,相对标准偏差 (RSD) 均在 5% 以内 (表 2),符合地质矿产实验室测试质量管理规范 (DZ/T 0130—2006) 中对铌、钽等元素质量管理的要求。

表 2 方法准确度和精密度的

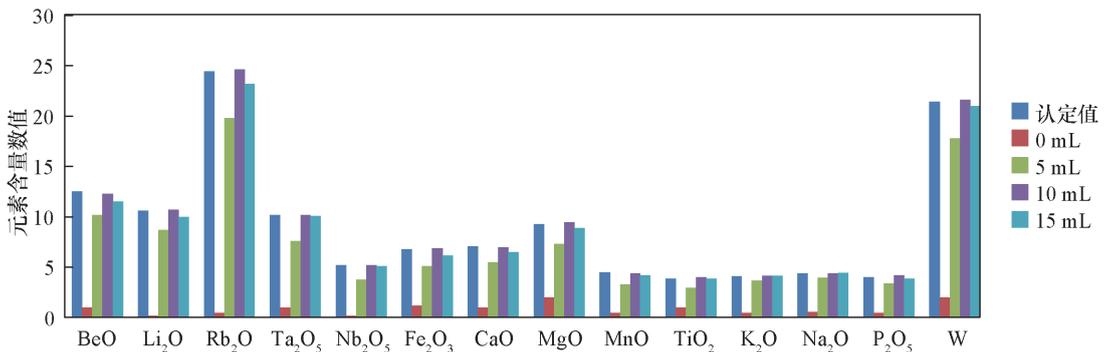
Table 2 Accuracy and precision tests of the method

元素	GBW07153			GBW07155			GBW07185		
	平均值 (%)	标准值 (%)	RSD (%)	平均值 (%)	标准值 (%)	RSD (%)	平均值 (%)	标准值 (%)	RSD (%)
Be *	260.5	260	2.59	330.3	330	2.15	12.25	12.5	1.84
Li	2.27	2.29	2.62	0.78	0.779	0.91	104 *	106	2.38
Nb *	61.7	61.1	4.77	423.4	430	1.06	5162	5200	1.03
Ta	121 *	120	2.96	697 *	700	0.85	1.022	1.02	0.50
Rb	0.735	0.735	0.68	0.241	0.241	1.03	242	244	1.08
Al	19.11	19.12	0.61	14.23	14.25	0.37	14.52	14.58	0.42
Fe	0.301	0.301	2.24	0.376	0.377	1.28	0.678	0.68	2.54
K	0.251	0.252	1.70	0.142	0.144	1.88	0.45	0.45	1.44
Na	2.34	2.33	2.73	3.62	3.68	1.13	4.39	4.40	0.83
Mn	4.78	4.8	0.92	2.0	2.01	0.95	4.09	4.11	1.06
P	0.238	0.237	0.95	0.34	0.348	1.99	0.037	0.04	3.66
Ti	0.028	0.028	3.49	0.031	0.032	2.66	0.038	0.039	2.60

注:标注“\*”的元素含量单位为 μg/g。

### 3 实际样品分析

河南卢氏火炎沟地区的铌钽多金属矿是铌、钽、锂、铍、铷、钾、钠等多元素共(伴)生矿产,每个样品都需要有用元素的同时分析,能很好地体现本方法的特点。本研究充分利用了电感耦合等离子体发射光谱仪的测定线性范围宽的优势,对河南卢氏火炎沟地区的铌钽锂铍多金属矿选矿试验的尾矿、原矿、中矿及各精矿样品进行分析,分析数据对比见表 3。分析数据可以实现选矿金属量平衡,指导选矿工艺流程及条件的选择,能较好地满足选矿试验的需求。



由于测定元素的含量范围相差较大,为了使柱状图更好地突出效果,因此对部分元素的测定结果在作图时进行了乘系数处理。

图 3 提取剂溶液 (5% 硫酸 + 5% 过氧化氢) 用量对比图

Fig. 3 A comparison of dosage of extracting solution (5% sulfuric acid and 5% hydrogen peroxide)

表3 实际样品分析

Table 3 Analytical results of Nb and Ta in the actual samples

样品名称	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量(μg/g)			Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量(μg/g)			BeO 含量(μg/g)			Li <sub>2</sub> O 含量(μg/g)		
	ICP-OES (本法)	国家标准 方法(酸溶 比色法)	相对 误差 (%)	ICP-OES (本法)	国家标准 方法(酸溶 比色法)	相对 误差 (%)	ICP-OES (本法)	国家标准 方法(碱熔 比色法)	相对 误差 (%)	ICP-OES (本法)	国家标准 方法(酸溶 原子吸收 光谱法)	相对 误差 (%)
磁选尾矿	24.5	23	6.52	20	21	-4.76	720	716	0.55	680	675	0.74
原矿	150	155	-3.23	60	59	1.69	680	683	-0.43	700	710	-1.41
磁选精矿	1600	1620	1.23	560	556	0.72	1280	1275	0.39	820	828	-0.97
铌钽精矿*	32.87	32.96	-0.27	19.84	19.98	-0.70	240	245	-2.04	200	195	2.56

注:标注“\*”的样品测定元素含量单位为“%”。

### 4 结论

ICP-OES 用于测定稀有多金属矿产品,鲜有对精矿产品分析的报道,多是对低品位的原矿及尾矿进行测定,且测定元素种类相对较少。本文建立了酸溶 ICP-OES 法同时测定选矿全流程样品中铌钽等稀散及伴生元素的分析方法。采用氢氟酸-硝酸-盐酸-高氯酸-硫酸分解稀有多金属选矿全流程样品,以 3~4 滴氢氟酸+5% 硫酸+5% 过氧化氢为测定体系,可同时测定选冶试验流程中不同含量段样品中的铌钽及稀散伴生元素,解决了各元素单独测定耗时较长、不能满足分析数据及时指导选矿试验流程的问题。

本方法同时测定选矿全流程样品中各元素的含量,提高了分析效率,满足选矿金属量平衡的要求,并在实际分析中取得了较好的效果,可以在各类稀有多金属矿选矿试验流程样品的分析中推广应用。

### 5 参考文献

[1] 常学东. 测定稀有金属矿中锂、铍、铌、钽的方法选择[J]. 新疆有色金属,2016(3):64-66.  
Chang X D. Method for determination of lithium, beryllium, niobium and tantalum in rare metal ores[J]. Xinjiang Nonferrous Metals,2016(3):64-66.

[2] 王志国. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定岩石矿物中铌和钽的方法[J]. 广东化工,2014,41(14):211-212.  
Wang Z G. Determination of Nb and Ta in rock mineral by ICP-OES[J]. Chemical Industry in Guangdong,2014,41(14):211-212.

[3] 闫红岭,来新泽,王琳,等. 常压混酸溶矿-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌钽[J]. 世界地质,2011,30(3):493-496.  
Yan H L,Lai X Z,Wang L, et al. Dissolution with mixed

acids under normal pressure-determination of niobium and tantalum by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Global Geology, 2011, 30 (3): 493-496.

[4] 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.

[5] 郑平英. 等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中铌钽的应用[J]. 工业技术(科技资讯),2014(25):73.  
Zheng P Y. Determination of niobium and tantalum in ore samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Industrial Technology (Technical Information),2014(25):73.

[6] Song X J,Duan T C,Guo P R, et al. Determination of Nb and Ta in Nb/Ta minerals by inductively coupled plasmas optical emission spectrometry using slurry sample introduction [J]. Microchemical Journal, 2006, 84: 22-25.

[7] 崔爱瑞,张弘强. ICP-AES 法测定精选铌钽矿中高含量 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> 及稀土总量[J]. 稀土,2009,30(6):71-73.  
Cui A R, Zhang H Q. Determination for high content Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ΣREO in niobium tantalum concentrate by ICP-AES [J]. Chinese Rare Earths, 2009, 30 (6): 71-73.

[8] 杨小丽,邵鑫,曾美云,等. 密闭消解电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿锂、铍、镓、铌、钽、锆和铪[J]. 现代科学仪器,2010(6):133-135.  
Yang X L, Shao X, Zeng M Y, et al. Determination of lithium, strontium, gallium, niobium, tantalum, zirconium, hafnium in bauxite by inductively coupled plasma-mass spectrometry with pressurized acid digestion [J]. Modern

- Scientific Instruments, 2010(6):133-135.
- [9] 倪文山,张萍,姚明星,等.微波消解-电感耦合等离子体原子光谱法测定矿石样品中铌钽[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.
- [10] 杨萍,陈云红. ICP-AES法测定矿石中的BeO[J].分析实验室, 2002,21(5):16-17.  
Yang P, Chen Y H. Determination of BeO in ores by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002,21(5):16-17.
- [11] 黄兴华,赵继宏,刘江斌,等.电感耦合等离子体原子发射全谱直读光谱仪测定地质样品中的钽[J].岩矿测试, 2005,24(2):151-153.  
Huang X H, Zhao J H, Liu J B, et al. Determination of tantalum in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005,24(2):151-153.
- [12] 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.
- [13] 杜桂荣,赵杰,丁红芳,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定铍钽伴生矿石中的铍[J].中国无机分析化学, 2015,5(2):30-33.  
Du G R, Zhao J, Ding H F, et al. Determination of beryllium in beryllium associated uranium ore by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015,5(2):30-33.
- [14] 李韶梅,王国增,赵军,等.电感耦合等离子体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.
- [15] 王慧利.电感耦合等离子体发射光谱法测定铌钨合金中钽[J].冶金分析, 2014,34(6):49-52.  
Wang H L. Determination of tantalum in niobium-tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(6): 49-52.
- [16] 杜梅,许涛.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌精矿中铌、钼、钽[J].理化检验(化学分册), 2014, 50(3):317-319.  
Du M, Xu T. ICP-AES determination of Nb, Mn and Ti in niobium concentrates [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(3): 317-319.
- [17] 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):224-248.  
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):224-248.

# Determination of Niobium, Tantalum and Associated Elements in Niobium-Tantalum Ore by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Open Acid Dissolution

LI Zhi-wei<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Xiao-liang<sup>1,2,3</sup>, LI Zhen<sup>3</sup>, WANG Ye<sup>1,2</sup>, WANG Jun-yu<sup>1,2</sup>

(1. Rock & Mineral Testing Center of Henan Province, Zhengzhou 450012, China;

2. Research Center of Mineral Processing and Biological Mineral Processing Technology of Henan Province, Zhengzhou 450012, China;

3. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

## Highlights

- The sample was decomposed by a five acid system of HF-HNO<sub>3</sub>-HCl-HClO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- The determination system of organic acids was replaced by 3 – 4 drops of hydrofluoric acid + 5% sulfuric acid + 5% hydrogen peroxide.
- In the same system, many elements such as Ni, Ta, Li, Be, K, Na, Rb, Fe, Ti and other elements were simultaneously determined in different stages of rare metal ore beneficiation test products, such as tailings, raw ore, middlings, concentrate, etc..

**Abstract:** The content of the same element in separate rare polymetallic ore processing samples is different, and the content of each element in the same sample is also different. For example, the content of niobium, tantalum, lithium, and beryllium in tailings and ore is only a few tens to several hundred  $\mu\text{g/g}$ , but in the concentrate these elements have contents of several percent to several percent and associated elements such as potassium and sodium in different samples are also quite different. Determination of niobium, tantalum, lithium, and beryllium by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) commonly involves three acid or four acid decomposition of samples. This method was mostly used to determine the lower content of niobium, tantalum, lithium, and beryllium in tailings, ore and some of ore samples, and the same determination system only analyzes one or two elements. The niobium-tantalum polymetallic ore was dissolved with HF-HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and extracted by 3 – 4 drops of mixed hydrofluoric acid, 5% sulfuric acid, and 5% hydrogen peroxide, instead of conventional organic acids (tartaric acid, etc) extraction system, which makes it possible that simultaneous ICP-OES determination of niobium, tantalum, lithium, beryllium, potassium, sodium, rubidium, iron, titanium and other elements in different stages of rare metal ore beneficiation test products is possible. The spectral line intensity shows a good linear relationship when the concentration of elements is 0 – 500  $\mu\text{g/mL}$ . The relative standard deviation is 0.37% – 4.77% ( $n=6$ ). The method has improved the efficiency of the analysis of various elements in the whole process sample and has been applied in the sample analysis of the smelting process.

**Key words:** niobium-tantalum polymetallic ore; accompanying elements; open acid dissolution; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry