

引用格式:唐杰,佺云,马晓卉.微波消解-分光光度法测定金属钽中铁含量[J].有色设备,2024,38(3):24-29.

TANG Jie, XIAN Yun, MA Xiaohui. Microwave digestion-spectrophotometric method for determination of iron content in metallic tantalum[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(3): 24-29.

微波消解-分光光度法测定金属钽中铁含量

唐杰,佺云*,马晓卉

(沈阳有色金属研究院有限公司,辽宁沈阳110141)

[摘要] 本研究采用微波消解-分光光度法实现了金属钽中铁含量的测定。试验对试样处理方法、微波消解溶剂及消解温度进行了探究,结果表明,在 200 °C 条件下,以氢氟酸、硝酸、水为溶剂消解金属钽效果最佳;为防止氟及其他杂质元素的干扰,对氢氟酸和酒石酸-硼酸溶液用量进行了优化,其最佳用量分别为 2 mL 和 30 mL;进一步对微波消解的加标回收率进行计算,加标回收率为 97.80% ~ 98.43%,表明样品损失率较低,微波消解更适合作为金属钽前处理的方法。此外,对金属钽中铁含量进行重复性测试,结果表明该方法具有良好的重复性,相对标准偏差(RSD)为 3.89%。

[关键词] 金属钽;微波消解-分光光度法;铁杂质

[中图分类号] TG142.71

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2024)03-0024-06

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.03.004

金属钽(Ta)是一种重要的工程材料,具有多种独特的物理和化学性质,如耐腐蚀性、高熔点、高密度和良好的导热性等^[1],因此在电子、航空航天、化工、医疗和核能等领域都发挥着关键作用^[2-3]。

实际上,金属钽通常含有一定量的杂质,检验金属钽中杂质的含量可以验证合金的纯度,从而满足使用要求。目前,常见的测定钽钨中铁元素的方法,主要有:分光光度法^[4]、火焰原子吸收法^[5]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[6-7]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[8-9]、直流电弧原子发射光谱法^[10]、辉光放电质谱法(GDMS)^[11]等,每种都有各自独特的优点和局限性。火焰原子吸收法的优点是快速、灵敏,且对于许多元素具有较高的选择性,然而,对于基体复杂的样品可能存在干扰,且对于痕量元素的测定可能不太准确。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有高灵敏度、低检测限和宽线性范围等优点,尤其适合多元素的同时分析,但是其设备成本和维护成本较高,且对于

基体效应和光谱干扰的问题也需注意,由于钽和铁的谱线相近,会对铁的含量检测结果造成较大影响。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有极高的灵敏度和低检测限,对于痕量元素的测定具有显著优势,该方法对于样品制备和仪器操作的要求较高,且可能受到多原子离子干扰的影响。直流电弧原子发射光谱法对于铁元素的测定具有较高的灵敏度,且设备相对简单,然而,其操作过程较为繁琐,且对于基体效应的校正可能较为复杂。辉光放电质谱法(GDMS)具有极高的灵敏度和低检测限,适合对于痕量元素的测定,然而,其设备昂贵、操作复杂,且对样品的制备和处理要求严格。

分光光度法是基于物质对光的吸收特性来进行定量分析,其优点在于操作简便,设备成本低,且对于铁元素具有较好的灵敏度。此外,金属钽样品的基体相对简单,且铁元素的含量在一定范围内,分光光度法可以提供准确且可靠的测定结果。

根据钽金属的特性,需要在硝酸-氢氟酸的环境下进行消解。通常,可以通过低温电热板消解或微波消解法来实现。低温电热板消解的温度控制尤为关键,氢氟酸及硝酸容易挥发,消解过程需要不断补充氢氟酸及硝酸用量,消解时间过长,由于受热不均匀,容易发生消解不完全现象。与低温电热板消

[收稿日期] 2024-03-12

[第一作者] 唐杰(1997—),女,助理工程师,硕士研究生,主要研究方向为合金、贵金属、过渡金属、钢铁等分析检测。

[通信作者] 佺云(1981—),女,高级工程师,大学本科,主要研究方向为有色金属、合金、贵金属、钢铁等分析检测。

解相比,微波消解法具有显著的优势。首先,微波消解法具有更高的消解效率。微波消解通过微波能量直接作用于样品,使得样品内部的分子快速振动并产生热量,从而加速化学反应的进行;相比之下,低温电热板消解则需要通过外部加热来逐渐提高样品温度,反应速度较慢且不容易控制温度。其次,微波消解法能够更好地控制消解过程。微波消解可以通过调整微波功率、消解时间和温度等参数精确控制消解过程,从而避免样品在消解过程中发生过热或蒸发等不利现象;而低温电热板消解则难以对消解过程进行精确控制,容易出现温度过高或过低等问题。此外,微波消解法还具有更好的样品均匀性。微波能量能够均匀地作用于整个样品,使得样品内部的温度和压力分布更加均匀,从而避免样品出现局部过热或局部未消解的情况,而低温电热板消解则容易出现样品受热不均的问题,导致消解效果不一致。综上所述,微波消解法在钽金属消解过程中具有更高的效率、更好的控制性和更均匀的样品分布,是一种更加理想的消解方法。同时,微波消解-分光光度法集成高效的样品前处理、全面溶解、降低污染风险、快速分析、环保等诸多优点,是检测金属钽中微量铁元素含量的最佳选择。

本文将深入探索微波消解技术在样品前处理中的应用,讨论最佳的微波消解条件,并结合分光光度法建立准确的铁元素分析方法。通过研究,不仅可以优化金属钽的分析流程,提高试验效率,还能为金属钽的制备和工业应用提供更为精准的元素含量数据。微波消解与分光光度法的结合,将为金属钽的分析领域带来新突破,有望成为解决复杂过渡金属元素分析难题的重要手段。

1 试验部分

1.1 主要仪器

- 1) XS204 电子天平,梅特勒托利多国际有限公司产。
- 2) Exceed-Dd-16 艾柯超纯水机,成都市康宁科技发展有限公司产。仪器工作参数为:超纯水 10 ~ 16 M Ω ·cm,制水温度 25 $^{\circ}$ C,制水量 6 ~ 100 L/h,取水流速 1.5 ~ 2 L/min。
- 3) M6 微波消解仪,上海屹尧仪器科技发展有限公司产。
- 4) VIS-723N 可见分光光度计,北京瑞利分析

仪器有限公司产。

5) 101-0AB 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司产。

1.2 主要试剂

硝酸($\rho = 1.42$ g/mL);氢氟酸($\rho = 1.14$ g/mL);酒石酸(分析纯);硼酸;抗坏血酸(分析纯);乙酸($\rho = 1.05$ g/mL);乙酸铵(分析纯);1,10-二氮杂菲(分析纯);无水乙醇(分析纯)。

高纯金属铁($w_{Fe} \geq 99.99\%$):编号 GBW01402g,由北京万佳标准物质研发中心提供。

试验用水均为超纯水(10 ~ 16 M Ω ·cm)。

1.3 试验溶液的配制

酒石酸-硼酸溶液的配制:称取 20.00 g 酒石酸和 12.00 g 硼酸于 250 mL 洁净烧杯中,加入 160 mL 超纯水,加热至其完全溶解、冷却,将溶液转移至容量瓶中并用去离子水定容至 200 mL 混匀,备用。

20 g/L 抗坏血酸溶液的配制(现用现配):称取 2.000 0 g 抗坏血酸于 250 mL 洁净烧杯中,加入 50 mL 超纯水,搅拌至其完全溶解,将溶液转移至容量瓶中并用去离子水定容至 100 mL 混匀,备用。

乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH = 5.0)的配制:称取 200.00 g 乙酸铵于 500 mL 洁净的烧杯中,加入 200 mL 超纯水,加热至其完全溶解,冷却后加入 50 mL 的乙酸溶液(体积比乙酸:水 = 1:1),将混合均匀的溶液转移至容量瓶中并用去离子水定容至 1 000 mL 混匀,备用。

1,10-二氮杂菲乙醇溶液(4 g/L)的配制:称取 2.000 0 g 1,10-二氮杂菲于 50 mL 洁净烧杯中,加入 10 mL 乙醇,搅拌至其完全溶解,将溶液转移至容量瓶中并用去离子水定容至 500 mL 混匀,备用。

铁标准溶液(10 μ g/mL)的配制:称取 1.000 0 g 高纯金属铁于 250 mL 洁净烧杯中,加入 50 mL 盐酸溶液(体积比浓盐酸:水 = 1:1),置于低温加热至溶解完全,冷却,将溶液转移至容量瓶中并用去离子水定容至 1 000 mL,混匀,得到 1 mg/mL 的铁标准贮存溶液。将 1 mg/mL 的铁标准贮存溶液逐级稀释,分别得到浓度为 100 μ g/mL、10 μ g/mL 的铁标准溶液,备用。

1.4 试样的处理

将适量的样品置入 110 $^{\circ}$ C 电热鼓风干燥箱内烘干 2 h,称取 0.500 0 g 的样品于洁净的微波消解内罐中,向内罐中依次加入 5 mL 浓硝酸、2 mL 氢氟酸

和 4 mL 超纯水,随同试样做空白样品;盖上微波消解内罐盖并扣好防爆膜,将其置入外罐中,拧紧后放入微波消解仪,按照表 1 微波消解条件进行试样消解。待消解结束后取出,将其置入冷水中浸泡 2 h 以上,完全冷却后打开内罐;将消解罐内的溶液转移至 50 mL 塑料容量瓶中,加入 20 mL 酒石酸-硼酸溶液,并用超纯水清洗消解罐,定容至刻度线,混匀,备用。

表 1 微波消解条件

Table 1 Microwave digestion condition

升温步骤	目标温度/ ℃	升温时间/ min	保持时间/ min	功率/ W
1	70	5	5	1 800
2	150	8	5	1 800
3	200	5	30	1 800

1.5 试样的测定

转移步骤 1.4 消解处理后的试样液至预先加入 10 mL 酒石酸-硼酸溶液的 100 mL 塑料容量瓶中,用去离子水定容至刻度线,混匀,备用。分取 10 mL 上述溶液于 100 mL 塑料容量瓶中,依次加入 2 mL 抗坏血酸溶液、5 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液、2.5 mL 1,10-二氮杂菲乙醇溶液并摇匀,定容至刻度线,混匀并放置 5 min,备用。移取上述溶液于洁净比色皿内,以水为参比,用分光光度计测量其在 510 nm 处的吸光度,减去试样空白的吸光度,得到试样的吸光度。

1.6 标准溶液工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、1 mL、3 mL、5 mL、7 mL、10 mL 的 10 μg/mL 铁标准溶液于 100 mL 塑料容量瓶中,加入得到系列铁标准溶液,分别加入 5 mL 酒石酸-硼酸溶液并重复步骤 1.5 操作,减去试样空白的吸光度,得到系列标准溶液的吸光度。以铁量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制得到标准溶液工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品粒度试验

金属钽的粒度大小对于消解过程中反应速率和效果也有显著的影响。当金属钽的粒度较大时,其表面积相对较小,导致与消解剂的接触面积有限,从而影响消解反应的进行,相反,当金属钽的粒度较小时,其表面积增大,与消解剂的接触面积增加,有利

于消解反应的进行。因此,在优化消解条件时,需要根据金属钽样品的粒度大小来确定最佳的消解条件和参数。一般来说,对于金属钽样品,需要将其研磨成细小的金属粉末,以保证其粒度大小适中,从而提高消解效率和效果。现将样品研磨后分别通过筛孔尺寸为 0.300 mm、0.212 mm、0.150 mm、0.125 mm、0.106 mm 筛子后,采用表 1 微波条件消解,现象如表 2 所示。

表 2 样品粒度试验

Table 2 Sample size test

序号	样品过筛直径/mm	微波消解现象
1	0.300	有黑色渣
2	0.212	有少量黑色渣
3	0.150	澄清透明
4	0.125	澄清透明
5	0.106	澄清透明

金属钽样品的粒度大小是消解条件优化过程中的关键因素之一。在取样制样过程中,需要充分考虑金属钽的粒度大小,从而提高消解效率和效果,为后续的金属测试提供可靠的基础数据。由表 2 试验可见,样品需控制在 0.150 mm 以下,需通过过筛来保证样品粒度。

2.2 试样处理方法的选择

分别采用电加热板、微波消解、水浴加热 3 种方法,对试样前处理效果以及所需消耗的时间进行了对比,结果如表 3 所示。通过电加热板加热的方式使金属钽溶解,虽然消耗时间较水浴加热时间短,但是由于氟化氢沸点为 19.51 °C,电加热板的温度远远高于其沸点,在加热过程中氟化氢挥发损失^[12],导致溶液不能维持一定的酸度产生水解。从表 3 可知,水浴加热法较电加热板法以及微波消解法溶解试样时间长得多,为提高溶解效率,因此选用微波消解法。

2.3 微波消解溶剂的选择

在微波消解金属钽的过程中,溶剂的选择至关重要。浓硝酸是一种常用的强酸,对于大多数金属钽有效,其能够迅速溶解金属和金属化合物,特别是氧化物,还可以提供足够的氧化性,促进消解反应。氢氟酸能够与一些金属形成具有较好溶解性的氟化物,进而改善微波消解过程中金属的溶解情况;此

表3 不同前处理方法测定试验现象对比

Table 3 Comparison of experimental phenomena determined by different pretreatment methods

测定方法	溶样时间/min	试验现象
电加热板	30	有白色浑浊,易水解
水浴加热	720	溶液澄清
微波消解	58	溶液澄清

外,氢氟酸能够加速微波消解中的化学反应速率,使样品中的金属和合金成分能够更迅速地被分解和溶解,提高试验效率。不同消解溶剂对金属钽的消解现象如表4所示。

从表4可以得知,分别使用浓硝酸、氢氟酸消解金属钽后均出现不溶的黑渣,表明使用单一的浓硝酸、氢氟酸很难将金属钽消解完全。同时加入硝酸-氢氟酸消解后,溶液澄清,证明硝酸-氢氟酸联用对金属钽的消解效果最佳。

表4 不同消解溶剂消解金属钽的效果

Table 4 Effects of different digestion solvents on the digestion of tantalum metal

微波消解溶剂	微波消解时间/min	消解现象
浓硝酸	58	有黑色渣
浓盐酸	58	有黑色渣
浓硝酸-氢氟酸	58	溶液澄清

2.4 微波消解温度的优化

温度是控制试样溶解效果的因素之一,进一步对微波消解的温度进行优化,结果如表5所示。结果表明,随着温度逐渐升高,样品从有黑色渣逐渐溶解为澄清溶液;当温度达到200℃时,样品消解完全;随着温度的升高,没有明显变化,因此最终目标

表5 微波消解温度的优化

Table 5 Optimization of microwave digestion temperature

编号	温度/℃	保持时间/min	试验现象
1	70	30	有黑色渣
2	150	30	有黑色渣
3	200	30	溶液澄清
4	210	30	溶液澄清
5	220	30	溶液澄清

温度选用200℃。

2.5 分析波长的选择

选取标准曲线中10 μg/mL标准溶液经显色处理后,在400~600 nm的波长范围下测得吸光度值。如图1所示,在510 nm处出现最大峰,确定铁元素与1,10-二氮杂菲螯合后在波长为510 nm处有最大吸收,因此选择该波长以提高试验测定的灵敏度。

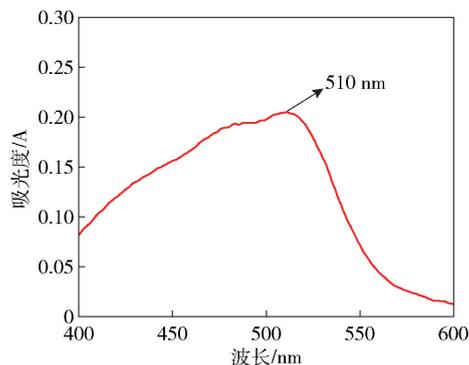


图1 分析波长的选择

Fig. 1 Analytical wavelength selection

2.6 氢氟酸用量的优化

氢氟酸是常见的金属钽溶解剂,由于钽的氟化物易在水溶液中水解,控制氟离子的浓度至关重要,因此对氢氟酸的用量进行了优化,结果如表6所示。当氢氟酸含量低于2.0%时,消解后的金属钽溶液由于酸度不够,容易发生水解,导致测定结果偏高。当氢氟酸含量高于2.0%时,硼酸不能将过量的氢氟酸中和完全,使溶液pH值降低,未能达到最佳的显色pH值范围,导致测定结果偏低。当氢氟酸含量为2.0%时,硼酸溶液与过量的氢氟酸中和完全至最佳显色pH值范围,因此氢氟酸最佳含量为2.0%,本试验最佳用量为2 mL。

表6 氢氟酸含量对铁测定结果的影响

Table 6 Influence of hydrofluoric acid content on the determination of iron

氢氟酸含量/%	测定的铁含量/%
0.5	0.035
2	0.024
5	0.015

2.7 酒石酸-硼酸用量的优化

为防止氟及其他杂质元素对铁的测定产生干扰而影响最终测定结果,选择酒石酸-硼酸溶液配合

氢氟酸,其反应如式(1)、式(2)所示。试验对比了分别加入0 mL、10 mL、20 mL、30 mL、40 mL 酒石酸-硼酸溶液后测得的铁含量,结果如表7所示。当加入酒石酸-硼酸溶液为10 mL时,由于氟及其他杂质元素的干扰,抗化血酸不能将溶液中的三价铁离子完全还原为二价铁离子,影响了二价铁离子与1,10-二氮杂菲的螯合,导致测定的铁含量偏低。此外,加入10 mL、20 mL 酒石酸-硼酸溶液测得的铁含量显著低于加入30 mL、40 mL 酒石酸-硼酸溶液测得的铁含量。当加入酒石酸-硼酸溶液为30 mL时,硼酸将过量的氢氟酸已经完全中和,因此选择加入30 mL 酒石酸-硼酸溶液配合氟及其他杂质元素。



表7 酒石酸-硼酸用量的优化

Table 7 Optimization of tartaric acid boric acid dosage

酒石酸-硼酸用量/mL	测定的铁含量/%
10	0.016
20	0.018
30	0.024
40	0.023

2.8 实际样品测试

根据步骤1.6绘制得到标准曲线,结果如图2所示,随着铁量的增加,吸光度也在逐渐升高,并且吸光度与含铁量之间呈现良好的线性关系,其线性方程为 $y = 0.0039x + 0.0006$,判定系数 $R^2 = 0.9999$ 。选取3组平行样品测量其吸光度,根据图2绘制的标准曲线,最终计算得出试样的铁含量分别为0.024 $\mu\text{g/mL}$ 、0.023 $\mu\text{g/mL}$ 、0.023 $\mu\text{g/mL}$ 。

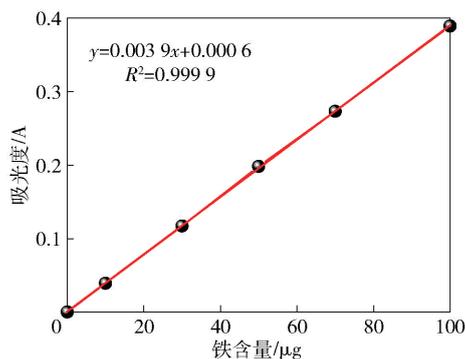


图2 铁量/吸光度的线性关系

Fig. 2 Linear relationship of iron content/absorbance

2.9 加标回收试验

分别移取1 mL、3 mL、5 mL 10 $\mu\text{g/mL}$ 的铁标准溶液于三个已称量样品的微波消解内罐中,重复步骤1.4操作,减去样品测定值93.33 μg 后,计算其回收率如表8所示。通过表8可得,微波消解法处理试样损失较少,其回收率为97.80%~98.43%。

表8 铁标准溶液加标回收率

Table 8 Recovery rate of iron standard solution

移取量/ mL	加标样品 测定量/ μg	试样测定 量/ μg	加标量/ μg	回收率/ %
1	103.11	93.33	10	97.80
3	122.86	93.33	30	98.43
5	142.49	93.33	50	98.32

2.10 重复性测试

试验对金属钽中的铁含量进行重复性测试,分别将6次独立测试结果的绝对差值进行计算,计算结果如表9所示,重复性限(r)为0.002%,相对标准偏差(RSD)为3.89%。

表9 重复性测试结果

Table 9 Repeatability test results

样品编号	铁的质量 分数 $w/\%$	重复性限 $r/\%$	相对标准偏差 $RSD/\%$
1	0.024	0.002	3.89
2	0.022		
3	0.023	0.001	
4	0.024		
5	0.023	0.001	
6	0.022		

并与GB/T 15076.4—2020《钽铌化学分析方法第四部分:铁量的测定1,10-二氮杂菲分光光度法》方法进行对比,结果如表10所示。

表10 方法对比试验

Table 10 Methods compare the experiments

样品 编号	本方法测定 铁的结果 $W/\%$	GB/T 15076.4— 2020 测定铁 结果 $W/\%$	绝对偏差/ %
1	0.0230	0.0228	0.0002

由表10可知,2种方法结果在允许误差范围,本文采取的方法准确可靠。

3 结论

本研究采用了高效、环保、多样化的样品前处理手段,通过对试样溶解方法的探究、对微波消解试剂、温度、氢氟酸和酒石酸-硼酸溶液进行优化以及加标回收实验,得出以下结论:

1)在 200 °C 条件下,以氢氟酸、硝酸、水为溶剂消解金属钽的效果最佳;氢氟酸和酒石酸-硼酸溶液最佳用量分别为 2 mL 和 30 mL。

2)微波消解的样品损失率较低,其加标回收率为 97.80% ~ 98.43%。此外,通过对金属钽中铁含量的重复性测试,结果表明该方法具有良好的重复性,因此微波消解更适合作为金属钽前处理的方法。

3)微波消解不仅能够均匀地作用于整个样品,还能够更好地控制消解过程,具有更高的消解效率。通过将微波消解法和分光光度法相结合,实现了对金属钽中微量铁元素的快速分析。

[参考文献]

- [1] 徐潇敏,刘宁,刘爱军,等. 钽及钽合金的制备方法和力学性能研究[J]. 热处理,2019,34(1):6-11.
[2] 王晖,张小明,李来平,等. 钽及钽合金在工业装备中的应用[J]. 装备制造技术,2013,(8):115-117.

- [3] 李旭,张志彬,何鹏飞,等. 钽及钽合金的研究现状与展望[J]. 稀有金属材料与工程,2023,52(3):1131-1142.
[4] 欧阳永忠. 分光光度法在岩矿元素测试的应用分析[J]. 中国金属通报,2022(6):237-239.
[5] 张强,曾波,吴迎红,等. 火焰原子吸收法快速测定铁矿石中金属铁[J]. 化学分析计量,2013,22(4):101-102.
[6] 左良. ICP-AES 法测定稀土镁硅铁中钼的测定[J]. 天津化工,2011,25(6):54-55.
[7] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(4):15-18,28.
[8] 冯先进,屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):46-52.
[9] 弥寒冰. 运用 ICP-MS 测定高温合金中的 As、Pb、Sn、Bi、Sb、Hg、Cd 痕量元素[J]. 特钢技术,2023,29(2):55-58.
[10] GB/T 15076. 10—2019, 钽铌化学分析方法(第 10 部分:钽中铁、镍、铬、钛、锆、铝和锰量的测定 直流电弧原子发射光谱法)[S].
[11] 陈刚,葛爱景,卓尚军,等. 高纯钽的辉光放电质谱多元素分析[J]. 质谱学报,2007(1):36-39.
[12] 杨继红. 低品位难分解钽铌矿加压酸分解工艺的试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2013,41(3):4-7.

Microwave digestion-spectrophotometric method for determination of iron content in metallic tantalum

TANG Jie, XIAN Yun*, MA Xiaohui

(CNMC. Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals Co., Ltd., Shenyang 110141, China)

Abstract: In this study, the determination of iron content in metallic tantalum was achieved using microwave digestion-spectrophotometry method. The experiment investigated sample treatment methods, microwave digestion solvents, and digestion temperatures. The results showed that the best effect for digesting metallic tantalum was achieved at 200 °C using hydrofluoric acid, nitric acid, and water as solvents. To prevent interference from fluoride and other impurity elements, the experiment optimized the amounts of hydrofluoric acid and tartaric acid-boric acid solution, with optimal amounts being 2 mL and 30 mL, respectively. Furthermore, the recovery rate of microwave digestion was calculated, ranging from 97.80% to 98.43%, indicating low sample loss and microwave digestion being more suitable as a pretreatment method for metallic tantalum. Additionally, the repeatability of iron content in metallic tantalum was tested, showing that this method has good repeatability with a relative standard deviation (RSD) of 3.89%.

Key words: metallic tantalum; microwave digestion-spectrophotometry method; iron impurity

