

# DETERMINACIÓN DE Nb, Ta Y Ti EN ESCORIAS DE FUNDICIÓN DE CONCENTRADO DE ESTAÑO POR ESPECTROMETRÍA DE PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-AES)

**Eduardo Acevedo del Monte, Aída Álvarez Alonso.**

*Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km 1 ½, Boyeros, Ciudad de La Habana, Cuba, CP 10800. Tel:537 578072, Fax:537 578082, e-mail: [acevedo@cipimm.minbas.cu](mailto:acevedo@cipimm.minbas.cu); [aida@cipimm.minbas.cu](mailto:aida@cipimm.minbas.cu)*

## RESUMEN

Se desarrolló un procedimiento sencillo para la determinación de Nb, Ta y Ti en escorias de fundición de concentrados de estaño por espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). Las muestras (0.5g /100% < 0.1 mm) son descompuestas con mezcla 20 mL HF<sub>(c)</sub> + 25 mL HCl<sub>(c)</sub> e introducidas al sistema de nebulización, con la dilución requerida, en medio HCl 5%v/v. En las condiciones establecidas en el plasma no se observaron efectos interferentes de los elementos mayoritarios acompañantes (Al, Fe y Ca) sobre los analitos.

Para los rangos de concentración estudiados la precisión del procedimiento se evaluó en condiciones de repetibilidad, obteniéndose valores del coeficiente de variación (CV) de 3.9-8.2% Nb; 4.8-9.3% Ta y 3.3-9.3% Ti; mientras que las pruebas de recobrado realizadas no mostraron la presencia de sesgo significativo en ningún caso.

## ABSTRACT

It was developed a simple procedure for the determination of Nb, Ta and Ti by inductively coupled plasma spectrometry (ICP-AES) in slags from the smelting of tin concentrates. The samples (0.5g /100 % < 0.1 mm) are decomposed with 20 mL HF (c) + 25 mL HCl (c) and, with the required dilution, adjusting to HCl 5%v/v, are introduced into the nebulization system. In the plasma established conditions, interferent effects of the accompanying major elements (Al, Fe and Ca) on the analites were not observed. For the intervals of concentration studied the precision of the procedure was evaluated in conditions of repeatability, obtaining values of the coefficient of variation (CV) of 3.9-8.2% Nb; 4.8-9.3% Ta and 3.3-9.3% Ti; whereas the recovery tests did not show the presence of significant bias in any case.

## INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo fue el desarrollo de un procedimiento que fuese capaz de garantizar el control analítico requerido en investigaciones tecnológicas realizadas para lograr la recuperación económica de niobio, tántalo y además seguir el comportamiento del titanio en escorias de la fundición de concentrados de estaño.

Según los análisis realizados en nuestro Laboratorio de Análisis de Fases la escoria en cuestión provenía de un concentrado compuesto en lo fundamental por casiterita (SnO<sub>2</sub>) y  $\alpha$  y  $\beta$  cristobalita (SiO<sub>2</sub>) como fases mayoritarias, mientras que la ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) presente en el mismo es la fuente de Ti. El niobio y el tántalo en el concentrado pueden aparecer en sus minerales portadores naturales – columbita y tantalita - asociados a la casiterita y/o sustituyendo al Sn en la misma (Moller y colab., 1988).

Los componentes fundamentales de la escoria resultan una mezcla de óxidos de silicio y un ortosilicato complejo de calcio con anión adicional muy semejante a la titanita (esfena):  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{P}, \text{Nb}, \text{Ta})[\text{SiO}_4/(\text{OH})]$  y en el cual el Nb y el Ta se insertan mediante mecanismos de sustitución isomórfica con el catión calcio.

La aplicación de la espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) al análisis de muestras minerales y productos relacionados portadores de Ni, Ta y/o Ti ha sido reportada por algunos autores (Saran y colab., 2004; P. Roy y colab., 1995; Sánchez y colab., 1987; Ai y colab., 2001) utilizando variados tratamientos de las muestras y condiciones instrumentales que, en el caso de las muestras minerales, se ajustan a concentraciones en el orden de trazas. En nuestro caso, los contenidos de Nb y Ta en la escoria - sin llegar a valores  $> 1.0\%$  (8) – están en el orden de 0.3-0.9%, mientras que el Ti presenta valores inusuales de concentración  $>5.0\%$ ; así para la composición y las concentraciones descritas procedimos a desarrollar el procedimiento de control requerido aplicando esta técnica analítica.

## MATERIALES Y EQUIPOS

Para el desarrollo del trabajo se empleó un Espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) Spectroflame Modula de la firma SPECTRO, con plasma de argón, observación radial y sistema de introducción de muestras consistente en un nebulizador de flujo cruzado en una cámara tipo Scott. La frecuencia del generador es de 27,12 MHz con una potencia máxima de 2,5 kW.

Todos los reactivos empleados en el trabajo fueron de calidad puro para análisis de firmas reconocidas y calidad certificada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Parámetros instrumentales

A partir de la composición estimada de la escoria (Tabla 1) fue posible establecer en principio una dilución (Nb y Ta 0,5g/50mL; Ti 0,5g/50/5/100mL) y la selección de las líneas analíticas más apropiadas en función de su sensibilidad y la ausencia de interferencias espectrales; estas fueron Nb: 309.418nm; Ta: 268.517nm y Ti: 336.121nm.

Los rangos de concentración para los estándares de calibración fueron:

- Nb y Ta: 5; 25; 50; 100 ppm -----> 0.05 --- 1.00 %
- Ti: 5; 25; 50; 100 ppm -----> 1.00 ----- 20.00 %

Tabla I. Composición de la escoria.

Elementos	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	SnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
%	0,93	0.43	28.75	9.00	1.15	12.70	0.230	0.120	13.75	2.44	3.20	12.26

Las condiciones instrumentales, optimizadas en función de la menor relación señal ruido, fueron las siguientes:

Potencia - 1200 W

Flujo de nebulización - 1,3 L/min Ar

Presión de nebulización - 3,8 bar

Flujo auxiliar - 1,0 L/min Ar

Flujo de enfriamiento - 14,5 L/min Ar  
Altura de observación - 15 mm con respecto a la bobina.

### Tratamiento de las muestras

Variados son los tratamientos que se reportan – para distintos métodos de determinación - para la descomposición de muestras minerales y productos relacionados portadores de Ni, Ta y/o Ti, los cuales pudieran agruparse en ataques con mezcla de ácidos (como en los trabajos mencionados en la Introducción y los reportados por Andrade y colab., 1997; Grebneva y colab., 1997; Lenahan y colab., 1986; Reddi y colab., 1991 y Kolthoff y colab., 1964), fundiendo con diferentes mezclas de reactivos (Padmasubashini y colab., 1999; Donaldson y colab., 1983 y Hal y colab., 1990) o la combinación de ambos procedimientos (Yang y colab., 2002 y Kolthoff y colab., 1964). Para este trabajo fueron consideradas las siguientes variantes:

- 0,5 g muestra +20 mL HF<sub>(c)</sub> + 25 mL HCl<sub>(c)</sub> en beaker de PTFE 200-250 mL. Tapar lo más hermético posible con tapa de polietileno y calentar por unas dos horas en baño de agua o sobre plancha a 100°C, agitando circularmente de forma ocasional hasta que la muestra se haya disuelto. Baje volumen hasta  $\approx$  2 mL; refresque, añada 5 mL HCl (1:1) y trasvase a volumétrico de 50 mL lavando con H<sub>2</sub>O destilada, enfríe a temperatura ambiente y enrase.
- Idem (a) pero con 10 mL HF<sub>(c)</sub> + 15 mL HCl<sub>(c)</sub>
- 0,5 g muestra + 2 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4(c)</sub> + 3 mL HNO<sub>3(c)</sub> + 3 mL HF<sub>(c)</sub>, dejar en reposo a temperatura ambiente hasta que la reacción inicial haya cesado y calentar en baño de agua o sobre plancha a 100°C por 30 min. Incrementar el calentamiento a 200°C llevando a  $\approx$  2 mL. Añada 5 mL de HCl (1:1), enfríe ligeramente y trasvase a volumétrico de 50 mL lavando con H<sub>2</sub>O, enfríe a temperatura ambiente y enrase con H<sub>2</sub>O destilada.
- 0,5 g muestra + 10 mL HF<sub>(c)</sub> + 3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4(c)</sub>, dejar en reposo a temperatura ambiente hasta que la reacción inicial haya cesado y calentar a 100°C por 30 min; incremente la temperatura hasta 200°C y lleve a sales húmedas. Lleve finalmente a humos de SO<sub>3</sub>. Enfríe ligeramente y añada 5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25% v/v. Trasvase a volumétrico de 50 mL lavando y enrasando con H<sub>2</sub>O destilada.

### Influencia de la matriz

Antes de proceder a probar la influencia de las diferentes opciones de matrices, se trató con los procedimientos considerados una muestra de escoria, resultando descartadas las variantes c y d dada la cantidad de insolubles existentes en la disolución final. De esta manera en un medio final HCl 5% fueron preparadas estándares de calibración con y sin la presencia de las concentraciones medias posibles (Tabla I) de Al, Fe y Ca y obtenidos los gráficos de calibración en cada caso, no encontrándose diferencias significativas (< 5%) entre sus pendientes.

### Evaluación de tratamientos

Para cada tratamiento se realizó una prueba de recobrado con 0.5g de muestra con adiciones de cada elemento equivalentes a 0.1% Nb y Ta y 1.0% Ti. Cada prueba se realizó a partir de ensayos triplicados. Todos los estándares de calibración eran 5% HCl v/v.

Los resultados obtenidos (Tablas II, III y IV) permiten seleccionar cualquiera de los tratamientos probados; en nuestro caso por economía y simplicidad tomamos el b.

**Tabla II. Prueba de recobrado Nb.**

Tratam. a							Tratam. b					
S/a			c/a				S/a			c/a		
%Nb	0,68	0,67	0,69	0,77	0,77	0,80	0,68	0,68	0,65	0,76	0,76	0,77
X %	0,68			0,78			0,66			0,76		
Δ %	0,10						0,10					

Tabla III. Prueba de recobrado Ta.

Tratam. a							Tratam. b					
S/a			c/a				S/a			c/a		
%Ta	0,35	0,36	0,37	0,46	0,45	0,48	0,36	0,35	0,36	0,45	0,46	0,46
X %	0,36			0,46			0,36			0,46		
Δ %	0,10						0,10					

Tabla IV. Prueba de recobrado Ti.

Tratam. a							Tratam. b					
S/a			c/a				S/a			c/a		
%Ti	7,35	7,34	7,37	8,32	8,35	8,34	7,36	7,35	7,36	8,35	8,38	8,38
X%	7,35			8,33			7,36			8,37		
Δ %	0,98						1,01					

## Evaluación de la precisión

Para la evaluación de la precisión se tomaron dos muestras de escoria:  $m_s$  (sin ningún tipo de procesamiento tecnológico para la recuperación de metales) y  $m_c$  (con algún procesamiento) con el objetivo de lograr dos niveles de concentración significativamente diferentes. Para cada muestra se realizaron diez replicas con el tratamiento y las condiciones seleccionadas obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla V de la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV) para los diferentes valores medios (X) encontrados.

Tabla V. Evaluación de la precisión.

Elemento	X %	$S \times 10^{-3}$	CV %
Nb	$m_s$	0.65	30
	$m_c$	0.078	6.4
Ta	$m_s$	0.34	16.3
	$m_c$	0.053	4.9
Ti	$m_s$	7.36	247
	$m_c$	1.35	125

Los resultados de la evaluación de la precisión son satisfactorios para los requerimientos establecidos en el control tecnológico de los elementos analizados.

## CONCLUSIONES

- Se desarrolló un procedimiento sencillo para el análisis de Nb, Ta y Ti en escorias de fundición de concentrado de estaño a partir de una misma porción de ensayo con una dilución adicional para el Ti por su concentración.
- En las condiciones estudiadas no se observó efecto de la matriz sobre la señal de los analitos en medio HCl 5% v/v y los ajustes obtenidos para los gráficos de calibración fueron buenos en todos los casos.
- La precisión del procedimiento se evaluó a través de replicas en condiciones que representan solo la repetibilidad del mismo por lo que la evaluación debe ser ampliada a partir de su aplicación en rutina en el laboratorio.
- Ante la no disponibilidad de muestras de referencia certificadas las pruebas de recobrado realizadas para la selección del tratamiento se convierten en una prueba necesaria de la no presencia de sesgo significativo en ningún caso.

## BIBLIOGRAFÍA

- Ai J., Z.Y. Tang, 2001. 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.. *Guang Pu Xue Guang Pu Fen Xi*, 21,(5):658-60
- Anil G., M.R.P. Reddy, M.K. Sharma, A. Kumar, T.L. Prakash, 2004. Analysis of Tantalum Loaded Tributyl Phosphate for the Content of Major, Minor and Trace Elements Using Microwave Decomposition and ICP-OES. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 49, 459.
- Chowdhury, P.Roy., N.K. Roy, A.K. Das, 1995. Determination of Tin, Tungsten, Niobium, and Tantalum in Rocks and Minerals by ICP-AES. *Atomic Spectroscopy*, 16, (3): 104.
- de Andrade J.B., G.S. Nunes, M.P. Veiga, A. C. S. Costa, S. L.. C. Ferreira, A. M. M. Amorim, S.T. Reis, 1997. Spectrophotometric and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of titanium in ilmenites after rapid dissolution with phosphoric acid. *Talanta*, 44, (2):165-168.
- Donaldson Elsie M., 1983. Spectrophotometric determination of tantalum in ores and mill products with brilliant green after separation by methyl isobutyl ketone extraction of tantalum fluoride. *Talanta*, 30, (7):497-504.
- Grebneva O.N., I.V. Kubrakova, T.F. Kudinova, N.M. Kuz'zmin, 1997. Direct determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides by inductively coupled plasma emission spectrometry after microwave dissolution. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52, (8):1151-1159.
- Hall G.E.M., J.C. Pelchat, J. Loop. 1990. Determination of zirconium, niobium, hafnium and tantalum at low levels in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J.Anal.At.Spectrom*, 5, (5):339-349.
- Kolthoff I.M., Philip. J. Elving, 1964. Treatise on Anal.Chem. part II Sect A, Vol. 6. Easton, PA. John Wiley & Sons: 187, 225, 376.
- Lenahan W.C., R de L. Murray-Smith. 1986. Assay & Analytical Practice in South African Mining Industry. Johannesburg, The South African Institute of Mining and Metallurgy. Monograph Series: 485.
- Moller, P., P. Dulski, W. Szacki, G. Malow, E Riedel, 1988. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 52, (6): 1497 – 1503.
- Padmasubasshini V., M.K. Ganguly, K. Satyanarayana, R.K. Malhotra, 1999. Determination of tungsten in niobium – tantalum, vanadium and molibdenum bearing geological samples using derivative spectrometry and ICP-AES, *Talanta*, 50, (3):669-676
- Reddi G. S., C.R.M. Rao, T.A.S.Rao, H.S.Muralidhar, 1991.Cold decomposition procedure for the spectrophotometric determination of titanium in ores and minerals. *Analytica Chimica Acta*, 251, (1-2):205-206.
- Sánchez J.E., C.G. Ortiz, A.M. Garcia, A.S.Medel, 1987.Determination of niobium and tantalum in some ores and special alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Mikrochimica Acta*, 92 (4-6).
- Saran, R, C.R. Khorge, A. Premadas, V. Kumar, 2004. ICP-OES Determination of Niobium, Tantalum, and Titanium at Trace to Percentage Levels in Varying Geological Matrices. *Atomic Spectroscopy*. 25, (5): 226-231.

Yang X. J., C. Pin, 2002. Determination of niobium, tantalum, zirconium and hafnium in geological materials by extraction chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analitica Chimica Acta*, 458, (2):375.