

Separata de

ANALES DE LA ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

Tomo 49, Nº 4 - Diciembre de 1961

## Determinación Cuantitativa de Tantalio y Niobio en Minerales y Oxidos por Fluorescencia de Rayos X

Por

BLANCA G. DE WAPPNER

SUMMARY.—Minerals containing Tantalum and Niobium, and mixtures of Tantalum and Niobium are analyzed by X Ray Fluorescence for these elements. The samples are melted with Sodium Tetraborate into a bead, according to a procedure described by F. Claisse, which completely corrects for matrix effects.

With this method the plot of the line intensity, not corrected for background, as a function of concentration, is linear with precision of about 6 % over the entire range from 0 to 100 %. Pure spectrographic Tantalum and Niobium pentoxides are used as primary comparison standard for minerals with quite different matrixes.

El análisis de tantalio y niobio por métodos químicos, además de necesitar mucho tiempo, presenta tales dificultades que datos sobre una misma muestra, proporcionados por laboratorios diferentes, pueden diferir en 20 ó 30 %.

Esto nos ha inducido a poner a punto un método de análisis de estos dos elementos en minerales y óxidos por fluorescencia de rayos X, con el equipo disponible en la Comisión Nacional de Energía Atómica. Este es un método espectrográfico que se destaca por su rapidez, sencillez y especificidad.

Al analizar minerales por este método, es necesario tomar en cuenta si la matriz, o sea los elementos que acompañan al elemento a dosar, es la misma en todas las muestras o no <sup>(1)</sup>. En el primer caso y dentro de un rango de concentraciones relativa-

mente limitado, la representación de la intensidad de las líneas del espectro en función de la concentración es una recta cuya preparación requiere pocos patrones. En el caso de matrices diferentes, la influencia de los demás elementos sobre las líneas del elemento que se va medir, es tal, que la recta de calibración puede convertirse en curva o no existir del todo <sup>(2)</sup>. Estos efectos son <sup>(3)</sup>: absorción de los pulsos de la línea a medir por el resto de la matriz y excitación de dicha línea por los rayos X emitidos por otros elementos presentes. Para que la intensidad de la línea sea función lineal de la concentración, estos efectos deben corregirse o eliminarse.

Inicialmente se intentó resolver el problema preparando rectas de calibración para cada grupo de minerales de composición semejante, con patrones sintéticos preparados en el laboratorio. Se ensayó luego el uso de un patrón interno. Este es un elemento que se agrega en cantidad conocida y constante a las muestras problema y cuyo espectro presenta una línea de comportamiento prácticamente igual al de la línea que se desea medir, frente a los Rayos X <sup>(4)</sup>. Los coeficientes de absorción de las líneas deben ser prácticamente iguales.

Entre las dos líneas no debe interponerse un canto de absorción que debilite sólo una de ellas; ni entre los cantos de absorción de los dos elementos, debe producirse una línea que pudiera provocar una excitación preferencial. Para el Tantalio, el zinc cumple con estas condiciones.

Ante la duda de la exactitud de los análisis químicos de los patrones de calibración, se buscó un método que nos permitiera usar patrones que no necesitaran ser analizados químicamente. Esto se consiguió gracias al método propuesto por Claisse, <sup>(5)</sup> que consiste en dispersar el mineral con una sustancia inerte frente a los Rayos X, hasta el punto en que la influencia de los elementos entre sí, queda anulado. Los patrones de calibración fueron el pentóxido de Tantalio y el de Niobio de pureza espectroscópica.

Finalmente se determinó el contenido de pentóxido de Tan-

talio y Niobio de algunos minerales, haciendo primero una separación química de los óxidos del resto del mineral y comparando con mezclas de Oxido de Tantalio y Oxido de Niobio.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### *Elección de líneas del espectro.*

El Niobio, se analiza por su espectro K, y Tantalio por el L, pues el K no se excita con los potenciales de los generadores de Rayos X comunes. Además las líneas  $L_{\alpha}$  y  $L_{\beta}$  de primer orden del Tantalio, no están resueltas de las líneas K de segundo orden del Niobio, a menos de emplear un cristal analizador de espaciado menor del que disponemos o un contador proporcional con discriminador de energías. Por lo tanto las condiciones de trabajo fueron:

Líneas leídas:  $K_{\alpha}$  (Niobio) 1er. orden en  $15.22^{\circ}$

$L_{\beta}$  (Tantalio) 2º orden en  $65.34^{\circ}$

Cristal analizados: Cloruro de sodio,  $d = 2.82 \text{ \AA}$

Detector: Tubo de Geiger Müller (voltaje de trabajo 1650 Voltios).

Tubo de Rayos X con anticátodo de Wolframio.

Voltaje = 40 KV.

Corriente del tubo = 20 mA.

Se hizo un control de la estabilidad del equipo. Para esto se midió sobre la línea  $K_{\alpha}$  del cobre, el tiempo necesario para contar 25.600 cuentas, en condiciones iguales a las empleadas en los análisis.

#### PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Para el análisis cualitativo y semicuantitativo y el análisis de mezclas de óxidos, los minerales, molidos a malla 100, se colocaron en portamuestras especiales de lucite. Para el análisis cuantitativo de las tantalitas y columbitas, se mezclaron óxidos de los elementos, diferentes de Tantalio y Niobio y

a porciones alícuotas de esta mezcla se agregaron concentraciones crecientes de Pentóxido de Tantalio, para una concentración fija de Pentóxido de Niobio y viceversa.

Las pastillas se prepararon mezclando 2g. de mineral o de patrón con 2 g. de ácido bórico y prensaron luego a ocho atmósferas. El "patrón" interno, se agregó como una solución alcohólica de Nitrato de Zinc, antes de formar la pastilla.

Para el método de Claisse se fundieron 100 mgr. de mineral u óxido con 9.900 gr. de vidrio de bórax y se volcó la fusión sobre placa de aluminio caliente.

## RESULTADOS

El estudio de la estabilidad de la intensidad de una línea durante un día entero, indicó que su variación es de 1.5 %.

El análisis cualitativo elemental de una muestra es inmediato. La altura de los picos registrados proporciona la información semicuantitativa. Para estudiar los métodos de análisis cuantitativo se intentó trazar una curva de calibración con los minerales pulverizados y cuyo contenido de Tantalio y Niobio se conocía por análisis químico. Los resultados estaban afectados por errores de hasta el 40 %. La curva obtenido se ve en la figura 1.

Se ensayó preparar las muestras en forma de pastillas prensadas. Se estudió la reproducibilidad sobre una misma pastilla que dió una desviación tipo igual a 2.5 % y sobre cinco pastillas iguales fué de 1.8 %. Sólo para grupos de minerales muy semejantes y pequeños rangos de concentración este método fué satisfactorio. El patrón interno no corrigió las irregularidades.

Las rectas de calibración obtenidas por fusión de los minerales y óxidos con vidrio de bórax, aparecen en las figuras 2 y 3. La intensidad de las líneas de Tantalio y del Niobio, sin corrección por fondo, son función lineal de la concentración del óxido correspondiente, e independiente de la composición de la matriz del mineral. Los resultados están en la tablas 1 y 2. La reproducibilidad para una misma muestra está dentro del

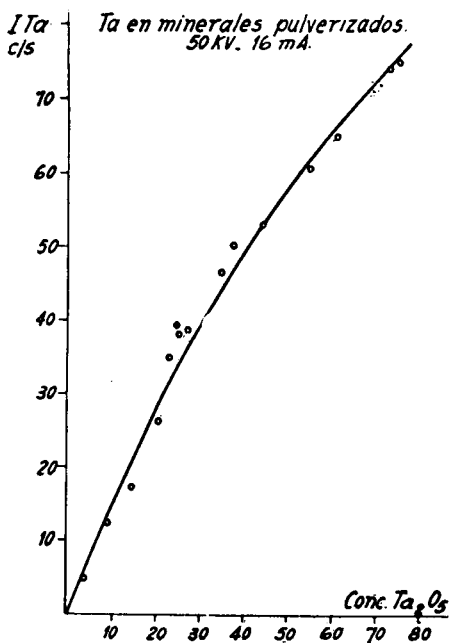


FIG. 1.

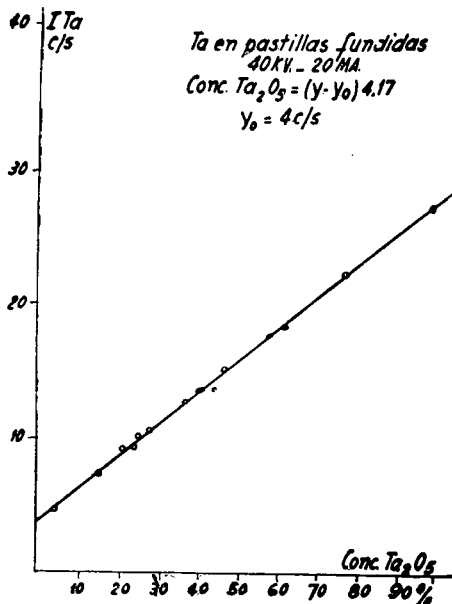


FIG. 2.

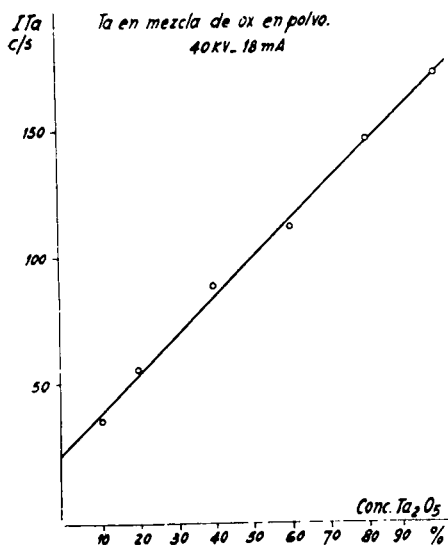


FIG. 3.

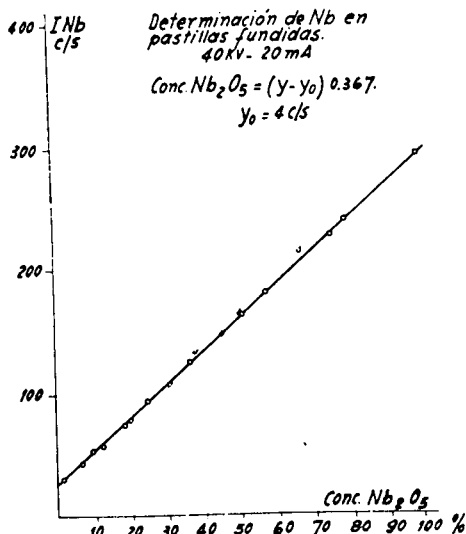


FIG. 4.

4 % y para cinco pastillas fundidas iguales de una tantalita con 72 % de óxido de Tantalio, dentro del 5.4 %.

Las mezclas de óxidos de Tantalio y Niobio separadas de los minerales por métodos químicos comparados con mezclas de óxidos de pureza espectroscópica, dieron una recta de calibración que se ve en la figura 4.

T A B L A 1

*Concentración Oxido de Tantalio en minerales y mezclas de óxidos en pastillas fundidas con vidrio de bórax*

Muestra	I An. quim. % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	II Fusión % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	III S % Fusión	IV Δ % An. quim. y fusión
T <sub>11</sub> .....	50.62	72.37	5.4	42.—
O. J. ....	25.45	24.85	6.4	2.4
T <sub>13</sub> .....	vest.	11.32	8.3	—
F <sub>9</sub> .....	43.39	43.80	4.5	0.9
T <sub>17</sub> .....	70.90	61.50	1.1	13.2
MF <sub>1</sub> .....	11.97	14.75	7.1	23.—
C <sub>3</sub> .....	61.34	43.60	5.5	29.—
C <sub>2</sub> .....	36.36	34.80	6.3	4.45
Tot. ....	84.80	74.80	5.6	12.—
C <sub>1</sub> .....	56.56	55.25	5.4	26.5
T <sub>16</sub> .....	4.23	23.60	4.4	450.—
F <sub>4</sub> .....	35.53	26.90	4.8	24.—
F <sub>7</sub> .....	19.47	20.80	1.—	6.7
AN <sub>3</sub> .....	3.81	3.71	0.—	2.6
Ta. esp. ....	100.—	100.7	3.4	0.7
T <sub>15</sub> .....	28.59	37.50	8.3	30.6
T <sub>12</sub> .....	vest.	9.5	2.8	—
F <sub>6</sub> .....	40.79	38.—	8.3	6.85

Los datos de las columnas I, II, II y IV tienen el mismo significado que en la Tabla 2.

#### DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se estudiaron y compararon cinco métodos para determinación de Tantalio y Niobio en minerales o en mezclas de óxidos

puros. El método más apto, cuando los patrones de calibración o la homogeneidad de los minerales son dudosos, es la dilución por fusión con bórax. Se obtienen vidrios para los cuales

T A B L A 2

*Concentración Oxido de Niobio en minerales y mezclas de óxidos en pastillas fundidas con vidrio de bórax*

Muestra	I An. quím. % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	II Fusión % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	III S % Fusión	IV Δ % An. quím. y fusión
C <sub>3</sub> .....	17.33	18.12	7.2	5.1
C <sub>2</sub> .....	48.65	43.45	6.2	1.7
F <sub>7</sub> .....	42.71	37.02	3.—	23.—
F <sub>9</sub> .....	30.53	29.59	7.78	3.—
F <sub>6</sub> .....	31.33	34.66	8.3	10.4
MF <sub>1</sub> .....	11.39	10.48	4.39	8.—
F <sub>4</sub> .....	41.12	48.96	4.3	19.1
C <sub>1</sub> .....	22.31	18.15	7.2	18.6
O. J. ....	54.43	49.50	6.87	9.—
T <sub>13</sub> .....	73.78	73.14	3.96	0.86
T <sub>17</sub> .....	2.65	8.34	6.35	215.—
Nb esp. ....	100.—	98.67	3.9	1.33
AN <sub>3</sub> .....	1.60	1.09	3.1	32.—
T <sub>15</sub> .....	49.83	45.27	0.7	9.2
T <sub>12</sub> .....	73.30	75.54	3.84	3.—

Columna I: Resultados de análisis químicos suministrados por diversos laboratorios.

Columna II: Resultados obtenidos por fluorescencia de Rayos X, con el método de fusión.

Columna III: Error en precisión de los datos obtenidos por fluorescencia de Rayos X.

Columna IV: Diferencia entre los resultados de análisis químico, y de fluorescencia de Rayos X.

sólo se necesita una recta de calibración, en todo el rango de 0 a 100 % de concentraciones. La precisión de los resultados está dentro del 6 %. Como patrones se emplean pentóxido de

Tantalio y pentóxido de Niobio. El tiempo de cada análisis es de 2 horas, si incluimos el molido y fundido de los minerales.

Para grupos de minerales de composición semejante, en los cuales sólo varía el contenido de pentóxido de Tantalio y Niobio, puede prepararse la muestra en forma de pastillas prensadas o aún en polvo de malla menor de 100. En este caso es imprescindible disponer de patrones de comparación cuya composición haya sido determinada previamente por el método anterior, ya que no se puede usar con este fin, óxido de pureza espectrográfica.

El análisis de mezclas de óxidos de Tantalio y Niobio por comparación con mezclas de óxidos preparadas ad-hoc, es inmediato.

Si los óxidos a analizar provienen de una separación química, pueden presentarse inconvenientes si el mineral a analizar es rico en Titanio, pues habrá una coprecipitación parcial del dióxido de Titanio que puede introducir errores en los resultados (6).

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) G. VON HEVESY, *Chemical Analysis by X Rays and its applications*, Mc Graw Hill New York (1932).
- (2) J. W. KEMP, (1956) *Pittsburgh Conf.*
- (3) A. H. COMPTON y S. K. ALLISON, *X Ray in theory and experiment*. 2ª edición - Van Nostrand (1951).
- (4) I. ADLER; J. M. AXELROD, *Spectrochimica Acta* 7 (1955), p. 91.
- (5) F. CLAISSE, *Norelco Reporter*. Vol. HI; Nº 1 (1957), p. 3.
- (6) W. J. CAMPBELL y H. F. CARL, *Anal. Chem.*, 28 (1950), p. 960.

Este trabajo se llevó a cabo en los Laboratorios de Difracción y Microscopía Electrónica de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

RECIBIDO: NOVIEMBRE DE 1960.