

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

mgr inż. Magdalena Turkowska

**Badania nad metodami rozdzielania niobu i tantalu
oraz opracowaniem metod oznaczania tantalu
w związkach niobu**

Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem:
dr hab. inż. Agata Jakóbiak-Kolon, Prof. Pol. Śl.

dr hab. inż. Marek Smolik, Prof. Pol. Śl.

Gliwice 2023

Lista publikacji

P-1 M. Turkowska, M. Smolik

Metody jonowymienne w rozdzielaniu niobu i tantalu

Przem. Chem. 2013, 92, 10, 1950

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 0

P-2 M. Smolik, M. Turkowska

Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique

Talanta 115 (2013) 184-189

IF₂₀₂₁ = 6,556, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 100, cytowania (Scopus) = 3

P-3 M. Turkowska, M. Smolik

Pre-concentration of Ta(V) by solvent extraction before determination of trace amounts of Ta in Nb and Nb compounds

Analytical Methods 8 (2016) 5304-5310

IF₂₀₂₁ = 3,532, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 3

P-4 M. Turkowska, M. Smolik

Przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielenia tantalu od niobu

Przem. Chem. 2017, 96, 6, 1410

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 0

P-5 M. Turkowska, K. Karoń, A. Milewski, A. Jakóbiak-Kolon

Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using fixed bed column

Materials 2022, 15(4) 1513

IF₂₀₂₁ = 3,748, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 140, cytowania (Scopus) = 0

Sumaryczny IF₂₀₂₁ = 14,816

Sumaryczna punktacja MEiN₂₀₂₁ = 450

Suma cytowań (Scopus) = 6

Ion exchange methods in separation of niobium and tantalum

Metody jonowymiennie w rozdzielaniu niobu i tantalu

Please cite as: *Przem. Chem.* 2013, **92**, 10, 1950.

A review, with 33 refs., of methods based on HF, its mixts. with other mineral acids, H₂SO₄, HCl and its mixt. with oxalic acid.

Przedstawiono przegląd metod jonowymienniego rozdzielania niobu i tantalu oraz omówiono ich skuteczność w wydzieleniu tych pierwiastków z różnych materiałów niobowo-tantalowych.

Zbliżone właściwości chemiczne niobu i tantalu, ich nierozpuszczalność w kwasach mineralnych (z wyjątkiem HF), silne tendencje hydrolytyczne oraz częste występowanie z innymi pierwiastkami (Zr, Ti, W, Fe i Mn) stanowią poważny problem zarówno w ich otrzymywaniu jako czystych metali, jak i w analizie. W obu przypadkach konieczne jest rozdzielanie Nb i Ta¹⁾. Z tych względów wciąż poszukuje się nowych sposobów separacji tych metali, zwłaszcza w układach niobu (makroskładnik) z tantalem (mikroskładnik).

Oba pierwiastki, jak również ich stopy, związki międzymetaliczne oraz kompozyty charakteryzują się znakomitymi właściwościami i są wykorzystywane w wielu dziedzinach. Jakość i funkcjonalność urządzeń elektronicznych determinowana jest zawartością zanieczyszczeń w związkach niobu stosowanych w tych urządzeniach, a obecność tantalu o znacznym przekroju czynnym na wychwytywanie neutronów termicznych w materiałach używanych w energetyce jądrowej powoduje tworzenie się niekorzystnych długożyciowych izotopów radioaktywnych. Konieczne jest więc możliwie największe obniżenie zawartości Ta oraz innych domieszek w materiałach niobowych, przy czym oddzielenie niobu od tantalu stanowi największy problem.

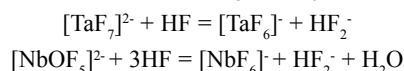
Niob(V) i tantal(V) tworzą rozpuszczalne kompleksy fluorkowe, szczawianowe, winianowe i nadtlenkowe. Opierając się na niewielkich

różnicach trwałości tych kompleksów, można wydzielić oba pierwiastki metodami strąceniowymi, ekstrakcyjnymi lub jonowymiennymi¹⁾.

Efektywność metod strąceniowych (wykorzystujących kupferon, *N*-benzoilo-*N*-fenylohydroksyloaminę, pirogalol, taninę, pirokatechinę, 8-hydroksychinolinę i in.) zmniejsza współstrącanie niobu i tantalu oraz pierwiastków towarzyszących.

Oznaczanie śladów tantalu jest zwykle poprzedzone jego wydzieleniem z matrycy niobowej przez wymianę jonową lub ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz kompleksów fluorkowych z roztworów innych kwasów mineralnych (H₂SO₄, HCl, HClO₄ lub HNO₃) za pomocą różnych rozpuszczalników organicznych, takich jak estry, alkohole, ketony, aminy lub pochodne kwasu fosforowego. Rzadziej do rozdzielania obu pierwiastków stosowane są metody chromatograficzne, efektywne tylko wówczas, gdy ilość tantalu nie przewyższa ilości niobu.

W metodach ekstrakcyjnych warunkiem koniecznym efektywnej ekstrakcji Nb(V) i Ta(V) jest obecność w roztworze jonów fluorkowych, tworzących z nimi trwałe rozpuszczalne formy kompleksowe. Przy znacznym stężeniu HF równowaga reakcji



przesuwa się w kierunku jonów o niższym ładunku: [TaF₆]⁻ i [NbF₆]⁻ (rys.), które są łatwo ekstrahowane do fazy organicznej. Jednak w roztworach o małym stężeniu HF równowaga przesunęta jest w lewą stronę i w optymalnych warunkach kwasowości mogą w roztworze występować obok siebie Ta w formie H₂[TaF₇], dobrze ekstrahującej się do fazy organicznej, oraz Nb w częściowo zhydrolizowanej, praktycznie nieekstrahowanej formie H₂[NbOF₅]. Te subtelne różnice w zachowaniu odpowiednich fluorkowych kompleksów niobu i tantalu dają możliwość ich efektywnego rozdzielania za pomocą metod ekstrakcyjnych³⁾.



Mgr inż. Magdalena TURKOWSKA w roku 1999 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest specjalistką badawczo-techniczną w Instytucie Nawozów Sztucznych Oddziale Chemii Nieorganicznej w Gliwicach. Specjalność – chemia analityczna.

* Autor do korespondencji:

Instytut Nawozów Sztucznych Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 231-30-51 wew. 247, fax: (32) 231-75-23, e-mail: magdalena.turkowska@ichn.gliwice.pl



Dr hab. inż. Marek SMOLIK w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest profesorem w Katedrze Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Specjalność – chemia nieorganiczna.

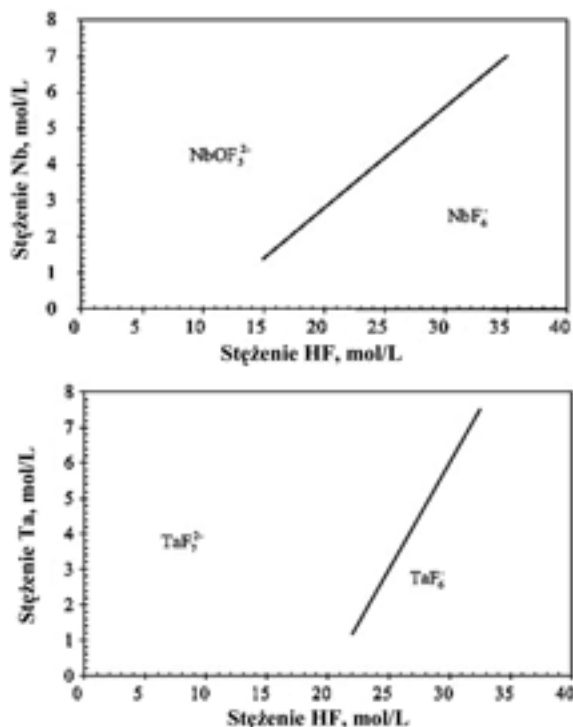


Fig. Areas of dominating forms of niobium and tantalum complexes²⁾

Rys. Obszary dominowania form kompleksowych niobu i tantalumu²⁾

W rozcieńczonych wodnych roztworach innych kwasów niob i tantal praktycznie nie występują w formie kationów, dlatego też sorpcja tych pierwiastków na kationitach nie jest charakterystyczna. Trwałą formą ich występowania w roztworze jest forma anionowa, dlatego do rozdzielania tych pierwiastków metodami jonowymiennymi nadają się wyłącznie anionity. Stwierdzono przy tym, że większe powinowactwo do anionitów mają kompleksy anionowe trwalsze i bardziej ujemnie naładowane (o większej przeciętnie liczbie anionowych ligandów). Z powodu silnych tendencji hydrolytycznych większość opisanych w literaturze rozdziałni niobu i tantalum prowadzona jest z użyciem anionitów silnie zasadowych po wcześniejszym przeprowadzeniu obu pierwiastków w kompleksy, najczęściej fluorkowe bądź szczawianowe⁴⁾.

Przedstawiono przegląd metod anionitowego rozdzielania niobu i tantalum.

Rozdzielanie Nb i Ta w środowiskach fluorkowych

Zastosowanie kwasu fluorowodorowego (HF)

Charakterystyki wymywalności różnych pierwiastków, w tym niobu i tantalum, kwasem fluorowodorowym z silnie zasadowego anionitu Dowex-1x10 (w formie Cl⁻) przedstawiono w pracy⁵⁾. Kolumnę zawierającą 2,8 g żywicy obsadzano na szczycie Nb(V) i Ta(V), a następnie prowadzono elucję roztworami HF o różnym stężeniu (1–24 M). Stwierdzono, że adsorpcja wszystkich badanych pierwiastków zdolnych do tworzenia anionowych kompleksów w środowisku HF (z wyjątkiem niobu) obniża się ze wzrostem jego stężenia.

Pakholkov i współpr.⁶⁾ opisali rezultaty procesu anionowymiennego dla 0,05 M roztworu Ta(V) i Nb(V) w kolumnach zawierających po 3 g żywicy: AV-17x8 (Cl⁻), EDE-10P lub AN-2F, w temp. 18°C. Stwierdzili, że sorpcja Nb maleje wraz ze wzrostem stężenia HF (w zakresie 0,3–3,0 M), a sorpcja Ta rośnie wraz ze wzrostem stężenia HF do ok. 0,6 M, a dalej również maleje. Nb adsorbuje się w formie [NbOF₅]²⁻ i [NbF₆]⁻, a Ta jako [TaF₆]⁻ i/lub w postaci oligomerów.

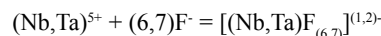
Rozdzielenie Nb, Ta, Fe i Ti uzyskano również⁷⁾ w wyniku ich adsorpcji z roztworów kwasu fluorowodorowego w kolumnach zawierających złożę anionitu, a następnie poprzez wymywanie za pomocą optymalnych eluentów, którymi okazały się być roztwory 1 M HCl + 0,05 M HF dla

Fe i 90% Nb; 3 M HCl dla Ti, reszty Nb i 5–7% Ta; wreszcie 9 M HCl + 0,05 M HF dla Ta. Całkowite wymycie Ta uzyskano z roztworów 5–6 M HCl + 0,5 M HF. Wykorzystano przy tym 40% zdolności wymiennej kolumny, otrzymując Nb₂O₅ zawierający 0,002% TiO₂ i 0,05% Ta₂O₅.

Opitz i Wunsch⁸⁾ zaprezentowali procedurę anionowymiennego wydzielenia śladów (m.in. Nb) z matrycy czystego tantalum. W wyniku rozpuszczenia próbki Ta₂O₅ w HF pod ciśnieniem zarówno makroskładnik (Ta), jak i część jego zanieczyszczeń zostały przeprowadzone w anionowe kompleksy fluorkowe, a uzyskany roztwór przepuszczono przez kolumnę z anionitem, na którym się one adsorbowały. Pozostałe zanieczyszczenia występujące w tych warunkach jako kationy nie ulegały adsorpcji. Po zastosowaniu dwóch selektywnych procedur wymywania anionowych kompleksów z kolumny za pomocą 1 M HCl lub mieszaniny 0,5 M HNO₃ + 0,5 M HF udało się w ten sposób oznaczyć w matrycy tantalum ponad 30 analitów, w tym m.in. Nb, którego wykrywalność metodą ICP-MS wynosiła 1,3 ng Nb przy odważce próbki 100 mg (Ta₂O₅).

Zastosowanie kwasu fluorowodorowego z dodatkiem innych kwasów

Aby jony niobu(V) i tantalum(V) mogły występować w formie rozpuszczalnej w roztworze, potrzebny jest odpowiedni nadmiar jonów fluorkowych w stosunku do niobu i tantalum, co wynika ze stechiometrii reakcji tworzenia ich jonów kompleksowych:



Bardzo ważna jest przy tym odpowiednia kwasowość roztworu, która nie powinna być zbyt mała, by zapobiec tworzeniu się fluoroooksokompleksów lub innych form zhydrolizowanych, które są słabo rozpuszczalne. Z drugiej strony kwasowość, zwłaszcza pochodząca od innego kwasu niż HF, nie powinna być zbyt duża. HF jest kwasem średniej mocy i w środowisku silnie kwaśnym dysocjuje słabo, co wiąże się ze zmniejszeniem ilości jonów F⁻ w układzie i może spowodować rozpad kompleksów fluorkowych oraz strącanie się nierozpuszczalnych form Nb(V) i Ta(V).

Dodatek kwasu borowego do roztworu HF zmniejsza w nim stężenie jonów F⁻ ze względu na tworzenie się kwasu tetrafluoroborowego (H[BF₄]). Pozwala to na kontrolę proporcji powstających fluorkowych kompleksów metali, co można wykorzystać do zwiększenia efektywności ich rozdzielania⁹⁾.

Adachi i współpr.¹⁰⁾ wyznaczyli współczynniki podziału (K_d) dla 18 jonów metali ciężkich na anionowymiennej żywicy w środowisku H₃BO₃ + HF w obecności takich anionów, jak Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ i ClO₄⁻. Stwierdzili, że ich obecność ma wpływ na wartości K_d, które rosną ze wzrostem stężenia HF w układzie HF + H₃BO₃. W układzie tym przy stężeniach tetrafluoroboranu <0,02 M uzyskiwano dogodne warunki rozdzielania pierwiastków poprzez zmianę rodzaju współistniejących anionów i ich stężeń.

Systematyczne badania nad rozdzielaniem Nb(V), Ta(V) i Pa(V) oraz Zr(IV) i Hf(IV) na anionowych wymienniczkach (BIO-RAD AGMP-1) w roztworach HF z dodatkiem jonów SCN⁻ wykazały, że zastosowanie dodatkowego czynnika kompleksującego może wydawnie poprawić separację tych pierwiastków¹¹⁾. Połączenie kilku czynników kompleksujących wpływa na efekty steryczne i modyfikuje ładunek jonów metali w wyniku tworzenia mieszanych kompleksów lub przebiegu konkurencyjnych reakcji kompleksowania. W środowisku zawierającym F⁻ i SCN⁻ adsorpcja Zr, Hf, Nb i Pa na anionicie silnie maleje wraz ze wzrostem stężenia tiocyjanianu, natomiast adsorpcja Ta jest niezależna od stężenia SCN⁻, co wskazuje na powstawanie tylko jednej formy kompleksowej tantalum w roztworze, prawdopodobnie [Ta(SCN)₆]⁻.

Huff¹²⁾ przebadał sorpcję 19 pierwiastków na silnie zasadowym anionicie z roztworów o różnych stężeniach HNO₃ (1–12 M) i HF (0,2–5 M). Wyniki zastosował zarówno do analizy zanieczyszczeń w tantalum, jak i do oznaczania śladów tantalum w matrycach różnych innych metali, m.in. w niobie. Próbkę 0,2–0,6 g Ta po rozтворzeniu w mieszaninie kwasów HF + HNO₃ i odparowaniu podawana była w roztworze 1 M HF + 1 M HNO₃ na kolumnę wypełnioną 6–10 g anionitu Dowex-1x8 BIO-RAD. Tantal bardzo silnie adsorbował się w całym zakresie badanych stężeń kwasów (jednak wzrost ich stężenia wpływał na obniżenie wartości

współczynników podziału), a niob był jedynym pierwiastkiem, który wykazywał wzrost adsorpcji ze wzrostem stężenia HF. Zanieczyszczenia były wymywane z kolumny z zaadsorbowaną matrycą tantalową za pomocą 150 mL mieszaniny 12 M HNO₃ + 5 M HF, co pozwoliło prawie ilościowo odzyskać m.in. niob (*R* ok. 100%) i oznaczyć go w tantalu na poziomie ok. 40 ppm. Podobnie udało się w innych warunkach odzyskać w kolumnie z tym jonitem tantal (*R* = 104%) z matrycy niobowej i oznaczyć go w metalicznym niobie na poziomie 450 ppm.

Metodę oznaczania zanieczyszczeń w próbkach tantalum oraz tlenku tantalum wysokiej czystości po ich rozтворzeniu w mieszaninie HNO₃ + HF oraz wydzieleniu z matrycy metodą wymiany anionowej przedstawili Takahashi Hiroyuki i współpr.¹³⁾ Odzysk badanych pierwiastków mieścił się w granicach 97–100%, a uzyskany limit detekcji Nb wyniósł 130 ppb.

Proces wymiany jonowej wielu pierwiastków w środowisku 1 M HF i 0,1–11 M HCl na anionicie Dowex-1x10 opisano w pracy¹⁴⁾. Stwierdzono, że mieszanina kwasów HCl + HF to układ odpowiedni do rozdzielania pierwiastków z IV i V grupy układu okresowego, m.in. Zr, Hf, Nb i Ta, wykazujących silne tendencje do hydrolizy, polimeryzacji i strącania w roztworach nawet w obecności stężonych kwasów.

Kraus i Moore¹⁵⁾ metale rozтворzone w mieszaninie HCl + HF zatrzymywali na wierzchołku kolumny zawierającej silnie zasadowy anionit Dowex-1 (Cl⁻), a następnie przeprowadzali ich elucję roztworami kilku elektrolitów o różnych stężeniach, przy zastosowaniu dwóch różnych prędkości przepływu: A – 9 M HCl + 0,05 M HF (Zr, Nb i Ta), B – 9 M HCl + 0,18 M HF (Nb) i C – 4 M NH₄Cl + 1 M HF (Ta). Zastosowanie mieszaniny 4 M NH₄Cl + 1 M HF, zwłaszcza jako eluentu zamiast HCl + HF, znacząco obniżyło adsorpcyjne właściwości pierwiastków.

Podobnie, rozdzielanie Nb i Ta udało się uzyskać¹⁶⁾ w roztworach HCl + HF na słabo zasadowych anionitach AN-2F i EDE-10P, stosując 4 M NH₄Cl jako roztwór eluujący. Opracowana metoda nadaje się również do bezpośredniego rozdzielania badanych pierwiastków w roztworze 4 N HCl + 1 N HF w procesie sorpcji na silnie zasadowym anionicie AV-17. Roztwór NH₄Cl wymywa tylko Nb ze słabo zasadowych żywic anionowymiennych AN-2F i EDE-10P oraz wyłącznie małe zawartości Ta z silnie zasadowej żywicy AV-17.

Hibbitts¹⁷⁾ podał metodę rozdzielania Nb i Ta oraz oddzielania od innych pierwiastków. Po wstępnym strąceniowym wydzieleniu Nb i Ta kupferonem z roztworów HCl + H₂SO₄, mineralizacji osadu i przeprowadzeniu obu pierwiastków do roztworu HF + HCl, rozdzielal je w kolumnie zawierającej Dowex-1x8. Nb wymywał mieszaniną HF + NH₄Cl, a Ta mieszaniną NH₄F + NH₄Cl.

Adsorpcja na żywicy anionowymiennej De-Acidite FF (Cl⁻) z roztworów zawierających HF, HCl oraz NH₄F i NH₄Cl¹⁸⁾ pozwoliła oddzielić pierwiastki tworzące w tych warunkach kompleksy anionowe (Ti, Zr, Nb, Ta, Mo i W) od licznej grupy pierwiastków występujących w tych warunkach w formie kationowej (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu). Wymywanie zaadsorbowanych Ti, Zr, W, Nb, Mo, Ta odbywało się w następującej kolejności: (Ti + Zr) – 0,01 M HF + 9 M HCl; W – 3 M HF + 10 M HCl; Nb – 0,2 M HF + 7 M HCl; Mo – 3 M HF + 3 M HCl i Ta – 1 M NH₄F + 4 M NH₄Cl.

Pakholkov i Maksimov¹⁹⁾ przebadali wpływ stężenia HCl i H₂SO₄ oraz NH₄Cl i (NH₄)₂SO₄ na sorpcję obu pierwiastków z roztworów 1 M HF na anionicie AV-17. Próby przeprowadzili z roztworów 0,05 M Nb i Ta w 5 N H₂SO₄ + 1 M HF i 4 N HCl + 1 M HF. Przez kolumnę wypełnioną 6 g anionitu przepuszczali 350 mL roztworu, uzyskując na nim selektywną adsorpcję tantalum. Jako eluent tantalum stosowali 4 M NH₄Cl + 0,05 M HF i 5 M NH₄Cl + 1 M HF. Umożliwiło to spektralne oznaczenie tantalum w niobie na poziomie 0,01–0,001%, a niobu w tantalum na poziomie 0,01%. Metoda jest szczególnie przydatna do oczyszczania niobu z niewielkich ilości tantalum, jednak jej komplikacją jest słaba wymywalność tantalum z kolumny.

Proces wymiany jonowej na anionicie zastosowano również do rozdzielania i oznaczenia składników stopowych (Ni, Cr, Co, Fe, Ti, W, Mo, Nb i Ta) wysokotemperaturowej stali²⁰⁾. Na kondycjonowaną i przemywaną kilkoma porcjami (5 mL 9 M HCl i 100 mL 0,5 M HCl + 2,5-proc. HF) kolumnę wypełnioną silnie zasadowym anionitem (Dowex-1x8) w formie chlorkowej podawano próbkę w rozcieńczonym 2,5-proc. roztworze HF. Elucja 2,5-proc. roztworem HF pozwoliła

na oddzielenie Ni, Mn, Al, Cr i Fe od pozostałych w kolumnie Ti, W, Mo, Nb i Ta. Ti wymywało z kolumny 250 mL 8 M HCl, W wymywało 300 mL roztworu 10-proc. HF + 60-proc. HCl, Mo – 300 mL 20-proc. HF + 25-proc. HCl, Nb – 300 mL 14-proc. NH₄Cl + 4-proc. HF, a Ta wymywało 300 mL roztworu 14-proc. NH₄Cl + 4-proc. NH₄F.

Z przedstawionych danych wynika, że optymalną „strategią” desorpcji anionowych fluorokompleksów z anionitu wydaje się dostarczenie do układu dużych ilości anionów (np. Cl⁻), ale bez wyraźnej zmiany kwasowości roztworu, czyli np. w postaci NH₄Cl. W procesie adsorpcji korzystne jest, aby ładunek fluorokompleksów był możliwie największy (LK 7 lub 8), czemu sprzyja zwiększenie stężenia jonów fluorokowych. Z drugiej strony procesowi desorpcji z jonitu sprzyja wprowadzenie innego anionu, który będzie wypierał anionowe kompleksy niobu(V) i tantalum(V), jednak tylko w taki sposób, aby Nb(V) i Ta(V) pozostawały w roztworze. Nieodpowiednie do tego celu są roztwory NaOH lub NH₃aq., gdyż będą one powodować strącanie się form nierozpuszczalnych kwasów niobowych (tantalowych), pozostających na ziarnach jonitu. Nieodpowiedni będzie również stężony HCl, gdyż dostarczy on wprawdzie duży nadmiar jonów Cl⁻ mogących wypierać aniony kompleksowe, ale będzie zarazem silnie cofał dysocjację HF, przez co zmniejszy stężenie F⁻, a tym samym przyczyni się do rozpadu kompleksów anionowych Nb i Ta i powstania nierozpuszczalnych form tych pierwiastków osadzających się na ziarnach jonitu.

Jonowymienne zachowanie Zr(IV), Nb(V), Ta(V) oraz Pa(V) na anionicie Dowex-1x8 przebadano zarówno w różnych wodnych mieszaninach kwasów HCl + HF, jak i w tych samych mieszaninach zawierających różne rozpuszczalniki organiczne. Wpływ stężenia HCl, HF oraz mieszaniny tych kwasów na równowagi adsorpcyjne tych 4 pierwiastków jest silnie zróżnicowany. Szczegółowa analiza wyników pozwoliła na określenie form występowania tych pierwiastków w poszczególnych warunkach, a także ocenę możliwości ich rozdzielania²¹⁾.

Separację Ti i Ta od Nb osiągnięto na anionicie AV-17 (Cl⁻) z mieszaniny 96-proc. etanolu i 11,5 M HCl (4:6). Roztwór 0,5 g próbki w 25 mL HCl, po ochłodzeniu do 0°C, rozcieńczano 25-krotnie mieszaniną EtOH + HCl i przepuszczano przez kolumnę. Nb(V) adsorbował się na żywicy, a Ti i Ta przechodziły do eluatu. Zatrzymany w kolumnie Nb wymywało 100–50 mL 0,5 M H₂SO₄, 40-proc. EtOH i 0,5 M H₂O₂, z szybkością 15–20 mL/min. W ten sposób udało się oznaczyć ≥0,01–0,001% Nb w chlorkach tantalum i tytanu z błędem względnym ±12%²²⁾.

Rozdzielanie Nb i Ta w środowiskach niefluorkowych

Stosowanie dużych ilości kwasu fluorowodorowego jest niepożądane ze względu na silnie toksyczne opary, konieczność stosowania odpowiedniego wyposażenia odpornego na HF oraz dodatkowy nakład pracy niezbędny do odpędzenia jonów fluorokowych z roztworu poddawanego końcowemu oznaczeniu. Dlatego poszukuje się możliwości jonowymiennego rozdzielania Nb(V) i Ta(V) z innych środowisk niż fluorkowe.

Jedną z takich prób jest praca Strelowa i Bothma²³⁾, którzy przebadali zachowanie 52 pierwiastków w środowisku czystego kwasu siarkowego (0,01–4,0 N H₂SO₄) na silnie zasadowym anionicie AG-1x8 (BIO-RAD) w formie siarczanowej. Współczynniki podziału dla pierwiastków o silnych tendencjach hydrolitycznych, takich jak Ta(V), Nb(V) i W(VI), wyznaczyli w obecności ditlenku diwodoru. Współczynniki podziału pomiędzy 0,05 M roztwór kwasu siarkowego w obecności H₂O₂ a jonit wynosiły $D_{Ta(V)} = 1860$, $D_{Nb(V)} = 120$. Zarówno tantalum, jak i niob wymagają obecności H₂O₂ zabezpieczającego przed hydrolizą. W przypadku tantalum jest to jednak niewystarczające, zwłaszcza przy dużych jego ilościach, i wtedy wymiana jonowa w obecności kwasu szczawowego wydaje się być lepszą alternatywą. Niob można natomiast łatwo wymyć z anionitu roztworem 0,5 M H₂SO₄ + 0,2% H₂O₂ i oddzielić od Mo(VI) i W(VI) oraz małych ilości Ta(V). Metoda ta wydaje się być szczególnie atrakcyjna w przypadku oddzielań małych ilości tantalum od niobu.

Subbotina i współpr.²⁴⁾ separację Nb i Ti oraz usuwanie Nb i Ti z Ta oparli na rozdzielaniu kompleksów anionowych tworzonych przez te pierwiastki w 6–8 M lub 2–3 M HCl na żywicy EDE(Cl⁻) lub KU-2 (H⁺). Uzyskane wyniki wskazują, że w zależności od stężenia HCl (w zakresie 0,4–12 M) tworzą się różne ich kationowe, obojętne lub anionowe formy

kompleksowe. Wykazano również, że tantal i niob, podobnie jak cyrkon i hafn, tworzą w stężonym HCl złożone kompleksy chlorkowe, które mogą być oddzielone na żywicach jonowymiennych typu Dowex-2²⁵⁾.

Jednak najbardziej dogodnym środowiskiem do prowadzenia procesu rozdzielania niobu i tantalu okazało się być środowisko kwasów HCl + H₂C₂O₄, któremu poświęcono wiele uwagi w licznych publikacjach.

Speeche i Hoste²⁶⁾ badali rozdzielanie tych pierwiastków za pomocą wskaźników promieniotwórczych ⁹⁵Nb i ¹⁸²Ta w środowisku H₂C₂O₄ + HCl. Użycie wymiennicza anionowego (Dowex-2) nie dało zadowalających wyników w środowisku czystego kwasu szczawowego, a jedynie w przypadkach, gdy stosowany eluent zawierał kwas szczawowy i kwas chlorowodorowy: 0,5 M H₂C₂O₄ + 1 M HCl (do wydzielenia małych ilości Nb z Ta) oraz 0,01 M H₂C₂O₄ + 2 M HCl (do wydzielenia małych ilości Ta z Nb). Ci sami autorzy²⁷⁾ na podstawie systematycznych badań opracowali dwa elenty dające zadowalające rozdzielanie na kolumnach jonitowych typu Dowex-1 i Dowex-2 w środowiskach chlorkowo-szczawianowych. Pierwszy eluent, którym była mieszanina 0,01 M H₂C₂O₄ + 2 M HCl wymywał tantal, podczas gdy drugi 0,5 M H₂C₂O₄ + 1 M HCl wymywał niob z tantalu. Najlepsze rozdzielanie obu pierwiastków uzyskano w temp. 25°C dla eluenta pierwszego i w 45°C dla eluenta drugiego.

Ilościowe rozdzielanie niobu i tantalu z roztworów ich kompleksów szczawianowych osiągnięto również metodą chromatografii bibułowej (celuloza z żywicą anionitową Dowex-1 i Dowex-2), stosując jako eluent mieszaninę 0,7 M HCl + 2 M C₂H₄O₄ + aceton:woda (1:1). Do wywołania plamek stosowano metodę kolorymetryczną²⁸⁾.

Gillis i współpr.²⁹⁾ oddzielali Nb od Ta za pomocą żywicy jonowymiennej Dowex-2. Po adsorpcji ich mieszaniny w roztworze szczawianowym na małej ilości żywicy, żywicę z próbką przenoszono na szczyt kolumny i prowadzono elucję różnymi mieszaninami HCl + H₂C₂O₄, z których roztwór 1 M HCl + 0,5 M H₂C₂O₄ okazał się najlepszy. Po usunięciu w ten sposób Nb z kolumny, elucję Ta przyspieszano, stosując 6 M HCl. Efektywność procesu separacji wyznaczano metodą wskaźników promieniotwórczych (¹⁸²Ta, ⁹⁵Nb). Ci sami autorzy stosując Dowex-2, wyizolowali w jednym cyklu Nb wolny od Ta (wydajność 95%) z mieszaniny zawierającej równoważne ilości Nb(V) i Ta(V) w roztworze kwasu szczawowego. Odzyskany Ta zawierał ok. 1% Nb³⁰⁾.

Mieszaninę tlenków niobu(V) i tantalu(V) po rozтворzeniu rozdzielono na tym samym anionie (Dowex-2), stosując jako eluent mieszaninę 1 M HCl + 0,5 M H₂C₂O₄³¹⁾.

Strelow i współpr.³²⁾ przebadali zachowanie 36 pierwiastków, w tym niobu i tantalu, w środowisku H₂C₂O₄ + HCl na anionie AG-1×8. Do badań stosowali dwa roztwory kwasu szczawowego o stężeniach 0,05 M i 0,25 M oraz kwas chlorowodorowy o stężeniu w granicach 0,01–4 M. Stwierdzono, że obydwa pierwiastki adsorbują się silnie na żywicy. W obecności ditlenku diwodoru Ta(V) adsorbuje się silniej niż Nb(V) i współczynnik separacji wynosi ok. 10 w 0,05 M H₂C₂O₄ + 2,0 M HCl i ok. 6 w 0,25 M H₂C₂O₄ + 2,0 M HCl. Rozdzielenie wymaga obecności H₂O₂, który zwiększa współczynnik separacji Ta(V) i stabilizuje kompleksy w roztworze. W obecności dużych ilości tantalu nie uzyskuje się jednak dobrych warunków do rozdzielania ze względu na silną tendencję tantalu do hydrolyzy.

Do podobnych wniosków doszli Bandi i współpr.³³⁾, stwierdzając, że na separację niobu i tantalu w środowisku H₂C₂O₄ + HCl na jonicie (Dowex-1×8) korzystnie wpływa obecność innych, dodatkowych czynników kompleksujących, np. H₂O₂. Na żywicę (po przemyciu roztworem 1,5 M HCl + 0,5 M H₂C₂O₄) wprowadzano Nb(V) i Ta(V) w 0,5 M roztworze H₂C₂O₄ i przeprowadzano wymywanie z prędkością 2–3 mL/min. Kolejność elucji była następująca: 1) eluent I: 1,5 M HCl + 0,5 M H₂C₂O₄ + 0,007 M H₂O₂ – a) 200 mL Zr + Ti, b) 550 mL Nb, i 2) eluent II: 3 M HCl + 0,5 M H₂C₂O₄ – 300 mL Ta. Zauważono, że H₂O₂ wykazuje tendencję do przyspieszania wymywania się pierwiastków.

Podsumowanie

Niob i tantal to para pierwiastków o bardzo zbliżonych właściwościach chemicznych i dlatego trudnych do wzajemnego rozdzielania. Związki Nb(V) i Ta(V) wykazują w roztworach wodnych silną tendencję

do hydrolyzy, polimeryzacji i strącania się nawet w obecności stężonych kwasów, a w formie rozpuszczalnej występują jedynie w postaci kompleksów (głównie anionowych). Fakt ten znacząco zawęża liczbę środowisk nadających się do celów separacji i narzuca konieczność starannego doboru stężeń potencjalnych ligandów dla Nb(V) i Ta(V), by maksymalnie zróżnicować właściwości obu pierwiastków.

Do rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) stosuje się niemal wyłącznie aniony, ponieważ trwałą formą ich występowania w roztworze jest forma anionowa. Wymaga to wcześniejszego przeprowadzenia obu pierwiastków w odpowiednie formy kompleksowe. Środowiskiem najbardziej odpowiednim do prowadzenia procesów separacji są układy fluorkowe, zawierające chlorowodorowego dodatek innego kwasu, najczęściej fluorowodorowego (HF + HCl). W tego typu środowiskach procesowi adsorpcji obu pierwiastków na anionitach sprzyja możliwie największy ładunek powstających anionowych fluorkompleksów niobu i tantalu, a więc stosunkowo duże stężenie jonów fluorkowych w układzie, zapobiegające jednocześnie tworzeniu się fluorkompleksów lub innych słabo rozpuszczalnych zhydrolizowanych form niobu i tantalu. Z drugiej zaś strony procesowi desorpcji z jonitu sprzyja dostarczanie do układu dużych ilości innych anionów, jednak bez wyraźnej zmiany kwasowości roztworu, np. w postaci NH₄Cl. W celu zwiększania efektywności wzajemnego rozdzielania obu pierwiastków stosuje się dodatki innych kwasów, np. H₃BO₃, pozwalające na kontrolę proporcji powstających fluorkowych kompleksów metali, lub wprowadza się dodatkowe czynniki kompleksujące, korzystnie wpływające na efekty steryczne¹¹⁾ i modyfikujące ładunek jonów metali w wyniku tworzenia mieszanych kompleksów lub przebiegu konkurencyjnych reakcji kompleksowania.

Możliwości jonowymiennego rozdzielania Nb(V) i Ta(V) dają również układy inne niż toksyczne i uciążliwe układy fluorkowe. Najbardziej obiecujące wyniki separacji obu pierwiastków uzyskuje się w środowiskach kwasu szczawowego z dodatkiem kwasu chlorowodorowego (H₂C₂O₄ + HCl). Proces rozdzielania korzystnie wspomaga obecność H₂O₂, który zwiększa współczynnik separacji Ta(V) i stabilizuje kompleksy w roztworze. Jednak w obecności dużych ilości tantalu warunki rozdzielania znacznie się pogarszają ze względu na jego silną tendencję do hydrolyzy.

Otrzymano: 31-07-2013

LITERATURA

1. A. Foldzinska, *Chemia Anal.* 1971, **16**, nr 4, 821.
2. A.I. Nikolaev, V.G. Maiorov, I.V. Baklanova, *Rus. J. Appl. Chem.* 2002, **75**, nr 11, 1748.
3. M. Turkowska, M. Smolik, *Mat. Konf. Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Lublin 2012 r., 646.
4. J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, *Analiza śladowa. Metody rozdzielania i zagęszczania*, WNT, Warszawa 1973 r.
5. J.P. Faris, *Anal. Chem.* 1960, **32**, nr 4, 520.
6. V.S. Pakholkov i in., *Zh. Prikl. Khim.* 1966, **39**, nr 3, 507.
7. S.M. Chernobrov i in., *Trudy Vsesoyuz-Soveshchaniya*, Moscow 1960, 214.
8. M. Opitz, G. Wünsch, *J. Prakt. Chem.-Chem. Ztg.* 1997, **339**, nr 1, 44.
9. T. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982, **55**, nr 3, 802.
10. T. Adachi i in., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984, **57**, nr 6, 1487.
11. F. Monroy-Guzman D. Trubert, C. LeNaour, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002, **254**, nr 3, 431.
12. E.A. Huff, *Anal. Chem.* 1964, **36**, nr 10, 1921.
13. Takahashi Hiroyuki i in., *Kawasaki Seitetsu Giho* 1989, **21**, nr 2, 119.
14. F. Nelson, R.M. Rush, K.A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 339.
15. K.A. Kraus, G.E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, **73**, 2900.
16. V.S. Pakholkov, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.* 1966, **9**, nr 2, 77.
17. J.O. Hibbits, *Talanta* 1961, **8**, 209.
18. E.J. Dixon, J.B. Headridge, *Analyst* 1964, **85**, nr 1056, 185.
19. V.S. Pakholkov, I.E. Maksimov, *Zh. Prikl. Khim.* 1966, **39**, nr 5, 1179.
20. D.H. Wilkins, *Talanta* 1959, **2**, 355.
21. J.I. Kim, H. Lagally, H.J. Born, *Anal. Chim. Acta* 1973, **64**, nr 1, 29.
22. L.N. Kudritskaya, B.I. Nabiwanets, *Zh. Anal. Khim.* 1968, **23**, nr 11, 1643.
23. F.W.E. Strelow, C.J.C. Bothma, *Anal. Chem.* 1967, **39**, nr 6, 595.
24. E.A. Subbotina i in., *Razdelenie Blizkikh po Svoistvam Redkikh Metal* 1962, 98.
25. E.H. Huffman i in., *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 4714.
26. A. Speeche i in., *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.* 1957, **19**, 190.
27. A. Speeche, J. Hoste, *Talanta* 1959, **2**, 332.
28. C. Dragulescu i in., *Revue Roumaine de Chimie* 1967, **12**, 139.
29. J. Gillis i in., *Mededel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap. Belg., Kl. Wetenschap.* 1953, **15**, nr 13, 3.
30. J. Gillis i in., *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.* 1953, **15**, 63.
31. M. Herrmann, *Industrie Chimique Belge* 1958, **23**, 123.
32. F.W.E. Strelow, C.H.S.N. Weinert, C. Eloff, *Anal. Chem.* 1972, **44**, nr 14, 2352.
33. W.R. Bandi, E.G. Buyok, L.L. Lewis, L.M. Melnick, *Anal. Chem.* 1961, **33**, nr 9, 1275.



Łukasiewicz
Instytut
Nowych Syntez
Chemicznych

Gliwice, 03.04.2023

Magdalena Turkowska

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „*Metody jonowymienne w rozdzielaniu niobu i tantalu*”, Przem. Chem. 2013, 92, 10, 1950 mój udział polegał na przygotowaniu przeglądu literaturowego, redakcji pierwszej wersji manuskryptu oraz pełnieniu roli autora korespondencyjnego.

Magdalena
Turkowska





ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique

Marek Smolik^{a,*}, Magdalena Turkowska^b

^a Silesian University of Technology Department of Chemistry, Inorganic Technology and Fuels, Bolesława Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice, Poland

^b Fertilizers Research Institute, Division of Inorganic Chemistry in Gliwice, Sowinskiego 11, 44-101 Gliwice, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 November 2012

Received in revised form

18 March 2013

Accepted 25 March 2013

Available online 18 April 2013

Keywords:

Niobium

High purity niobium compounds

Tantalum determination

ICP-OES

ABSTRACT

A method of determination of low amounts of tantalum in niobium and niobium compounds without its prior separation by means of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) has been worked out. The method involves dissolution of the analyzed samples of niobium as well as its various compounds (oxides, fluorides, chlorides, niobates(V)) in fluoride environments, precipitation of sparingly soluble niobic(tantallic) acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) \cdot x\text{H}_2\text{O}$), converting them into soluble complex compounds by means of oxalic acid with addition of hydrogen peroxide and finally analyzing directly obtained solutions by ICP-OES. This method permits determination of Ta in niobium at the level of $10^{-3}\%$ with relatively good precision ($\leq 8\%$ RSD) and accuracy (recovery factor: 0.9–1.1). Relative differences in the results obtained by two independent methods (ICP-OES and ICP-MS) do not exceed 14%, and other elements present in niobium compounds (Ti, W, Zr, Hf, V, Mo, Fe, Cr) at the level of $10^{-2}\%$ do not affect determination.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Niobium and tantalum are elements of very similar chemical properties, which occur together in many minerals. Niobium and its alloys, intermetallic compounds and composites are widely used in many areas of modern technology. However, properties of niobium and its compounds strictly depend on their purity (including tantalum presence). The contents of the latter at the level $> 100 \mu\text{g/g}$ is especially undesirable in materials used in nuclear technology. Therefore, reliable and sensitive methods of tantalum determination in niobium and its compounds at low level are necessary to find tantalum contents as well as to evaluate the effectiveness of various methods of separation of tantalum from niobium.

A review of the methods of Ta determination in niobium and its compounds [1] indicates that inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) is used mostly for the routine control of tantalum contents in niobium and its compounds. In this way Ta was determined in niobium metal [2,3], in high purity niobium metal [4–6], in niobium alloys [7–9], in ceramic materials containing niobium and uranium [10], in niobium carbide [11], and in high purity niobium(V) oxide [6]. In general, niobium samples were introduced into solution in fluoride media [2–11] and tantalum was determined directly in obtained solutions [2,5,7,8,10,11] or

after preliminary separation of Ta from niobium matrix by means of ion exchange [3,4,6], extraction [6] or precipitation [9]. The lowest contents of Ta in the analyzed samples were rarely less than $50 \mu\text{g/g}$ ($12 \mu\text{g/g}$ Ta in relation to Nb_2O_5 [6] and $22 \mu\text{g/g}$ in relation to Nb [4]), which occurred only in the case when preliminary separation of tantalum from niobium took place.

Different details of procedures and digestion conditions were used for various types of niobium compounds. However, there was no other universal method dedicated to determination of tantalum in the wide range of niobium materials, such as niobium metal, its oxide, fluoride, chloride as well as niobate(V). The aim of the present work is to establish a uniform procedure enabling determination of low amounts of Ta ($< 50 \mu\text{g/g}$) in niobium as well as in various kinds of its compounds by means of the ICP-OES technique without its prior separation.

2. Experimental

2.1. Reagents

All chemicals used were exclusively of analytical reagent grade (p.a.), obtained from POCH S.A. (Poland), i.e. hydrofluoric acid (40%), nitric acid (65%), hydrochloric acid ULTRANAL (30%), hydrogen peroxide (30%), ammonia solution (25%) and oxalic acid dihydrate.

Calibration standards were prepared from commercially available ICP standard Ta solution (starting reagent 99.99% Ta;

* Corresponding author. Tel.: +48 32 237 2815.

E-mail address: marek.smolik@polsl.pl (M. Smolik).

concentration 1000 $\mu\text{gTa}/\text{mL}$ in 1% HNO_3 and 0.5% HF, ROTH) and niobium(V) oxide Specpure (Alfa Aesar).

Ultrapure water (class I according to ASTM, < 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$) and argon of special purity (99.999%) were used.

2.1.1. Types of niobium samples

Metallic niobium 99.8% (Sigma Aldrich), niobium(V) fluoride 98.0% (Sigma Aldrich), niobium(V) chloride 99.80% (Acros Organics), sodium niobate technical grade, as well as various kinds of niobium(V) oxides of nominal purity: 99.99% (Acros Organics), and > 99.9% (Schuchardt, Germany), > 99.9% (Fluka AG, Switzerland), Specpure (POCH S.A., Poland), were used.

2.2. Apparatus

A simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometer (iCAP MFC 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific) was used in the study employing a high-resolution Echelle optical system and charge injection device (CID) array detector, with an extended spectral range of 166–847 nm and dual (lateral and axial) plasma view.

Appropriate solutions were introduced into the ICP plasma using a HF-resistant sample introduction system including a Teflon nebulizer, a Teflon spray chamber and a quartz torch with a ceramic injector tube (fluoride solutions prepared by standard methods), or a glass system designed for saline solution (5% TDS) nebulization (non-fluoride solutions prepared by Procedures 1 and 2).

The following ICP-OES operating conditions (excitation power and carrier gas flow rate) were used: 1150 W power for fluoride solutions, 1250 W power for solutions containing complexing salts (higher power values resulted in increased background signal) and the aerosol carrier gas flow rate > 0.5 L/min Table 1.

2.2.1. Procedures

1) Dissolution of niobium samples

a) 1 ± 0.0002 g (as Nb_2O_5) of sample (Nb, NbF_5 , Nb_2O_5 , NaNbO_3) was placed in a platinum dish, 10 mL conc. HNO_3 was introduced, followed by adding HF (15–25 mL) in portions (during

heating at 100 °C for about 30 min) until complete dissolution. The obtained solution was transferred into a PE beaker.

b) 2.033 ± 0.0002 g NbCl_5 was placed in a glass beaker and dissolved in 10 mL conc. HCl.

2) Precipitation of $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) \cdot x\text{H}_2\text{O}$

To both solutions obtained in procedures 1(a) and 1(b) aqueous ammonia solution (1+1, v/v) was added up to pH 9. Precipitated $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was filtered and washed with water.

3) Obtaining soluble complexes of Nb(V) (Ta(V))

a) $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 60 mL 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

b) $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 60 mL 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and 40 mL 30% H_2O_2 .

Dissolution of niobium samples precipitation of niobic(tantalum) acid and its conversion into soluble complexes were carried out in 1 day. Evaporation of solutions in order to concentrate them was avoided. Clear solutions were stored before analysis at 4 °C. Stock solutions (1%) were stable for ca. 1 week. In tantalum determination by ICP-OES matrix, solutions of maximum concentration of 0.2% (m/v in relation to Nb_2O_5) were used.

3. Results and discussion

3.1. Effect of niobium matrix in the solution on conditions of tantalum excitation

During determination of tantalum in niobium samples without its prior separation significant effect of niobium-matrix presence on the conditions of tantalum excitation may be expected. This effect has been established (Fig. 1).

As can be seen the increase of concentration of niobium matrix in the excited solution (M) reduces relative tantalum signal intensity ($I_{M+0.2} - I_M$) during excitation, e.g. in a 0.4% Nb_2O_5 solution it is almost twice lower than that in a solution without matrix.

Therefore in further tests Ta emission signals were measured directly with ICP using matrix-matched standards and simultaneous background correction was used to overcome any background shifts.

Table 1
ICP-OES spectrometer parameters used for analysis.

Operating parameter	Parameter value		
Type of niobium matrix	HF	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	
Excitation frequency (MHz)	27.12		
RF forward power (W)	1150	1250	
Plasma view	Axial		
Detector	CID-86 chip		
Spectral range (nm)	166–847		
Spectral resolution	7 pm at 200 nm		
Torch	Duo EMT torch kit—HF	Duo EMT torch kit	
Center tube	Center tube ceramic		
(HF resistant) 2 mm ID	Center tube 1.5 mm ID		
Spray chamber	Duo spray chamber (HF resistant)	Cyclonic spray chamber	
Nebulizer	MiraMist nebulizer (HF resistant)	Seaspray nebulizer	
Argon flow rate			
—Aerosol carrier gas flow (L/min)	0.45	0.40	
Auxiliary gas flow (L/min)	0.50	1.00	
Plasma gas flow (L/min)	12.00	12.00	
—Coolant gas flow(L/min)	14.00	14.00	
Analysis sample pumping rate (mL/min)		1.6	
Sample flush time (s)	30		40
Stabilization time (s)		5	
Integration time of emission lines:			
—Low (166–230 nm) (s)		30	
—High (230–847 nm) (s)		10	

All tantalum subarrays were checked for any necessary background corrections and spectral interferences. Niobium-matrix standard solutions prepared by suitable dilution of tantalum stock solution (1000 $\mu\text{gTa}/\text{mL}$, ROTH) and 1% niobium(V) solution (in relation to Nb_2O_5) were applied.

3.2. Selection of kind of niobium solutions for analysis and corresponding nebulization and exciting systems

Niobium and tantalum occur in soluble form in aqueous solutions of pH 0–14 exclusively as complexes, mainly fluoride, oxalate, tartrate and some others. So it is important to choose the proper kind of niobium complex solution, because it imposes further analytical limitations.

In the case of fluoride solutions the use of glass and quartz components in ICP-OES apparatus (spray chamber, nebulization system) should be avoided, but known procedure of binding HF excess by means of boric acid used in standard sample microwave digestion cannot be applied because it results in degradation of niobium and tantalum fluoride complexes. On the other hand, the use of ICP-OES components made of HF-resistant materials (e.g. Teflon, ceramic) is generally connected with worsening exciting conditions of generally very weakly excitable tantalum.

In the case of non-fluoride solutions, relatively high concentrations of complexing agents are necessary, which may substantially affect both the conditions of tantalum excitation and the operation of the apparatus itself.

Fig. 2 presents comparison of analytical signal profiles (Cts/s) obtained for tantalum in the concentration range of 0–1 $\mu\text{gTa}/\text{mL}$ in aqueous solutions with no matrix (A), in niobium(V) solutions in the form of fluoride complexes (B) and oxalate complexes (C). It can be clearly seen that tantalum analytical signal for oxalate

solutions introduced into plasma by means of a standard quartz sample introduction system is comparable to that of aqueous solutions containing no matrix. However, analytical signal of tantalum in fluoride complex solutions nebulized into plasma by means of an HF-resistant Teflon sample introduction system is several times weaker (B).

Unfortunately, during the analysis of numerous series of samples prepared in the form of oxalate complexes, an unfavorable intensity drift of the tantalum analytical line was observed as the effect of salt deposition on the ICP torch center tube and plasma quenching. Therefore, H_2O_2 was added in controlled amounts, which oxidized CO formed during oxalate decomposition and improved the solubility of niobium(V) and tantalum (V) species through the formation of their *peroxo*-complexes. Fig. 3 presents signal intensity changes of the tantalum analytical line ($\lambda_{\text{Ta}}=240\text{ nm}$) obtained during repeated excitation of standard niobium solutions (0.2% in relation to Nb_2O_5) containing 1 $\mu\text{gTa}/\text{mL}$ prepared with and without H_2O_2 addition. As can be seen, tantalum analytical signal is stable only in the case of solutions containing H_2O_2 .

For the established optimal procedure of niobium samples preparation (Procedures 1a, 1b, 2, 3b), the sensitivity of its several analytical lines was checked by determining the slope (b) of the regression line and its significance using Student- t test. The calculated value of $t_{b(a,f)}$ being no less than the Student- t distribution critical value for $\alpha=0.05$ level of significance and $f=n-2$

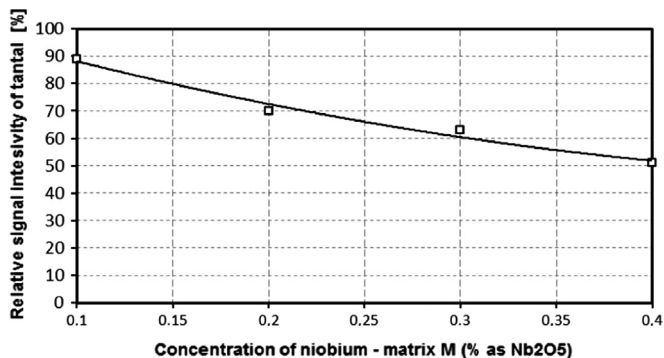


Fig. 1. The effect of niobium matrix concentration (M , % as Nb_2O_5) on relative tantalum signal intensity ($I_{M+0.2}-I_M$) at $\lambda=240.0\text{ nm}$. $I_{M+0.2}$ —signal intensity for matrix of a given concentration and the addition of 0.2 $\mu\text{gTa}/\text{mL}$. I_M —signal intensity for matrix of the same concentration without addition of Ta.

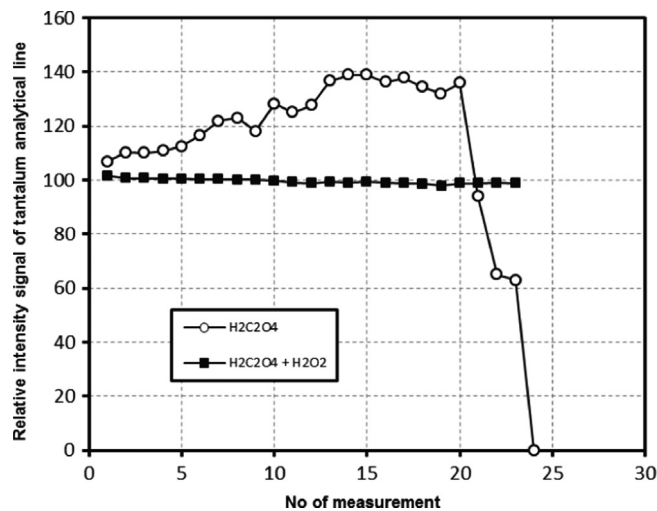


Fig. 3. Variations of relative* (in relation to a solution containing 1 $\mu\text{gTa}/\text{mL}$ with no niobium matrix) signal of tantalum analytical line during repeated excitation of standard niobium solutions containing 1 $\mu\text{gTa}/\text{mL}$ prepared with and without addition of H_2O_2 .

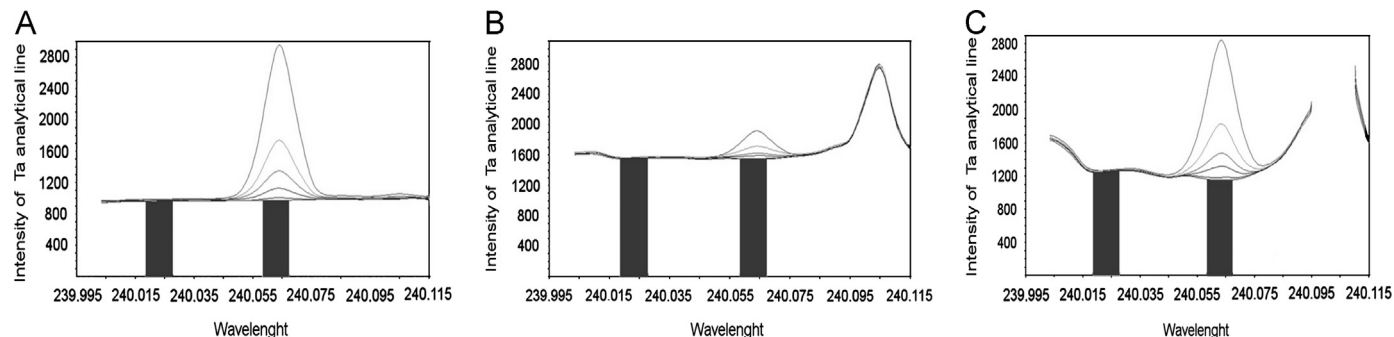


Fig. 2. Profiles of blank and standards for analytical line $\lambda_{\text{Ta}} 240.0\text{ nm}$. A—standards containing no matrix, B—standards with matrix (fluoride complexes of Nb(V)), and C—standards with matrix (oxalate complexes of Nb(V)).

Table 2
Sensitivity and detection limits of selected tantalum emission lines.

Tantalum emission line [nm]	Spectral niobium interferences	Matrix concentration [% as Nb ₂ O ₅] [nm]	Statistical parameters of linear regression: $y = a + bx$				s_y [Cts/s]	IDL [$\mu\text{gTa}/\text{mL}$]	MDL in relation to Nb ₂ O ₅ [$\mu\text{gTa}/\text{mL}$]	
			v_m [%]	r^2	b [(Cts/s/ $\mu\text{g}/\text{mL}$)Ta]	t_b				a [$\mu\text{gTa}/\text{g}$]
226.230	226.152 226.213 226.322	0.2	8.5	0.9940	1582	$t_b > t_{crit.}$	4	52	0.1	50
263.558	263.251 263.471 263.798	0.2	0.8	0.9999	1263	$t_b > t_{crit.}$	0.1	4.1	0.01	5
240.063	239.849 240.534	0.2	1.1	0.9999	1178	$t_b > t_{crit.}$	-0.06	5.2	0.02	10
228.916	228.635 228.887 229.568	0.2	2.6	0.9994	976	$t_b > t_{crit.}$	-0.3	9.8	0.03	20
268.517	268.247 268.371 268.639	0.2	3.8	0.9980	819	$t_b > t_{crit.}$	0.7	12	0.05	30
233.198	232.622 233.228 233.481	0.2	2.2	0.9996	632	$t_b > t_{crit.}$	-0.2	5.3	0.03	20

v_m —the calibration coefficient of variation (precision of calibration); r^2 —square of correlation coefficient of the regression line;

b —slope of the regression line; t_b —statistics of Student's t -distribution of b ; a —intercept, s_y —residual standard deviation, IDL—instrumental detection limit, and MDL—method detection limit

Table 3
Accuracy and precision of selected best sensitive tantalum emission lines.

Matrix concentration [% as Nb ₂ O ₅]	Ta added [$\mu\text{g}/\text{g}$] in relation to Nb ₂ O ₅	Ta determined in relation to Nb ₂ O ₅ [$\mu\text{g}/\text{g}$]	
		Ta 240.063 nm	Ta 263.558 nm
0.2	5	5.3 \pm 0.5 $n=6$	7.5 \pm 2.6 $n=6$
	RSD, %	9.5	33.2
	Recovery, R%	106	151
	F-test	$F_{eksp} = 24.7 > F_{crit}(95\%, 5, 5) = 7.15$	
0.2	10	9.2 \pm 0.7 $n=6$	9.1 \pm 1.9 $n=6$
	RSD, %	7.5	19.8
	Recovery R%	92.4	90.6
	F-test	$F_{eksp} = 6.61 < F_{crit}(95\%, 5, 5) = 7.15$	
0.2	15	14.5 \pm 0.6 $n=6$	14.7 \pm 1.7 $n=6$
	RSD, %	4.3	10.9
	Recovery R%	96.9	98.0
	F-test	$F_{eksp} = 6.72 < F_{crit}(95\%, 5, 5) = 7.15$	

degrees of freedom, means that the $t_{b(\alpha, f)}$ is significant and the method is sensitive.

The highest sensitivity and good precision of calibration¹ ($< 3\%$) may be observed for two emission lines: 263.558 nm and 240.063 nm. Taking into account relatively low instrumental detection limits IDL obtained for both of them (the ratio of the triple residual standard deviation² of the calibration curve to the slope value), they seem to be relatively the most useful for

¹ The calibration coefficient of variation (precision of calibration) is equal to the ratio of the residual standard deviation of the calibration curve^[2] to the product of slope value and average standards concentration.

² The residual standard deviation (the standard error of fit) is equal to the square root of the sum of the squared differences divided by the degrees of freedom.

Table 4
Testing of the recovery of tantalum for Nb₂O₅ samples.

Matrix concentration [% as Nb ₂ O ₅]	Ta added in relation to Nb ₂ O ₅ [$\mu\text{g}/\text{g}$]	Ta determined [$\mu\text{g}/\text{g}$] in relation to Nb ₂ O ₅
		Ta 240.0 nm
0.2	50	53.8 \pm 4.6 $n=6$
	RSD, %	8.1
	Recovery % (Dixon-Dean test-Q)	108 $Q_{exp} = 0.070 < Q_{crit}(95\%, 6) = 0.625$
0.2	250	232 \pm 6 $n=6$
	RSD, %	2.6
	Recovery % (Dixon-Dean test-Q)	93.1 $Q_{exp} = 0.610 < Q_{crit}(95\%, 6) = 0.625$
0.2	500	477 \pm 7 $n=6$
	RSD, %	1.4
	Recovery % (Dixon-Dean test-Q)	95.3 $Q_{exp} = 0.610 < Q_{crit}(95\%, 6) = 0.625$

determination of tantalum traces in niobium samples. Under optimum conditions they should enable tantalum determination at the level of $\leq 1 \times 10^{-3}\%$ (in relation to Nb₂O₅), without the need to separate these elements. The results are presented in Table 2.

The accuracy and precision of tantalum determinations for the best sensitive emission lines presented in Table 2: 240.063 nm and 263.558 nm were verified by testing the recovery of the tantalum analyte using spiked high purity niobium(V) oxide (Alfa Aesar). Tantalum in an amount close to MDL was added to the niobium sample after its dissolution. As it can be seen, tantalum recovery and precision results were satisfactory only for 240.063 nm emission line, ranging from 0.9–1.1 recovery factor and $\leq 10\%$ RSD, respectively (Table 3). This line was selected as the optimal for further studies.

The accuracy of the developed analytical method comprising preliminary solubilization of niobium samples (Procedures 1a, 1b), precipitation of niobic acid (Procedure 2) and dissolution in a mixture of oxalic acid and hydrogen peroxide (Procedure 3b) was

Table 5
Results of tantalum determination in NbCl₅ by means of the elaborated procedure.

Determination no.	Determined Ta content [%] in relation to NbCl ₅
1	0.0022
2	0.0025
3	0.0028
4	0.0024
5	0.0022
Mean content [%]	0.0024 ± 0.0003
Reference content [%]	0.0025
Comparison of the reference and the mean values (<i>t</i> -Student test)	$t_{\text{exp}} = 0.718 < t_{\text{crit}}(95\%, 4) = 2.776$

Table 6
Testing of tantalum recovery for other kind of niobium samples.

Tested sample	Recovery of Ta (%) Ta 240.0 nm	
	Added Ta [μg/g in relation to Nb ₂ O ₅]	Recovery of Ta [%]
Nb ₂ O ₅ > 99.9%, Schuchardt	100	99.0
Nb, 99.8%, Sigma Aldrich	100	95.4
NbCl ₅ , 98.9%, Acros Organics	100	95.1
NbF ₅ , 98%, Sigma Aldrich	100	102.4
NaNbO ₃ , technical gr.	100	94.5
Mean recovery of Ta (%)	97.3 ± 4.2, RSD=3.4%	

Table 7
List of the results of tantalum determination in available niobium preparations, obtained by ICP-MS and ICP-OES.

Niobium preparation	ICP-MS ¹⁸¹ Ta	ICP-OES Ta 240.0 nm	Relative error [%]
	Tantalum contents [μg/g]		
Nb ₂ O ₅ , Schuchardt, > 99.9%	10.5	11.5	10
Nb, Sigma Aldrich, 99.8%	140	160	14
Nb ₂ O ₅ , Fluka > 99.9%	590	670	14
NaNbO ₃ , technical gr.	655	722	10
Nb ₂ O ₅ , POCH, specpure	2160	2090	3

Table 8
Effect of some elements on tantalum determination by means of ICP-OES and ICP-MS

Added interfering elements (Ti, W, Zr, Hf, Mo, V, Fe, Cr) in relation to Nb ₂ O ₅ [μg/g]	Added Ta in relation to Nb ₂ O ₅ [μg/g]	ICP-MS ¹⁸¹ Ta	ICP-OES Ta 240.0 nm
		Recovery of Ta (%)	
100	100	93.8	94.5

verified by testing the recovery of the tantalum analyte (at several constant levels in the working range of tantalum content) using spiked (tantalum was added to the niobium sample before its dissolution) niobic samples of various purities, obtained from various manufacturers, as well as by comparing the results obtained with those produced by another independent method (ICP-MS).

The precision of this method was measured by relative standard deviation (% RSD) obtained through repeated analysis of the same samples.

The accuracy of tantalum determination by ICP-OES was proved at addition level 50, 250 and 500 μg/g Ta in relation to Nb₂O₅, using Acros Organic niobium(V) oxide (99.99%) for niobium matrix (0.2 % in relation to Nb₂O₅). The results are given in Table 4.

As can be seen, tantalum recovery in each case is satisfactory, ranging from 0.9 to 1.1. Similarly, the repeatability of the developed method, determined on the basis of deviations of measurement results obtained by the same analyst, for the same sample within a short time period, proved to be of acceptable precision under repeatability conditions (RSD≤8%).

The procedure developed was also verified during the determination of tantalum in niobium(V) chloride (Acros Organics, 99.8%), where tantalum content was guaranteed (but not certified) to be 0.0025%. The mean value of analytical results for the tantalum emission line did not differ significantly (Student's *t*-test) from the guaranteed value (Table 5).

Recovery of tantalum at constant level of 100 μg/g (in relation to Nb₂O₅) for other niobic samples of lower purity is presented in Table 6.

As can be seen, the values of tantalum recovery are close to 100%, which proves that tantalum undergoes the same chemical transformations as niobium and is not lost during dissolution of niobium samples, precipitation of Nb₂O₅ · xH₂O, and conversion thereof into soluble complexes by means of an H₂C₂O₄+H₂O₂ mixture.

Finally, the developed method of tantalum determination was verified by another independent method—inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), which was considered a reference method. Niobium samples and tantalum standards were prepared according to Procedures 1a, 1b, 2, 3b, in the form of a 0.2% matrix solution (in relation to Nb₂O₅) in two series: spiked and unspiked with a known amount of tantalum (100 μg/g Ta in relation to Nb₂O₅). The determination was first carried out by means of ICP-OES, and then, upon 1000-fold dilution, by means of ICP-MS. The results of tantalum determination in various kinds of commercially available niobium samples are presented in Table 7. Relative differences between the results obtained by both independent methods for various materials do not exceed 14%.

3.3. Effect of accompanying elements on tantalum determination

Resistance of the developed method to the effect of some of the most often occurring elements in niobium preparations was evaluated during simultaneous determination of tantalum by means of two independent methods (ICP-OES and ICP-MS) in model mixtures of known content of these elements (100 μg/g of Ti, W, Zr, Hf, Mo, V, Fe—in relation to Nb₂O₅) and constant, comparable content of tantalum Ta (100 μg/g in relation to Nb₂O₅). The results are presented in Table 8. For both methods the mean values of tantalum recovery in these model solutions fit in the acceptable range of 0.9–1.1, which indicates the lack of potential coincidence with the elements under consideration.

4. Conclusions

A uniform analytical procedure of tantalum determination in various kinds of niobium preparations such as metallic niobium, niobium(V) oxide, niobium(V) chloride, niobium(V) fluoride and sodium niobate(V) without its prior separation has been proposed. It involves dissolution of the sample according to standard methods (in a mixture of HNO₃ and HF, or conc. HCl), precipitation of sparingly soluble niobic(tantallic) acids (Nb₂O₅(Ta₂O₅)·xH₂O) from the obtained solution (by NH₃ aq. at pH 9) and converting the sample into soluble complexes (by means of an H₂C₂O₄+H₂O₂ mixture). The application of oxalate niobium complexes solutions and quartz components in ICP-OES apparatus gives better tantalum excitation and higher sensitivity of the method, necessary to determine low amounts of Ta. The obtained identical sample and standard solutions are directly analyzed by ICP-OES. The method permits determination of tantalum in niobium and its compounds at the level of 10⁻³%, with relatively good precision (≤8% RSD) and accuracy (recovery of tantalum: 0.9–1.1). Relative differences in the results by the two independent methods (ICP-OES and ICP-MS) do

not exceed 14%, and the presence (at comparable concentrations) of other elements occurring in niobium preparations (Ti, W, Zr, Hf, Mo, V, Fe, Cr) does not affect the determination (tantalum recovery at level 94% confirmed by the two methods mentioned).

References

- [1] M. Smolik, M. Turkowska, Proceedings of the fourth Polish Conference: Science and Industry—Spectroscopic Methods in Practice, New Challenges and Opportunities, ISBN: 978-83-227-3050-8, UMCS Lublin, 2010, pp. 439–450.
- [2] Y. Sakuta, et al., Hokkaidoritsu Kogyo Shikenjo Hokoku 289 (1990) 13–20.
- [3] A. Takano, et al., Hokkaidoritsu Kogyo Shikenjo Hokoku 290 (1991) 27–36.
- [4] A. Takano, et al., Hokkaidoritsu Kogyo Shikenjo Hokoku 291 (1992) 1–12.
- [5] Lie-qi Hou, et al., Huaxue Fence 44 (5) (2008) 425–426.
- [6] Tsuyoshi Imakita, Noriko Fudagawa, Masaaki Kubota, Analyst 115 (9) (1990) 1185–1189.
- [7] Gao Hongbo, et al. *Yejin Fenxi* 27(4) (2007) 42–45.
- [8] B.B. de Lima, R.A. Cont., C.A. Nunes, Talanta 59 (1) (2003) 89–93.
- [9] Hanwen Guo, et al., Huaxue Fence 27 (3) (1991) 163–164.
- [10] Lie-qi Hou, Shu-an Wang, Jie Li, Ju-sheng. Lu, Fenxi Shiyanshi 25 (11) (2006) 79–82.
- [11] Fumiaki Yokota, et al., Bunseki Kagaku 49 (10) (2000) 765–770.



Łukasiewicz

Instytut
Nowych Syntez
Chemicznych

Gliwice, 03.04.2023

Magdalena Turkowska

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „*Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique*”, Talanta 115 (2013) 184-189 mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań, opracowaniu metodologii badań, wykonaniu doświadczeń, opracowaniu oraz interpretacji wyników, redakcji pierwszej wersji manuskryptu i współredakcji odpowiedzi dla recenzentów.

Magdalena
Turkowska



CrossMark
click for updatesCite this: *Anal. Methods*, 2016, 8, 5304

Pre-concentration of Ta(v) by solvent extraction before determination of trace amounts of Ta in Nb and Nb compounds

Magdalena Turkowska^{*a} and Marek Smolik^b

The paper presents the results of a study on the efficiency of the separation of Ta(v) and Nb(v) from fluoride solutions by solvent extraction with methyl isobutyl ketone with a view to applying the extraction process to the purification of Nb from Ta and for the pre-concentration of Ta prior to its determination in Nb and its compounds over a wide range of initial concentrations. With strict control of the hydrofluoric acid concentration and the re-extraction of Ta into an aqueous phase using an ammonium oxalate solution, the mean recovery factors \bar{R} [%] for Ta were 94–108% in the initial weight ratio $m_{\text{Nb}} : m_{\text{Ta}} = (\rho_{\text{Nb/Ta}})$ range 10–1 000 000 with only a small scatter about the mean value (RSD \leq 6%), with the exception of $(\rho_{\text{Nb/Ta}}) = 1 000 000$. The effect of the composition of the re-extraction solution on the excitation conditions of Ta in ICP-OES (ICP-MS) plasma was negligible and small amounts of Nb and other contaminants co-extracted with Ta did not affect its determination.

Received 26th April 2016
Accepted 29th May 2016

DOI: 10.1039/c6ay01231k

www.rsc.org/methods

1. Introduction

Nb and Ta have very similar chemical properties and occur together in many minerals^{1,2} as a result of their almost identical atomic and ionic radii. These two elements and their alloys, intermetallic compounds and composites have excellent properties and therefore numerous applications. However, these applications require materials with an appropriate level of purity; in particular, the Nb used in nuclear power engineering must have a low Ta content because Ta has a high thermal neutron absorption cross-section. This requires the careful separation of the contaminants found in Nb minerals. The separation of Ta from Nb is the most difficult to achieve and needs to be monitored by suitable analytical methods.

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) is widely used for the determination of Ta in Nb and its compounds.^{3–9} Although it is not as sensitive as the less available and more expensive ICP-MS method, it can be used to determine Ta in difficult to excite Nb materials at levels of 10^{-2} to $10^{-3}\%$ Ta.¹⁰ One of the reasons for not taking full advantage of the ability of these methods to determine low concentrations of Ta is the lack of availability of pure reference materials (Nb compounds containing $<5 \times 10^{-4}\%$ Ta). Hence the determination of low Ta concentrations should be preceded by the separation of Ta from the Nb matrix.

It is very important to determine the efficiency of the separating system at the lowest possible levels of Ta in Nb (*i.e.* for increasing ratios of $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ – initial weight ratio of Nb to Ta). Such data are usually unavailable, although they provide a very valuable criterion for assessing the suitability of a method to obtain Nb preparations with a low Ta content that could be used in a wide variety of applications and as standard matrices in the direct determination of Ta in Nb (without prior separation). The method that is most often used to separate Ta is liquid–liquid extraction, particularly from fluoride solutions, using esters,¹¹ long-chain amines,¹⁵ phosphoric acid esters¹⁶ or ketones,^{12–14} including methyl isobutyl ketone (MIBK).^{17–19} However, the extractive separation of these elements requires the maintenance of Nb(v) and Ta(v) compounds in aqueous solutions of moderate acidity; in practice, this is only possible in the presence of HF, which forms stable complexes with these elements.

Good separation of these elements from each other was attained when the solutions subjected to extraction contained sufficient amounts of fluoride ions to form a readily soluble and not easily hydrolysable oxytetrafluoronioic acid $\text{H}[\text{NbOF}_4]$ complex with a slight excess of HF (0.6 M).¹⁶ Under these conditions, readily extractable hexafluorotantalate acid $\text{H}[\text{TaF}_6]$ and scarcely extractable Nb complexes of unidentified composition $\text{H}[\text{NbO}_x\text{F}_y]$ were formed. This subtle difference in the behaviour of the respective fluoride complexes of Nb and Ta allows them to be separated by extraction.^{20–23}

Previous studies of the extractive separation of Ta(v) from Nb(v) have been carried out in samples where the concentrations of Nb and Ta were comparable¹⁸ or where there was only a slight excess of one of the elements relative to the other.¹⁹ The

^aInstitute of New Chemical Synthesis, Chemistry Division "ICHN" in Gliwice, Sowinskiego 11, 44-100 Gliwice, Poland. E-mail: magdalena.turkowska@ichn.gliwice.pl

^bSilesian University of Technology, Chemical Faculty, Department of Inorganic and Analytical Chemistry and Electrochemistry, Bolesława Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice, Poland

aim of this work was to optimize the conditions of the extractive separation of Ta(v) from Nb(v) using MIBK within a wide range of initial weight ratios of Nb to Ta ($10 < m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 < 1\ 000\ 000$).

2. Experimental

2.1. Reagents

The following reagents and solutions were used: Ta ICP standard traceable to SRM from NIST (Ta in 1% HNO₃/0.5% HF, 1000 mg l⁻¹ Ta, ROTH); Nb ICP standard traceable to SRM from NIST (Nb in 2% HNO₃/0.5% HF, 1000 mg l⁻¹ Nb, ROTH); fluoride standard solution (1000 mg l⁻¹ F⁻, Merck), MIBK (99%, Merck); methyl orange (Avantor, Gliwice, Poland) aqueous solution 0.1%; hydrofluoric acid 40%, ultrapure, $d = 1.13\ \text{g ml}^{-1}$, (Merck); sulphuric acid 95%, ultrapure, $d = 1.84\ \text{g ml}^{-1}$ (Sigma Aldrich); nitric acid 65%, ultrapure, $d = 1.40\ \text{g ml}^{-1}$ (VWR International); dihydrogen dioxide (H₂O₂) 30% analytical grade, $d = 1.11\ \text{g ml}^{-1}$ (VWR International); oxalic acid dihydrate (H₂C₂O₄·2H₂O) solid (analytical grade, Avantor, Gliwice, Poland); diammonium oxalate monohydrate ((NH₄)₂·C₂O₄·H₂O), solid (analytical grade, Avantor, Gliwice, Poland); buffer solution (TISAB II, Merck); argon, special purity for spectroscopy 99.999% (grade 5.0, Technogas, Gliwice, Poland); and ultrapure water (ASTM Class 1, <18 MΩ cm⁻¹).

2.2. Test materials

The test materials on which the experiments were conducted comprised various Nb(v) compounds and metallic Nb with various levels of purity: Nb(v) oxide (Nb₂O₅, Specpure, Johnson-Matthey); Ta(v) oxide (Ta₂O₅, Specpure, Johnson-Matthey); Nb(v) oxide (Nb₂O₅, 99.99%, Acros Organics); Nb(v) oxide (Nb₂O₅, >99.9% pure, <0.03% Ta, Schuchardt, Germany); Nb(v) oxide (Nb₂O₅, 99.9% pure, Fluka, Switzerland); Nb(v) oxide (Nb₂O₅, special purity, POCH, Gliwice, Poland); metallic Nb (99.80%, Sigma Aldrich); and sodium niobate(V) (NaNbO₃, technical grade, POCH).

2.3. Equipment

The Nb-Ta samples were digested in a modular microwave sample preparation system that enabled fast sample decomposition under high pressure using microwaves in the power range 0–1400 W (Multiwave 3000, Anton Paar).

The Ta content was determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (iCAP 6300 Duo, Thermo) with an Echelle optical system, a solid-state high-resolution CID detector array with an extended spectral range of 166–847 nm, and with a dual-viewing system and low detection limits (ppb level) for most of the elements of interest. The conditions for the determination of Ta by ICP-OES (using the 233.1, 240.0 and 263.5 nm analytical lines) were: RF power, 1.35 kW; plasma flow-rate, 12 L min⁻¹; auxiliary flow-rate, 0.50 L min⁻¹; nebulizer flow-rate, 0.40 L min⁻¹; coolant gas flow-rate, 14.00 L min⁻¹; and pump speed rate 70 rpm.

An inductively coupled plasma mass spectrometer (810 ES, Varian) was used to determine Ta at a level of 10⁻⁴% and to compare the results with those obtained using ICP-OES. The

conditions for the determination of Ta by ICP-MS (using the ¹⁸¹Ta isotope) were: RF power, 1.4 kW; plasma flow-rate, 17 L min⁻¹; auxiliary flow-rate, 1.7 L min⁻¹; nebulizer flow-rate, 1.00 L min⁻¹; pump rate 4 rpm; sheath gas flow-rate, 0.2 L min⁻¹; and sampling depth, 6.5 mm. An ion meter (720A, Thermo Electron Orion) was used to determine fluoride ions.

2.4. Analytical procedures

2.4.1. Digestion of Nb-Ta samples. The Nb and Ta samples were digested before extraction with MIBK using different methods depending on the initial $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ weight ratios: (a) those with $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ weight ratios equal to 1, 10 and 100 were prepared by the high-pressure microwave digestion of Nb pentoxide and Ta pentoxide (Johnson-Matthey, specpure) mixtures using a concentrated mineral acid composition of HF + HNO₃ (7 : 4 v/v) at an output of 1400 W; (b) those with $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ weight ratios equal to 1000, 10 000, and 100,000 were prepared under identical conditions from Nb pentoxide (Johnson-Matthey, specpure) with an appropriate amount of added Ta standard solution; and (c) in the case of the highest ratios of 100 000 and 1 000 000, the Nb matrix was pre-purified from Ta after digestion and prior to the addition of a Ta standard solution. The details of these procedures are given in Tables 1 and 2.

2.4.2. Procedure for extraction with MIBK and re-extraction with (NH₄)₂C₂O₄. After the digestion of Nb pentoxide or its mixtures with Ta pentoxide, the solutions obtained were evaporated to leave a slightly wettable residue to remove free F⁻. When necessary, an appropriate amount of HF was added to retain Nb and Ta in solution. Therefore different amounts of F⁻ were present in the obtained solutions, which were then subjected to extraction depending on the initial $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ weight ratio.

The residue in the evaporating dish was diluted with water to give a volume of 20 ml and then transferred to PE separating funnels and extracted with MIBK at room temperature. An organic/aqueous (O/A) phase volume ratio of 1 was maintained during the 5 min shaking time. After separating the different phases, the organic phase containing Ta was re-extracted with a 4% m/v solution of (NH₄)₂C₂O₄ (O/A phase volume ratio of 1, 3 min shaking time). Ta was determined in the re-extracted phase after separation and dilution with 30% H₂O₂ and 4% (NH₄)₂C₂O₄ solutions using ICP-OES (or ICP-MS when smaller amounts of Ta were extracted); a blank sample (Nb with no Ta added) was included. As a result of interference from traces amounts of ketone in solution (the solubility of MIBK in water is *ca.* 4%), the samples were diluted five-fold with 0.05 M sulphuric acid immediately before analysis.

3. Results and discussion

The Ta extracted from the aqueous solutions into the MIBK phase could not be determined directly using ICP-OES; this was only possible after transfer into an aqueous phase, which was achieved *via* the evaporation and digestion of the organic phase or after re-extraction into an aqueous phase.

Table 1 Preparation of model Nb/Ta mixtures with increasing $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ weight ratios

Sample no.	Nb ₂ O ₅ (mg)	Ta ₂ O (mg)	Ta (ml)	Amount of Ta in solution to be extracted (µg)	Amount of Nb in solution to be extracted (µg)	Ratio [Nb : Ta]
1	214.6	183.2	—	150.000	150.000	1 : 1
2	214.6	18.3	—	15.000	150.000	10 : 1
3	214.6	1.8	—	1.500	150.000	100 : 1
4	214.6	—	1.5 (solution 100 µg ml ⁻¹ Ta)	150	150.000	1000 : 1
5	214.6	—	1.5 (solution 10 µg ml ⁻¹ Ta)	15	150.000	10 000 : 1
6	214.6	—	1.5 (solution 1 µg ml ⁻¹ Ta)	1.5	150.000	100 000 : 1
7	214.6	—	1.5 (solution 0.1 µg ml ⁻¹ Ta)	0.15	150.000	1 000 000 : 1
8	214.6	—	—	—	150.000	—

Table 2 Microwave programme used for digesting model samples (Multiwave 3000, Anton Paar)

Power (W)	Power increase time (min)	Power hold time (min)	Cooling time (min)
1400	15	60	1
0	—	15	3

Retaining Nb(v) and Ta(v) in a soluble form in an aqueous solution of moderate acidity was possible only when they were present in the form of fluoride, oxalate, tartrate or sulfate complexes (the presence of H₂O₂, which forms complex compounds with Nb(v) and Ta(v), also contributes to increasing their solubility). However, all these complexes stabilize the concentration of Ta in solution (necessary to avoid errors in determination) to different degrees. All these factors, which are potential sources of error, were studied and optimized.

3.1. Establishing the type of aqueous solution (matrix) required to maintain a stable Ta concentration

Tests were performed using the same amount of Ta(v) (6 µg) in the form of oxalate complexes with the addition of dihydrogen dioxide. The mixture was evaporated to dryness and digested in an open system in platinum vessels using the following four procedures: (1) digestion with 0.5 ml of HF, 0.5 ml of HNO₃ and 1 ml of H₂SO₄, followed by evaporation to evolve white fumes of SO₃ and the formation of a slightly wettable residue; (2) twofold digestion (a) with 5 ml of HF, 1 ml of HNO₃ and evaporation to dryness and (b) with 0.5 ml of HF, 0.5 ml of HNO₃ and 1 ml of H₂SO₄, followed by evaporation to evolve white fumes of SO₃ and the formation of slightly wettable residue; (3) dissolution of the dry residue in 10 ml of H₂C₂O₄ and 5 ml of H₂O₂; and (4) digestion with 5 ml of HF, 1 ml of HNO₃, followed by evaporation to dryness and dissolution of the dry residue in 10 ml of H₂C₂O₄ and 5 ml of H₂O₂.

Ta was determined in the solutions obtained in procedures 1–4 by ICP-OES, using appropriate calibration solutions containing Ta in the form of sulfate complexes (procedures 1 and 2) or oxalate complexes with H₂O₂ added (procedures 3 and 4). The recovery of Ta for all tested solutions using three different emission lines was similar, with no statistically significant difference in terms of the precision (Snedecor *F* test) or accuracy (Student's *t* test).

3.2. Effect of evaporation and digestion of the MIBK phase on the determination of Ta(v)

During evaporation of the organic phase, the volatility of TaF₅ may cause a loss of Ta and the digestion of the residue favours the formation of Ta carbonization products that are sparingly soluble, slightly volatile and difficult to excite.

To determine the effect of these factors and the effect of the inorganic acids used in the digestion of the MIBK residue on the conditions of excitation of Ta in ICP-OES plasma, pure Nb (Ta-free) was extracted with MIBK in accordance with the standard extraction procedure in a blind test. After extraction, the organic phase was transferred into platinum vessels and evaporated in a water bath at *ca.* 95 °C to remove any ketone. The dry residue was digested in a mixture of concentrated HNO₃ + HF + H₂SO₄ (10 : 5 : 1 v/v) with a few added drops of dihydrogen dioxide. This mixture was then evaporated to dryness and 0.5 ml of HF, 0.5 ml of HNO₃ and 1 ml of H₂SO₄ were added to the digested matter, together with a measured amount of Ta standard solution. The mixture was evaporated until the evolution of white fumes of SO₃ and, after cooling, transferred with water to 25 ml measuring flasks. The Ta content in the obtained solution was determined by ICP-OES; Table 3 gives the results for the determination for five different amounts of added Ta.

These tests confirmed the significant effect of the incompletely decomposed organic phase (MIBK) on the excitation conditions and on the determination of Ta in the solutions after extraction. The smallest amounts of Ta added (≤1000 µg) could not be determined. The recoveries of higher amounts of added Ta from 2000 to 10 000 µg increased from 36 to 80% with a decrease in the amount of scatter. However, because the recovery of Ta was, in general, too low and varied depending on the amount of Ta added, this evaporation and digestion method cannot give reliable results for the determination of Ta.

Table 3 Effect of the digested matrix of the organic phase on the determination of Ta

Amount of Ta added (µg)	Amount of Ta found (µg) (<i>n</i> = 6)	Amount of Ta found (%) (<i>n</i> = 6)	RSD (%)
500	—	—	—
1000	—	—	—
2000	720 ± 240	36 ± 12	31
4000	2480 ± 400	62 ± 10	16
10 000	8300 ± 1100	83 ± 11	13

3.3. Investigation of the re-extraction of Ta(v) from MIBK

As the method of transferring Ta into the aqueous phase by evaporation and digestion did not yield reliable results for its determination by ICP-OES, we investigated other methods, including the re-extraction of Ta back into the aqueous phase prior to its determination. The search for an optimum re-extraction medium was carried out under the following conditions: O/A phase volume ratio, 1; initial ratio $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$, 1000 : 1; shaking time, 3 min; and room temperature. The effects of re-extraction were determined by ICP-OES.

Four different solvents were used for re-extraction: 2 M sulphuric acid solution; 2.5% ammonia solution; 4% oxalic acid solution; and 4% ammonium oxalate solution. The highest recovery was obtained using the ammonium oxalate solution and this was therefore used as the optimum re-extraction medium in further investigations (Table 4).

These results were confirmed by the separation of Ta from samples of metallic Nb containing 158 ppm Ta using the procedure described in Section 2.4.2 and single-step extraction with MIBK followed by re-extraction several times with ammonium oxalate solution. A single-step re-extraction method ensured the complete separation of Ta from Nb (Table 5).

3.4. Effect of concentration of free HF on recovery of Ta(v) during extraction and re-extraction

Previously published data²³ indicated that the amount of free fluoride ions (the difference between the total concentration of F^- ions in the system and the concentration of F^- ions bound in Nb and Ta fluoride complexes) may be decisive in the efficient separation of Ta from Nb.

The effect of the free HF concentration was determined as follows. The initial Nb(v) and Ta(v) solutions obtained after high-pressure microwave digestion (weight ratio $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ 1000 : 1)

were evaporated to dryness and, after the addition of different amounts of HF (0–3 ml) to the residue, were extracted with MIBK and then re-extracted with a 4% solution of ammonium oxalate using the standard procedure (Section 2.4.2.). The amount of Ta in the re-extracts was determined by ICP-OES. The results in Table 6 indicate that the amount of free HF acid had a decisive effect on the efficiency of separation of the two elements from each other. A Ta recovery close to 100% was only achievable in solutions where the concentration of free F^- was close to zero.

3.4.1. Monitoring concentration of free F^- ions in Nb(v) and Ta(v) solutions subjected to extraction. As the concentration of free F^- ions in Nb and Ta solutions subjected to extraction with MIBK and re-extraction with ammonium oxalate has such a strong effect on the recovery of Ta, it must be closely monitored. F^- ions were monitored using potentiometry with an ion-selective membrane electrode sensitive to F^- ions.

The solutions obtained after the microwave digestion of Nb–Ta samples were evaporated to give a slightly wettable residue to remove excess fluorides. The residue was then diluted with water to give a volume of ca. 20 ml. A buffer solution (TISAB II) was then added to a specified volume of diluted sample in the proportion 1 : 1 v/v and the F^- ion concentration was determined using an ion meter and an analytical curve.

The selectivity of the method with regard to the possibility of determining free fluoride ions in a system subjected to extraction was then verified. In the first experiment, fluoride ions were determined in the Nb(v) and Ta(v) solution ($m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ 10 000 : 1) obtained by high-pressure microwave digestion using the standard procedure (HF + HNO_3 7 : 4 v/v) (1). Fluoride ions were then determined in the same solution after the precipitation of Nb in the form of niobic acid using NH_3 (aq.) (pH 9) (2). In another experiment, the Nb solution obtained after digestion was evaporated to give a slightly wettable residue to remove excess fluoride ions not bound in Nb–Ta complexes and the residue was diluted with water to a specified volume. Free fluoride ions (3) and fluoride were then determined after the precipitation of niobic acid with ammonia (4) (Table 7).

The data showed that the applied method was accurate: of the 3000 mg of F^- introduced prior to digestion, 2999 mg were determined in the solution (after digestion, without evaporation to a slightly wettable residue and the release of F^- ions bound to Nb in the complex by the precipitation of $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). The applied method was also selective: the presence of fluoride–Nb complexes did not affect the determination of F^- (of the 3000 mg F^- added, after subtracting the 123 mg of F^- theoretically bound in a complex with Nb, *i.e.* 2877 mg of free F^- ions, 2878 mg were determined in solution). The evaporation of the solution to a slightly wettable residue allowed the removal of virtually all the free F^- ions (>99%), which is a necessary condition for the effective separation of Ta from Nb.

3.5. Effect of interfering species on recovery of Ta(v)

The presence of typical Nb contaminants, such as Cr, Fe, Hf, Mo, Ti, V, W and Zr in the proportion $m_{\text{C}} : m_{\text{Ta}} = 1$, which is significantly higher than usually occurs in Nb and its

Table 4 Yield of Ta re-extraction from the MIBK phase with various extraction media

Re-extracting medium	Ta recovery (%) ($n = 3$)	RSD (%)
2 M H_2SO_4	3.9 ± 0.9	9.3
2.5% NH_3 (aq.), ($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) dissolved in 2 M H_2SO_4	50 ± 19	15
4% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	92 ± 3	1.3
4% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	97 ± 4	1.7

Table 5 Determination of Ta in a sample of metallic Nb (Sigma Aldrich, 99.8%) containing 158 ppm Ta after extraction with MIBK and four-fold re-extraction with 4% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

No. of re-extraction steps	Ta relative to Nb (ppm)
1	160 ± 8
2	<5
3	<5
4	<5

Table 6 Effect of the amount of free HF acid on re-extraction of Ta

$m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$	Concentration (M) of HF acid in solution extracted with MIBK	Mean recovery of Ta in aqueous phase after extraction with MIBK and re-extraction, (%) ($n = 3$)
1000 : 1	3.4	42 ± 7
1000 : 1	2.3	53 ± 4
1000 : 1	1.1	58 ± 4
1000 : 1	~0	94 ± 5

Table 7 Verification of the selectivity of F⁻ determination

Amount of F ⁻ determined in solution after Nb digestion (mg)				
Taken to digest Nb	Without evaporation to a slightly wettable residue (1)	Without evaporation to a slightly wettable residue and after precipitating Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O (2)	After evaporation to a slightly wettable residue (3)	After evaporation to a slightly wettable residue and after precipitation of Nb ₂ O ₅ ·xH ₂ O (4)
3000	2878	2999	0.54	122 (123 ^a)

^a theoretical (relative to the weighed amount of Nb taken) amount of F⁻ bound in the [NbOF₄]⁻ complex (mg).

compounds, did not significantly affect the determination of Ta by ICP-OES (Table 8).

4. Tantalum(v) recoveries at various $m_{\text{Ta}}^0 : m_{\text{Nb}}^0$ ratios using the established method of extraction with MIBK and re-extraction with (NH₄)₂C₂O₄ solution

The efficiency of Ta separation had been proved at various $m_{\text{Ta}}^0 : m_{\text{Nb}}^0$ ratios using the established optimum conditions for the preparation of Ta samples after extraction with MIBK and re-extraction with (NH₄)₂C₂O₄ solution before determination by ICP-OES. For lower ratios (Table 1, samples 1–5), where the

Table 8 Effect of interfering species on recovery of Ta in (NH₄)₂C₂O₄ + H₂O₂ mass ratio [Ta : Interfer.] = [1 : 1] ($n = 3$)

Ratio [Ta : Nb]	Ta recovery (%)	Recovery of interferent (%)							
		Cr	Fe	HF	Mo	Ti	V	T	Zr
1 : 1000	100 ± 6	6.1	66	6.2	30	5.2	4.2	12	11

Table 9 Results of Ta separation from Nb by extraction with MIBK and re-extraction from the organic MIBK phase to (NH₄)₂C₂O₄ solution for various initial $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ weight ratios

Ratio Nb : Ta	Nb added (μg)	Ta added (μg)	Ta recovery (%) $\bar{x} \pm \frac{t_{(95\%,4)}s}{\sqrt{n}}$	RSD (%) ($n = 5$)
1 : 1	150 000	150 000	70 ± 4	4.6
10 : 1	150 000	15 000	98 ± 2	1.6
100 : 1	150 000	1500	97 ± 2	1.6
1000 : 1	150 000	150	98 ± 4	3.3
10 000 : 1	150 000	15	103 ± 5	3.9

added amounts of Ta were significantly greater than those present in the blank samples (in both of which Ta was easy to determine), the recovery was calculated taking into account both results (Table 9).

The concentration of Ta in the pre-purified (blank) Nb solution (Table 2, sample 8) was proved for the highest $m_{\text{Ta}}^0 : m_{\text{Nb}}^0$ ratios (Table 1, samples 6 and 7). The LOD was calculated on the basis of the \bar{x} and s values (Table 10).

The results in Table 10 indicate that the amount of Ta in the pre-purified (blank) Nb solution was more than four times lower than the LOD and therefore could not be determined. It was less than 0.023 μg Ta (0.153 ppm relative to Nb). If the Ta content in the pre-purified (blank) Nb solution (m_{Ta}^0) was $0 < m_{\text{Ta}}^0 < 0.023$ μg, then it would be possible to calculate the recovery of Ta during its separation from Nb by extraction with MIBK and re-extraction from the organic MIBK phase to the (NH₄)₂C₂O₄ solution for the highest $m_{\text{Ta}}^0 : m_{\text{Nb}}^0$ ratios (Table 11).

The Ta in the blank Nb solution and in the extraction of 0.15 μg added Ta (Nb : Ta weight ratio = 1 000 000) was determined using ICP-MS, which is much more sensitive than ICP-OES. The separation procedure required extreme care, particularly with regard to the cleanliness of the measuring vessels, which were washed with a 4% solution of ammonium oxalate with added

Table 10 Results of Ta extraction from the pre-purified (blank) Nb solution by extraction with MIBK and re-extraction from the organic MIBK phase to $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution

Nb added (μg)	Ta added (μg)	Ta found \bar{x} (μg)	s (μg)	RSD (%) $\frac{s \times 100}{\bar{x}}$	n	$t_{(2; 95\%)}$	LOD = $\bar{x} + t_{(2; 95\%)}s$ (μg)	$\frac{\text{LOD}}{\bar{x}}$
150 000	0	0.0054	0.0041	75	3	4.303	0.023	4.24

Table 11 Tantalum(v) recoveries at the highest $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ ratios (A, 100 000; B, 1 000 000) when using the established method of extraction with MIBK and re-extraction with $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution ($n = 5$ for each $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ ratio), Nb added = 150 000 μg

$\frac{m_{\text{Nb}}^0}{m_{\text{Ta}}^0}$	Ta added (μg)	Ta present in blank (μg)		(ΣTa) before extraction (μg)		Ta found \bar{x} (μg)	s (μg)	RSD (%)	$\frac{t_{(95\%;4)}s}{\sqrt{n}}$ (μg)	Mean Ta recovery \bar{R} [%] (μg)		Ta recovery R [%]	
		Min	MAX	Min	MAX					Min ^a	MAX ^b	Min ^c	MAX ^d
A	1.50	0	0.023	1.50	1.52	1.45	0.085	5.9	0.105	95	97	88	104
B	0.150	0	0.023	0.150	0.173	0.162	0.041	25	0.0508	94	108	64	142

$${}^a \bar{R}_{\text{min}} = \frac{\bar{x} \times 100}{(\Sigma \text{Ta})_{\text{MAX}}} [\%], {}^b \bar{R}_{\text{MAX}} = \frac{\bar{x} \times 100}{(\Sigma \text{Ta})_{\text{min}}} [\%], {}^c R_{\text{min}} = \frac{\left(\bar{x} - \frac{t_{(95\%;4)}s}{\sqrt{n}}\right) 100}{(\Sigma \text{Ta})_{\text{MAX}}} [\%], {}^d R_{\text{MAX}} = \frac{\left(\bar{x} + \frac{t_{(95\%;4)}s}{\sqrt{n}}\right) 100}{(\Sigma \text{Ta})_{\text{min}}} [\%].$$

H_2O_2 before use, the reduction of the content of free fluoride ions in the solutions subjected to extraction to $<20 \text{ mg l}^{-1}$ and to the manner of acquiring the analytical curves (stability on the day of measurement, adapting the composition of standards to that of the samples).

5. Verification of the accuracy of the method using a certified reference material

The accuracy of the procedure for the extractive separation of Ta from Nb was determined using a certified reference material

(CRM) – a commercial solution (from Inorganic Ventures) containing a specified amount of Ta in a Nb matrix (100 ppm Ta relative to Nb and trace amounts of $\text{HF} + \text{HNO}_3$). A specified volume of the CRM solution was evaporated to give a slightly wettable residue, which was then dissolved in concentrated acid ($\text{HF} + \text{HNO}_3$ 7 : 4 v/v), evaporated to remove any free HF, extracted and then re-extracted according to the developed procedure (Section 2.4.2). The mean Ta concentration determined in the re-extracts by ICP-OES did not differ from the certified value in a statistically significant manner in terms of accuracy (Table 12).

Table 12 Determination of Ta in a Nb CRM solution containing 100 ppm Ta relative to Nb ($n = 3$)

Certified value: ppm Ta relative to Nb	Determined value: ppm Ta relative to Nb
100 \pm 0.7	99.9 \pm 1.6
Student's t test: comparison between mean value and actual value	$t_{\text{exp}} = 0.168 < t_{\text{crit}}(95\%, 2) = 4.303$

Table 13 Comparison of the determination of Ta in Nb preparations using a direct method and after initial separation from the matrix by extraction with MIBK and re-extraction with $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Niobium compounds tested	Ta content (ppm)		Relative error (%)	LLE method	
	Direct method	LLE method		Ta recovery (%)	Nb recovery (%)
Nb_2O_5 , Schuchardt, >99.9%	12	13	8.3	108	0.3
Nb, Sigma Aldrich, 99.8%	160	160	—	100	0.4
Nb_2O_5 , Fluka, 99.9%	670	700	4.5	104	0.5
NaNbO_3 , POCH, technical grade	720	700	−2.8	97	0.2
Nb_2O_5 , POCH, technical grade	2100	1990	−5.2	95	0.3

6. Comparison of determination of Ta(v) in various Nb preparations

The determination of Ta after separation from the Nb matrix by extraction with MIBK and re-extraction with ammonium oxalate was compared with the results obtained by the direct determination of Ta in the presence of Nb by hydrolysing various Nb compounds to niobic acid followed by complexation of the latter in an oxalic acid medium containing a specified amount of dihydrogen dioxide.¹⁰ The relative difference in the determination of Ta in commercial Nb preparations using these two independent methods did not exceed 14%, indicating a high agreement between these two methods (Table 13).

7. Summary

We established that the solvent extraction of solutions of Ta and Nb fluoride complexes with MIBK is an effective separation method over a wide range of initial weight ratios ($10 < m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 \leq 1\ 000\ 000$) provided that there is close monitoring of the HF acid concentration in the system, which is the key factor influencing this process.

The re-extraction of Ta into the aqueous phase (after separation from Nb by solvent extraction with MIBK) using a 4% ammonium oxalate solution gives reliable results for the determination of Ta in Nb and its compounds. This cannot be achieved by direct determination in the organic phase or after evaporation of the ketone and digestion of the residue. The composition of the re-extraction matrix, small amounts of Nb and of other contaminants co-extracted with Ta, and different inorganic acids do not affect the determination of Ta in an Nb matrix using ICP-OES (or ICP-MS).

These studies suggest the possibility of obtaining Nb preparations containing <1 ppm Ta (relative to Nb), which could be used as very pure matrices for standards or CRMs used in the determination of Ta in Nb and its compounds at significantly lower levels than is currently possible. The efficiency of the solvent extraction of Ta levels of 1–100 ppm means that this procedure can be used for the pre-concentration of Ta before determination in Nb and Nb compounds at levels of 10^{-4} to $10^{-3}\%$ (relative to Nb) using ICP-MS, which cannot be achieved using currently available methods. However, this procedure requires the use of extreme care, particularly with regard to the cleanliness of laboratory vessels (washing using ammonium oxalate with H_2O_2 solution), reducing the content of free fluorides in the solutions subjected to extraction and to the manner

of acquiring matrix-matched analytical curves (stability on the day of measurement).

References

- 1 F. Fairbrother: *The Chemistry of niobium and tantalum, Topics in Inorganic and General Chemistry. Monograph 10*, Elsevier Publishing Company, 1967.
- 2 A. I. Busiew, W. G. Tipcowa, W. M. Iwanov and przekł. H. Najberg, *Chemia Analityczna Pierwiastków Rzadkich*, WNT, Warszawa, 1982.
- 3 L.-Q. Hou, *et al.*, *Huaxue Fence*, 2008, **44**(5), 425–426.
- 4 H. Gao, *et al.*, *Yejin Fenxi*, 2007, **27**(4), 42–45.
- 5 L.-Q. Hou, *et al.*, *Fenxi Shiyanshi*, 2006, **25**(11), 79–82.
- 6 B. de Lima, R. A. Cont and C. A. Nunes, *Talanta*, 2003, **59**(1), 89–93.
- 7 F. Yokota, *et al.*, *Hisashi Bunseki Kagaku*, 2000, **49**(10), 765–770.
- 8 H. Guo, G. Zhang, *et al.*, *Huaxue Fence*, 1991, **27**(3), 163–164.
- 9 T. Imakita, N. Fudagawa, *et al.*, *Analyst*, 1990, **115**(9), 1185–1189.
- 10 M. Smolik and M. Turkowska, *Talanta*, 2013, **115**, 184–189.
- 11 R. Vanossi, *Annales Assoc. Quim.*, Argentina, vol. 42, 1954, p. 59.
- 12 O. M. El-Hussaini, *et al.*, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2001, **22**(4–6), 633–650.
- 13 P. C. Stevenson and H. G. Hicks, *Anal. Chem.*, 1953, **25**(10), 1517–1519.
- 14 Y. G. Goroshenko, *et al.*, *Khim. Tekhnol. Redkomet. Syr'ya*, 1966, **60**–2.
- 15 J. Y. Ellenburg, *et al.*, *Anal. Chem.*, 1954, **26**(6), 1045–1047.
- 16 A. K. De and A. K. Sen, *Talanta*, 1966, **13**(6), 853–856.
- 17 O. Grossmann, *Z. Anal. Chem.*, 1969, **245**, 135–136.
- 18 J. R. Werning, K. B. Higbie, *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 1954, **46**(4), 644–652.
- 19 G. R. Waterbury, C. E. Bricker, *et al.*, *Anal. Chem.*, 1957, **29**(10), 1474–1479.
- 20 Z. Zhu and C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy*, 2011, **107**(1–2), 1–12.
- 21 A. I. Nikolaev, *et al.*, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2002, **75**(11), 1748–1752.
- 22 V. G. Maiorov and A. I. Nikolaev, *Hydrometallurgy*, 1996, **41**, 71–78.
- 23 A. Agulyansky, *The Chemistry of Tantalum and Niobium Compounds*, Elsevier, 2004.



Łukasiewicz
Instytut
Nowych Syntez
Chemicznych

Gliwice, 03.04.2023

Magdalena Turkowska

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „*Pre-concentration of Ta(V) by solvent extraction before determination of trace amounts of Ta in Nb and Nb compounds*”, Analytical Methods 8 (2016) 5304-5310 mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań, opracowaniu metodologii badań, wykonaniu doświadczeń, opracowaniu oraz interpretacji wyników, redakcji pierwszej wersji manuskryptu i pełnieniu roli autora korespondencyjnego.

Magdalena
Turkowska



Methods for extractive separation of tantalum and niobium

Przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielania tantalu od niobu

DOI: 10.15199/62.2017.6.40

A review with 121 refs.

Dokonano przeglądu metod ekstrakcji rozpuszczalnikowej niobu(V) i tantalu(V) oraz oceniono ich efektywność w rozdzielaniu tych pierwiastków z różnych mieszanin i preparatów niobowo-tantalowych.

Niob, jak również jego stopy, związki międzymetaliczne oraz kompozyty, charakteryzuje się znakomitymi właściwościami fizycznymi oraz chemicznymi (wysoka temperatura topnienia, duża odporność chemiczna, wysoka przewodność cieplna i elektryczna) i są wykorzystywane w wielu dziedzinach, m.in. do wytwarzania kondensatorów, nadprzewodzących cewek magnetycznych stosowanych w akceleratorach cząstek, reaktorach termojądrowych, jak również do produkcji węglików spiekanych, cermetali, materiałów na narzędzia do obróbki, materiałów na implanty. Parlament Europejski w swoim opracowaniu na temat dostępu do surowców mineralnych na terenie Unii, aż 14 spośród nich, w tym surowce mineralne niobu i tantalu, określił mianem „kluczowe”¹⁾.

W wykorzystywanych surowcach niob występuje zawsze z tantalem oraz kilkoma innymi pierwiastkami (m.in. Ti, W, Zr, Hf, Mo, Y). Obecność tych pierwiastków wpływa na właściwości mechaniczne metalicznego niobu, a w przypadku specjalistycznych nierdzewnych stali niobowych stosowanych jako tworzywa konstrukcyjne reaktorów jądrowych, obecność tantalu charakteryzującego się ponad dwudziestokrotnie większym od niobu przekrojem czynnym na wychwytywanie neutronów termicznych (¹⁸¹Ta:21.3 barn) może być przyczyną tworzenia

się niekorzystnych długożyciowych izotopów radioaktywnych. Z tego względu konieczne jest obniżenie zawartości Ta oraz innych domieszek w materiałach niobowych do zawartości poniżej 100 ppm (tzw. czystość reaktorowa). Największy problem stanowi jednak oddzielenie niobu od tantalu, gdyż oba pierwiastki należące do V grupy mają (wskutek kontrakcji lantanowcowej) niemal identyczne promienie atomowe oraz jonowe i dlatego na ogół zachowują się podobnie²⁾. W niektórych przypadkach wykazują jednak subtelne różnice właściwości, które można wykorzystać do ich rozdzielania różnymi metodami.

Ze względu na wysoką selektywność oraz dobre właściwości recyklingowe ekstrakcja rozpuszczalnikowa w układzie ciecz-ciecz LLE (*liquid liquid extraction*) stanowi jedną z bardziej efektywnych technik rozdzielania niobu(V) i tantalu(V), prowadzącą do otrzymywania produktów wysokiej czystości. Efektywność rozdzielania określa ilościowo współczynnik rozdzielania $\alpha_{Ta/Nb}$, zależny od współczynników ekstrakcji D_{Ta} i D_{Nb} oraz stopnia ekstrakcji E_{Ta} i E_{Nb} , %, określony wzorem (1):

$$\alpha_{Ta/Nb} = \frac{D_{Ta}}{D_{Nb}} = \frac{E_{Ta}}{E_{Nb}} \cdot \frac{(100 - E_{Nb})}{(100 - E_{Ta})} \quad (1)$$

Efektywność ekstrakcji zależy od wielu parametrów układu ekstrakcyjnego, w tym od składu roztworu wodnego i zachodzących w nim reakcji, stosowanych ekstrahentów i rozpuszczalników organicznych, czasu ekstrakcji, a także początkowego stosunku stężeń niobu do tantalu. Inną jej miarą jest krotność obniżenia początkowej zawartości tantalu w niobie po ekstrakcji.

Równie ważną w ocenie metody ekstrakcyjnej (zwłaszcza w zastosowaniach technologicznych do produkcji czystych materiałów niobowych lub tantalowych) jest również jej wydajność oraz skala, w której proces został zrealizowany.



Mgr inż. Magdalena TURKOWSKA w roku 1999 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest kierownikiem Laboratorium Analitycznego w Oddziale Chemii Nieorganicznej „IChN” Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Gliwicach. Specjalność – chemia analityczna, analiza instrumentalna.

* Autor do korespondencji:

Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 231-30-51 wew. 247, fax: (32) 231-75-23, e-mail: magdalena.turkowska@ichn.gliwice.pl

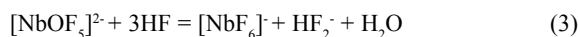


Dr hab. inż. Marek SMOLIK, prof. nadzw., w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest profesorem w Katedrze Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Specjalność – chemia nieorganiczna.

Równowagi w wodnych roztworach fluorkowych niobu(V) i tantal(V)

W ekstrakcyjnym oddzieleniu tantal(V) od niobu(V) konieczne jest uzyskanie ich trwałych roztworów wodnych. Cechą charakterystyczną obu pierwiastków jest to, że roztwory wodne ich prostych związków o stężeniach, które miałyby znaczenie technologiczne praktycznie nie istnieją w zakresie pH 0–14. W trwałych roztworach o umiarkowanych wartościach pH, Ta(V) i Nb(V) występują jedynie w formie kompleksów, z których zdecydowanie najtrwalsze są kompleksy fluorkowe. Stąd ekstrakcyjne oddzielenie tantal(V) od niobu(V) prowadzono głównie z roztworów fluorkowych, niekiedy w obecności innych kwasów nieorganicznych (HCl, H₂SO₄, HNO₃).

Rozpatrując równowagi zachodzące w wodnych roztworach fluorkowych niobu(V) i tantal(V), stwierdzono³⁾, że oba pierwiastki tworzą kompleksy fluorkowe. Niob tworzy kompleksy [NbOF_n]³⁻ⁿ (n = 2–6) oraz [NbF_n]⁵⁻ⁿ (n = 7–9), z których najbardziej stabilne to [NbOF₅]²⁻ oraz [NbF₆]⁻. Tantal tworzy kompleksy [TaF_n]⁵⁻ⁿ (n = 3–7), z których najbardziej stabilne to [TaF₇]²⁻ i [TaF₆]⁻. Jon [NbOF₅]²⁻ dominuje przy niższych stężeniach HF, a gdy [HF] > 35%, jon ten przechodzi w formę [NbF₆]⁻. W przypadku Ta(V) niskie stężenia HF prowadzą do dominacji formy [TaF₇]²⁻, a wyższe sprzyjają powstawaniu formy [TaF₆]⁻. Równowaga między formami kompleksowymi niobu(V) i tantal(V) zależy ponadto od kwasowości roztworu. Z jej wzrostem przesuwają się w kierunku jonów o mniejszym ładunku: [TaF₆]⁻ i [NbF₆]⁻, które są łatwiej ekstrahowane do fazy organicznej ekstrahenta, co opisują równania (2) i (3):



W optymalnych warunkach niezbyt wysokiej kwasowości Ta(V) występuje w dobrze ekstrahowalnej postaci H₂[TaF₇], podczas gdy Nb(V) tworzy kompleks H₂NbOF₅, o większym powinowactwie do wody i przez to praktycznie nie ulegający ekstrakcji. Te subtelne różnice w równowagach tworzenia i właściwościach fluorkowych kompleksów obu pierwiastków dają możliwość ich selektywnego rozdzielania za pomocą metod ekstrakcyjnych³⁾.

Przegląd ekstrahentów stosowanych w oddzieleniu tantal(V) od niobu(V)

W dostępnej literaturze opisano kilkadziesiąt różnych metod ekstrakcyjnych efektywnych w rozdzielaniu niobu(V) i tantal(V)^{3, 4)}. Jako ekstrahenty stosowano różne związki, m.in. ketony, roztwory długołańcuchowych amin i estry kwasu fosforowego (TBP).

W większości przypadków ekstrakcji poddawano roztwory zawierające obok siebie porównywalne ilości Nb(V) i Ta(V) lub stosunkowo niewielki nadmiar jednego pierwiastka względem drugiego. Niestety, brakuje danych dotyczących efektywności tych metod dla wydzielenia z niobu coraz to mniejszych zawartości tantal(V). W pracy⁵⁾ autorów niniejszego przeglądu przeprowadzono unikatowe badania nad wpływem początkowej zawartości tantal(V) w niobie (w zakresie 10⁻⁴–10⁻¹⁰%) na efektywność jego wydzielenia jedną ze stosowanych metod ekstrakcyjnych.

Poniżej dokonano przeglądu podstawowych grup ekstrahentów stosowanych w rozdzielaniu niobu(V) i tantal(V) metodami ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

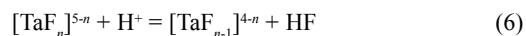
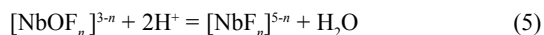
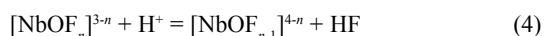
Ketony

Rola ketonów jako ligandów została dość dobrze poznana. Z tego względu związki te są do dziś wykorzystywane do celów efektywnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej różnych jonów metali. Z dużej liczby możliwych do wyboru ketonów do ekstrakcji tantal(V) od niobu(V) bardzo często stosowany był keton metyloizobutyloowy (MIBK, heksan, 4-metylo-2-pentanon), który oprócz niewielkiej rozpuszczalności w wodzie (1,91 g/100 mL w temp. 20°C) posiada wiele zalet, takich jak

niska temperatura wrzenia (118°C), korzystna podczas usuwania fazy organicznej (po oddzieleniu od fazy wodnej) w wyniku jej odparowywania; dostępność w handlu w odpowiedniej czystości oraz wysoka stabilność podczas samego procesu ekstrakcji.

Przeprowadzone badania ekstrakcji z użyciem MIBK⁶⁾ wykazały, że przy różnym stosunku niobu do tantal(V) osiągnąć można bardzo dobre rozdzielanie obu pierwiastków, gdy fazy wodne zawierały odpowiednią ilość jonów fluorkowych niezbędnych do utworzenia łatwo rozpuszczalnego, ale wykazującego małą skłonność do hydrolizy kwasu tetrafluorooksoniobowego H[NbOF₄], oraz pewien niewielki nadmiar HF (0,6 mol/L). Tworzył się wtedy dobrze ekstrahowalny kwas heksafluorotantalowy H[TaF₆] oraz słabo ekstrahujący się kompleks niobu(V) o bliżej niezdefiniowanym składzie H_(2x-y+5)[NbO_xF_y]. W optymalnych warunkach tantal(V) przechodził do fazy organicznej, podczas gdy niob(V) niemal ilościowo pozostawał w fazie wodnej. Niewielkie ilości niobu(V) z fazy organicznej usuwano, przemycając ją 0,5 M roztworem HF, co powodowało nieznaczne straty tantal(V).

Najbardziej efektywna separacja obu pierwiastków zachodziła wtedy, gdy stężenie wolnego kwasu fluorowodorowego (będące różnicą między całkowitym stężeniem HF w układzie a stężeniem F⁻ we wszystkich kompleksach fluorkowych niobu(V) i tantal(V) w tym układzie) było bliskie zeru⁷⁾. Z tego względu, przed przystąpieniem do ekstrakcyjnego rozdzielania tych pierwiastków należało zminimalizować stężenie HF (którego wartość w układzie była z reguły wysoka, po procesach wstępnego rozkładu koncentratów niobowo-tantalowych), co uzyskiwano poprzez rozcieńczenie roztworu, odparowanie (w celu usunięcia wolnego HF) lub wprowadzenie do niego związków innych pierwiastków (krzem, tytan, glin, metale ziem rzadkich⁸⁾) wiążących jony fluorkowe w trwałe kompleksy. Wzrost wydajności oddzielenia niobu(V) od tantal(V) przy znacznych stężeniach wolnego HF można było uzyskać również poprzez zastosowanie dodatku innego kwasu mineralnego (H₂SO₄, HNO₃, HCl), przyczyniającego się do obniżenia stopnia dysocjacji HF (który jest kwasem średniej mocy), a przez to do spadku stężenia ligandów fluorkowych. Powodowało to przekształcanie zarówno oksyfluorokompleksów niobowych, jak i fluorokompleksów tantalowych w formy o niższej liczbie koordynacji jonów F⁻, wg równań (4)–(6)⁹⁾:



W układzie (HF + H₂SO₄) ekstrakcja tantal(V) z użyciem MIBK zachodziła wydajniej przy niskich stężeniach H₂SO₄, podczas gdy niob(V) ekstrahował się wyłącznie przy wysokich jego stężeniach. Wydajność ekstrakcji Nb(V) i Ta(V) z roztworów 3 M HF wynosiła 99% w obecności powyżej 4 M H₂SO₄, ale przy obniżeniu stężenia kwasu siarkowego(VI) do 2 M, tantal(V) ekstrahował się równie wydajnie (99%), a niob(V) nie ekstrahował się wcale. Tę różnicę wykorzystano do rozdzielania obu pierwiastków¹⁰⁾.

Ekstrahując 0,025–3,00 mg Ta(V) z roztworów 6 M kwasu siarkowego(VI) i 0,4 M kwasu fluorowodorowego za pomocą MIBK, uzyskano 100,2-proc. odzysk¹¹⁾, co ustalono, oznaczając jego zawartość spektrofotometrycznie z użyciem hydrochinonu w stężonym kwasie siarkowym. W warunkach optymalnej kwasowości na wydajność ekstrakcji MIBK nie wpływało stężenie Ta(V), temperatura (w przedziale 0–35°C) ani czas ekstrakcji (w zakresie 2–10 min). Ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego(VI) keton zaczynał stopniowo mieszać się z fazą wodną, czego wynikiem był spadek efektywności ekstrakcji.

W układzie (HF + HCl) dla wszystkich badanych stężeń HF stopień ekstrakcji Nb(V) i Ta(V) z użyciem MIBK wzrastał ze wzrostem stężenia kwasu chlorowodorowego. Chociaż dla ok. 1 M HCl wynosił on dla Ta(V) powyżej 90%, podnosił się jednak nieznacznie z dalszym wzrostem stężenia HCl, w przeciwieństwie do Nb(V), dla którego następował wówczas wyraźny wzrost stopnia ekstrakcji (%). Oprócz tego, dobre warunki ekstrakcji niobu(V) można było uzyskać, stosując zarówno kombinację wysokich stężeń HF i niskich stężeń HCl lub odwrotnie, wysokich stężeń HCl i niskich stężeń HF¹²⁾.

W układzie (HF + HNO₃) również można było osiągnąć dobre rozdzielanie obu pierwiastków ($E_{Ta} = 97\%$, E_{Nb} ok. 0%) podczas ich ekstrakcji za pomocą MIBK z roztworów 6,2 M HF i 4,8 M HNO₃. Przy wyższych stężeniach HF ich stopień rozdzielania był niższy, gdyż $E_{Ta} = 61\%$ i $E_{Nb} = 12\%$ (w przeliczeniu na odpowiednio Ta₂O₅ i Nb₂O₅)¹³.

W tabeli 1 przedstawiono wybrane, bardziej szczegółowe dane autorów niektórych publikacji zajmujących się procesami ekstrakcyjnego oddzielania tantal(V) od niob(V) za pomocą MIBK.

Oprócz MIBK, również inne ketony znalazły zastosowanie szczególnie do separacji Nb(V) i Ta(V). Ich roztwory wodne zawierały HF oraz dodatek innego kwasu mineralnego (HCl, H₂SO₄ lub HNO₃). Używając metody radiochemicznej, stwierdzono, że wydajność jednokrotnej 5-minutowej ekstrakcji tantal(V) z roztworów tantal(V) i niob(V) zawierających 6 M HCl lub 6 M H₂SO₄ oraz 0,4 M HF

za pomocą ketonu diizopropylowego wynosiła ok. 98%, podczas gdy efektywności ekstrakcji np. octanem *n*-amylu i eterem bis-2-chloroetylowym wynosiły odpowiednio 74 i 84%²⁹) (tabela 2).

Cykloheksanon CHO³¹⁻³⁴) nie znalazł szerszego zastosowania praktycznego ze względu na swoją stosunkowo dużą rozpuszczalność w wodzie (16%). Podobnie rzadko stosowany był metylocykloheksanon MCHO³⁵), którego efektywność ekstrakcji w układach zawierających obok HF również inny kwas mineralny rosła w porządku: H₂SO₄ < HCl < HNO₃.

Niektóre inne ketony, jak keton diizobutyłowy (DIBK)^{37, 38}), miały zdolność ekstrakcji niob(V) i tantal(V) w układach zawierających wyłącznie kwas chlorowodorowy, jednak układy tego typu do dziś nie znalazły szerszego zastosowania w przemysłowych procesach ekstrakcji i oczyszczania związków niobu i tantal(V).

Table 1. Separation of Ta(V) and Nb(V) with methyl-isobutyl ketone

Tabela 1. Oddzielanie Ta(V) od Nb(V) ketonem MIBK

Literatura	Rok	Materiał wyjściowy	Uwagi
14	2016	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	niob(V) i tantal(V) przeprowadzono do roztworu metodą stapiania z NH ₄ F·HF; w optymalnych warunkach osiągnięto współczynnik rozdzielania $\alpha_{Ta/Nb} = 2000$; roztwór wodny do ekstrakcji zawierał 0,5–4 M H ₂ SO ₄
15	2013	Ta 26,61 g/L Nb 11,64 g/L	w optymalnych warunkach (stosunek faz: A/O = 3, czas kontaktu 5 min, temp. pokojowa) wydajność ekstrakcji tantal(V) wynosiła 98%; roztwór wodny do ekstrakcji zawierał 1,6 M HF + 0,6 M H ₂ SO ₄ ; ekstrahowane formy tantal(V) opisano jako 3MIBK·H ₂ TaF ₇
16	2012	Ta+Nb 60 g/L Ta:Nb = 2	w optymalnych warunkach osiągnięto współczynnik rozdzielania $\alpha_{Ta/Nb} > 50\ 000$; faza wodna zawierała 0,5 M HF
17	2002	tantalit kolumbit	otrzymano Ta ₂ O ₅ o zawartości Nb < 0,002% oraz Nb ₂ O ₅ zawierający Ta < 0,005%; faza wodna zawierała minimalną ilość wolnego HF i H ₂ SO ₄ 200 g/L
18	2001	kolumbit alwarolit	najlepsze efekty rozdzielania osiągnięto w układzie: 4,3 M HF + 2,85 M H ₂ SO ₄
19	1993	rudę Nb(V) i Ta(V) Ta:Nb ≤ 0,2:1	w wyniku ekstrakcji z układu (HF + H ₂ SO ₄) Nb(V) pozostawał w fazie wodnej, podczas gdy Ta(V) był ekstrahowany selektywnie
20	1963	rudę Nb(V) i Ta(V)	roztwór do ekstrakcji zawierał Nb(V) i Ta(V) w HF lub mieszaninie kwasów zawierających HF (< 8 M); Ta(V) ekstrahowano do fazy organicznej i reekstrahowano za pomocą NH ₃ w warunkach pH = 2–10; Nb(V) pozostawał w fazie wodnej
21	1960	rudę Nb(V) i Ta(V)	roztwór wodny do ekstrakcji zawierał Nb(V) i Ta(V) w HF; w warunkach niskiej kwasowości Ta(V) był ekstrahowany do fazy organicznej, podczas gdy Nb(V) pozostawał w fazie wodnej; w warunkach wysokiej kwasowości oba pierwiastki ekstrahowały się łącznie do fazy organicznej
22	1960	rudę Nb(V) i Ta(V)	wysoki współczynnik rozdzielania ($\alpha_{Ta/Nb} = 3370$) osiągnięto w układzie zawierającym 0,64 M HF + 0,35 M H ₂ SO ₄
23	1960	rudę Nb(V) i Ta(V)	z roztworu 6–10 M HF + 4–8 M HCl tantal(V) i niob(V) ekstrahowały się łącznie; w celu ich rozdzielania stosowano układ zawierający 0,5–1 M HF + 1–2 M HCl
24	1960	rudę Nb(V) i Ta(V); 63,24% Nb ₂ O ₅ , 11,01% Ta ₂ O ₅	materiał rudę stapiano z nadmiarem NaOH w temp. 650–700°C, stop lęgowano H ₂ O + 4 M HCl, uwodnione tlenki Nb(V) i Ta(V) rozpuszczono w HF + HNO ₃ ; najlepsze warunki do rozdzielania Nb(V) i Ta(V) uzyskano w roztworze zawierającym 30–60 g/L tlenków Nb i Ta, 11–13 M HF + 1–2 M HNO ₃ ; Nb(V) i Ta(V) były łącznie ekstrahowane MIBK (A/O = 1/3); rafinat traktowano roztworem 1–2 M HF + 1–4 M HNO ₃ i reekstrahowano MIBK; w tych warunkach niob(V) pozostawał w warstwie wodnej, a tantal(V) ulegał ekstrakcji
25 26	1957	rudę Nb(V) i Ta(V); 3–20% Nb ₂ O ₅	materiał rudę roztwarzano w 7 M HF + 5 M HNO ₃ , roztwór poddawano ekstrakcji MIBK; fazę organiczną zawierającą Nb(V) + Ta(V) traktowano 0,5 M HF + 1,0 M HNO ₃ i ponownie ekstrahowano ketonem; w tych warunkach tantal(V) ekstrahował się do fazy organicznej, niob(V) pozostawał w fazie wodnej; uzyskano Nb ₂ O ₅ i Ta ₂ O ₅ o czystości 99,5%
27	1956	kolumbit; 61,93% Nb ₂ O ₅ , 6,80% Ta ₂ O ₅	minerał roztwarzano w 70-proc. HF, roztwór ekstrahowano MIBK; metale reekstrahowano z fazy organicznej za pomocą 2 M (NH ₄)HF ₂ i 0,5 M H ₂ SO ₄ i strącano jako wodorotlenki z oczyszczonych roztworów; uzyskano Nb ₂ O ₅ zawierający <700 ppm Ta ₂ O ₅ oraz Ta ₂ O ₅ zawierający <100 ppm Nb ₂ O ₅
28	1954	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	otrzymano Ta i Nb o czystości >99% w wyniku ciągłej przeciwprądowej ekstrakcji MIBK; Ta(V) ekstrahowano z roztworów HF; Nb(V) był ekstrahowany z dodatkową porcją ketonu po dodaniu odpowiedniej ilości HCl do wodnego rafinatu; otrzymany tantal zawierał ślady Al, Cu, Mg, Ni, Fe, Si w ilości <0,10%; maksymalna ilość zanieczyszczeń w niobie nie przekraczała 0,2%

Table 2. Separation of Ta(V) and Nb(V) with ketones other than methyl-isobutyl ketone

Tabela 2. Oddzielanie Ta(V) od Nb(V) ketonami innymi niż MIBK

Literatura	Rok	Materiał wyjściowy	Ekstrahent (faza organiczna)	Uwagi
30	2014	tantalit	keton metylo- izoamylowy MIAK	tantalit przeprowadzono do roztworu metodą stapiania z $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$; roztwór wodny do ekstrakcji zawierał 4 M H_2SO_4 ; Ta(V) oddzielano od Nb(V) i od reszty matrycy za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, stosując MIAK; w ten sposób 98,9% Ta_2O_5 odzyskano z części organicznej, a 101,6% Nb_2O_5 w wyniku reekstrakcji H_2O
31	1969	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	2-pentanon	wysoki współczynnik rozdzielania ($\alpha_{\text{Ta/Nb}} > 6000$) uzyskano w pojedynczej ekstrakcji roztworu zawierającego 2 M HF + 1 M H_2SO_4
32(1) 33(2)	1966 1961	mieszaniny tlenków: (1) 11–12 g Nb_2O_5 , 0,8–1,0 g Ta_2O_5 , 3,0–6,0 g TiO_2 , (2) 0,1–0,2 g REE Nb_2O_5 , 7–15 g/L, Ta_2O_5 , 0,5–1,5 g/L, TiO_2 3–4 g/L	cykloheksanon CHO	roztwór do ekstrakcji zawierał HF + H_2SO_4 ; Ta(V) ekstrahowano do fazy organicznej razem z częścią Nb(V); fazę organiczną przemywano H_2SO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w celu usunięcia Nb(V), Ta(V) reekstrahowano NH_4F ; dodatek NH_3 aq. do reekstraktu strącał $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, który prażono do Ta_2O_5 ; fazę wodną zawierającą Nb(V) ekstrahowano ponownie i traktowano jak wyżej; (1) Nb(V) ekstrahował się w ilości 97–97,5% i zawierał 0,25% Ta_2O_5 ; Ta(V) ekstrahował się w ilości 95–96% i zawierał 0,5% Nb_2O_5 ; (2) uzyskano Ta_2O_5 zawierający 0,15% Ti, 1,0% SiO_2 , 0,25% Fe_2O_3 i 0,40% SO_3 oraz Nb_2O_5 zawierający 0,30% TiO_2 , 0,55% SiO_2 , 0,25% Fe_2O_3 , 0,15% SO_3 oraz nie więcej niż 0,02% Ta_2O_5
34	1959	mieszanina Nb_2O_5 + Ta_2O_5 + 20% TiO_2	cykloheksanon CHO	maksimum ekstrakcji Nb(V) uzyskano w roztworze zawierającym 470 g/L H_2SO_4 , 215 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i 60 g/L NH_4F ; maksimum ekstrakcji Ta(V) uzyskano w obecności nadmiarowego 8–20 g/L NH_4F potrzebnego do utworzenia form kompleksowych TaF_7^{2-} , NbOF_5^{2-} , TiF_6^{2-} ; formy ekstrahowalne tantalu(V) opisano jako $\text{H}_2\text{TaF}_x(\text{SO}_4)_{4/0,5(7-x)}$; wydajność ekstrakcji niobu(V) rosła ze wzrostem stężenia H_2SO_4 oraz NH_4F ; Ti dodawano do roztworów jako stabilizator
35	1963	mieszanina Nb_2O_5 + Ta_2O_5	metylo- cykloheksanon	wysoki współczynnik rozdzielania ($\alpha_{\text{Ta/Nb}} \leq 1000$) uzyskano w roztworze zawierającym 0,4 M HF + 5 M HNO_3 ; dodatek Na_2SO_4 w ilości 50 g/L poprawiał współczynniki rozdzielania
36	1959	rudę Nb(V) i Ta(V)	keton dietylowy	do roztworu zawierającego Ta(V) i Nb(V) (15,3 M F, pH = 4–6) dodawano fenylodietanoloaminę w celu ochrony przed korozyjnym oddziaływaniem F ⁻ (2 obj. ketonu + 1 obj. aminy); po ekstrakcji faza organiczna zawierała 52% całkowitej ilości tlenków metali, w tym praktycznie całkowitą wyjściową ilość tantalu; metoda może być stosowana do oddzielania Ta od Ti
37	1956	high-grade geomines Sn slag	mieszania ketonów: DIBK + MIBK	ekstrakcja z roztworu HF + HCl pozwalała na przejście Ta(V) do warstwy organicznej dwóch rozpuszczalników; wydajność ekstrakcji Ta(V) rosła w obecności chlorku żelaza w roztworze wyjściowym; Fe usuwano z końcowych produktów w procesie ługowania H_2SO_4 ; dodatek HCl do fazy wodnej i ponowna ekstrakcja pozwalały na oddzielenie Nb(V) od pozostałych zanieczyszczeń; otrzymano tantal i niob o czystości >99%
38	1954	rudę Nb(V) i Ta(V) Ta 16,6 g/L, Nb 20 g/L, Fe 45 g/L	mieszania ketonów: DIBK + MIBK	roztwór wyjściowy otrzymano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości bezwodnych chlorków w ketonie diizobutylovym; w optymalnych warunkach 1-krotnej ekstrakcji mieszaniną MIBK/DIBK = 0,4, w obecności Fe, $m_{\text{Ta}}:m_{\text{Nb}} = 1:1$, otrzymano fazę wodną zawierającą ok. 99% Ta i ketonową zawierającą 99% Nb; fazę organiczną przemywano roztworem 14–20-proc. H_2SO_4 , Nb oddzielono jako uwodniony tlenek, a Fe pozostawało w roztworze; straty niobu wynosiły 1–2%
39	1954	mieszanina 260 g Nb_2O_5 + 300 g Ta_2O_5	keton dietylowy	w wyniku 3-krotnej ekstrakcji roztworu fluorkowego ketonem dietylowym otrzymano 99% Nb wolnego od Ta i 96% Ta zawierającego 0,15% Nb; najlepsze wyniki osiągnięto, gdy stężenie wolnego HF było bardzo niskie; dodatek alifatycznych lub aromatycznych hydroksyamin obniżał korozyjne skutki działania HF (pH > 4)
40 41	1957 1953	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	keton diizopropylowy DIPK	w 0,4 M HF + 4,5–6 M H_2SO_4 uzyskano 95% ekstrakcji Ta(V); dodatek HNO_3 lub HClO_4 polepszał wydajność ekstrakcji Ta(V) i Nb(V) od innych zanieczyszczeń: Fe(III), As(III), Ga(III), Sb(V), Se(VI) i Te(VI); mieszaninę zawierającą 10 mg każdego z tlenków Ta(V) i Nb(V) roztwarzano w 3 M HCl + 0,4 M HF i ekstrahowano (A/O = 1, czas 1 min); fazę organiczną przemywano 3 M HCl + 0,4 M HF; fazę wodną reekstrahowano; do fazy wodnej dodawano H_3BO_3 w celu skompleksowania wolnych F ⁻ ; następnie dodawano NH_3 aq i strącając uwodnione tlenki, które przemywano rozcieńczonym roztworem NH_4NO_3 ; fazę organiczną przemywano H_2O , dodawano H_3BO_3 i traktowano jak wyżej; uzyskano 98% Nb zawierającego 2% Ta oraz 99,5% Ta zawierającego 0,5% Nb

W warunkach przemysłowych czystości związków niobu i tantalum uzyskiwane przy użyciu MIBK były dużo wyższe niż za pomocą innych, stosowanych komercyjnie ekstrahentów, takich jak fosforan tri-*n*-butylu (TBP) lub alkohol 2-oktylowy (2-OCL). MIBK stosowano najchętniej w układzie kwas fluorowodorowy-kwas siarkowy, gdzie wydajność ekstrakcji niobu(V) i tantalum(V) była funkcją stężenia H₂SO₄. Zarówno niob(V), jak i tantal(V) ekstrahowały się w warunkach wysokiej kwasowości H₂SO₄ (> 4 M), a przy niskich stężeniach H₂SO₄ (1,5–4 M) tylko tantal. W układzie tym uzyskiwano również zadowalające oddzielenie niobu i tantalum od pozostałych zanieczyszczeń, takich jak molibden, wanad, cyrkon, tytan, mangan, żelazo, glin i cyna, ze względu na stosunkowo duże różnice współczynników ekstrakcji niobu, tantalum i zanieczyszczeń⁴². Podstawowe typy ekstrakcji MIBK wykorzystywane w praktyce przemysłowej to (i) kolektywna ekstrakcja niobu(V) i tantalum(V) do fazy organicznej z roztworu wyjściowego, separacja na etapie reekstrakcji niobu(V) do roztworu wodnego; jest to układ preferowany ze względu na niskie koszty i łatwość kontroli procesu; (ii) selektywna ekstrakcja tantalum(V), następnie niobu(V) z roztworu wyjściowego w warunkach odpowiednio dobranej kwasowości; metoda jest bardziej efektywna w oddzielaniu pierwiastków, lecz wymaga utrzymania niskiej kwasowości roztworu wyjściowego, oraz (iii) łączna ekstrakcja i kolektywne wycmyce obu pierwiastków z fazy organicznej; roztwór otrzymany z wymywania jest używany do selektywnego rozdzielania Nb i Ta. Ta ostatnia metoda jest złożona i droga, ale zapewnia otrzymanie produktów o największej czystości.

Związki fosforoorganiczne

Związki fosforoorganiczne stanowią ważną klasę ekstrahentów stosowanych do separacji niobu(V) i tantalum(V) wzajemnie od siebie oraz od towarzyszących im zanieczyszczeń. Spośród wielu związków najszersze zastosowanie znalazł TBP w układach zawierających kwas fluorowodorowy, w mieszaninie z innym kwasem mineralnym: H₂SO₄, HCl lub HNO₃.

TBP charakteryzuje się wysoką temperaturą wrzenia (289°C) oraz niską rozpuszczalnością w wodzie (0,6%), jednak rozpuszczalnik ten trudno jest oddzielić od wody ze względu na gęstość zbliżoną do gęstości wody (0,97 g/mL), a niska stabilność TBP w roztworach HF może niekorzystnie wpływać na czystość końcowych produktów ekstrakcji. MIBK jest tańszym ekstrahentem od TBP, ale jego rozpuszczalność w wodzie jest większa, a temperatura wrzenia niższa niż TBP. Te korzystne właściwości TBP mogą w wielu przypadkach przeważać w jego wyborze jako ekstrahenta.

Stwierdzono⁴³, że wydajność ekstrakcji fluorotantalatów i fluoroniobatów TBP w układach zawierających wyłącznie kwas fluorowodorowy jest funkcją ich stężeń oraz stężeń HF i TBP, a także stosunku objętości faz A/O. Wydajność ekstrakcji Ta(V) malała ze wzrostem stężenia HF przy stałym stężeniu TBP oraz obniżała się wraz ze spadkiem stężenia TBP przy stałym stężeniu HF. Wydajność ekstrakcji Nb(V) rosła ze wzrostem stężenia HF oraz ekstrahenta. Natomiast wydajność ekstrakcji obu pierwiastków malała wraz ze wzrostem ich stężeń w roztworze wyjściowym. Wysoki współczynnik rozdzielania obu pierwiastków uzyskiwano w warunkach niskiej kwasowości (<3 M HF).

Ekstrahując niob i tantal z układu (HF + H₂SO₄) za pomocą TBP, zaobserwowano, że wydajność ekstrakcji Ta(V) rośnie ze wzrostem stężenia H₂SO₄ przy stałym stężeniu HF, ale obniża się ze wzrostem stężenia HF przy stałym stężeniu H₂SO₄, oraz zmniejsza się wraz ze spadkiem stężenia TBP. Dla Nb(V) wydajność ekstrakcji rosła ze wzrostem stężeń obu kwasów oraz ekstrahenta. Wysokie współczynniki rozdzielania uzyskiwano na ogół w warunkach niskiej kwasowości (HF + H₂SO₄). Ze wzrostem stężeń kwasów ulegały one obniżeniu i praktycznie nie zależały od stężenia TBP⁴⁴. Optymalne warunki ekstrakcji to 1,3 M HF oraz 100% TBP. Formy, w jakich tantal(V) ulegał ekstrakcji TBP opisano jako: HTaF₆·3TBP, H₂TaF₇·3TBP lub H₃TaF₈·3TBP. Ich powstawanie zależało od stężenia HF w roztworze wodnym, nato-

miast rola kwasu siarkowego we wzroście wydajności ekstrakcji tantalum(V) polegała na jego zachowywaniu się jak czynnika wysalającego⁴⁵.

Zarówno w układzie czystego HF, jaki i w układzie (HF + H₂SO₄) wydajność ekstrakcji Ta(V) i Nb(V) obniżała się ze wzrostem ich stężeń w roztworze wodnym, a wzrost objętości rozpuszczalnika i krotności ekstrakcji wpływał na wzrost wydajności ekstrakcji Ta(V) i Nb(V).

Wysokie współczynniki oddzielenia niobu(V) i tantalum(V) od zanieczyszczeń (Fe, Mn, Ti i Zn) opisano dla układu 10 M HF-6 M H₂SO₄⁴⁵. Optymalne dla ekstrakcji tantalum(V) okazało się zastosowanie TBP w mieszaninie z MIBK, w stosunku 1:1⁴⁶.

Kompleksy chlorkowe Nb(V) i Ta(V) ekstrahowano TBP efektywnie w stężonym kwasie chlorowodorowym⁴⁷. Formy ekstrahowane stanowiły solwatowane kompleksy typu: 2[H₃O·TBP]⁺[Nb(OH)₃Cl₄·TBP]²⁻. Zastosowanie TBP w mieszaninie z chloroformem wpływało na wzrost efektywności ekstrakcji.

Oprócz TBP do celów separacji niobu i tantalum stosowano również inne ekstrahenty, takie jak tlenek trioktylofosfiny (TOPO), ftalan dibutyli (DBP) oraz wodorofosforan 2-etyloheksylu HDEHP^{48, 49}.

Kompleksy nadlenkowe, tzw. peroksokompleksy, Nb(V) i Ta(V) ekstrahowano z powrodeniem roztworem DBP w benzenie, z utworzeniem form: [NbO(OH)₂·(H₂O)₂R] i [Ta(OH)₄·(H₂O)₂R], gdzie R reprezentował anion DBP⁵⁰.

HDEHP stosowano jako ekstrahent do separacji Nb(V) i Ta(V) ze środowiska HCl + H₂C₂O₄. Rola kwasu szczawowego w tym przypadku polegała na utrzymaniu niobu(V) w fazie wodnej w formie kompleksu szczawianowego, trwalszego od podobnego kompleksu tantalum(V).

Innymi często stosowanymi reagentami do ekstrakcji Nb(V), Ta(V), Zr(IV), Sr(II) z roztworów kwasu azotowego były fosfoniany. Fosfonian metylo-diizoamylowy [CH₃PO(OC₃H₁₁)₂] wykorzystano do oddzielania niobu(V) i tantalum(V) z roztworu (H₂SO₄ + HF). Dla tego przypadku opisano tworzenie się solwatowanych kompleksów kwaśnych typu: H[NbO(OH)₂SO₄] w kwasie siarkowym oraz typu: H[NbO(OH)Cl₃] i H[NbOCl₄] w kwasie chlorowodorowym⁵¹. Ekstrakcja niobu(V) i tantalum(V) za pomocą fosfonianu dibutyloвого przebiegała w taki sposób, że stopień ekstrakcji niobu(V) nie zależał od stosunku [Nb₂O₅]:[Ta₂O₅] w roztworze wyjściowym, podczas gdy stopień ekstrakcji tantalum(V) malał ze wzrostem tego stosunku. Dla [Ta₂O₅]:[Nb₂O₅] ≤ 1:5 stopień ekstrakcji Ta(V) nie był już zależny od zmian stosunku stężeń metali w roztworze wodnym⁵².

Przebadano również ekstrakcję niobu(V) i tantalum(V) kwasem fosfoniowym⁵³, podczas której tworzyły się formy polimeryczne hydroksyfosfoniowe. Ekstrakcja niobu(V) i tantalum(V) z roztworów H₂C₂O₄ lub HF estrem metyleno di-*n*-oktylowym kwasu difosfoniowego (DOMPA) prowadziła, z powodu oddziaływań pomiędzy ich szczawiano- lub fluorokompleksami a DOMPA, do tworzenia się (polimerycznych) form: NbO(DOMPA)₂ i TaO₂(DOMPA).

W tabeli 3 przedstawiono przegląd ekstrakcyjnego oddzielania tantalum(V) od niobu(V) estrami kwasu fosforowego.

Aminy

Wielkocząsteczkowe aminy znane są jako efektywne ekstrahenty w rozdzielaniu wielu pierwiastków. Ze względu ich na skłonność do tworzenia emulsji, z reguły stosuje się je jako mieszaniny z innymi rozpuszczalnikami.

Niob(V) i tantalum(V) tworzą ujemnie naładowane kompleksy halo-genkowe, które łatwo ulegają wymianie jonowej z solami amin wielkocząsteczkowych. Różne aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe były stosowane w środowisku (HF + H₂SO₄). Wprowadzenie H₂O₂ do sfery koordynacyjnej Nb(V) i Ta(V) powoduje wzrost efektywności ich separacji przez aminy trzeciorzędowe, np. Alamina®336 (trioctyloamina w mieszaninie z izomerami trialkilobenzenu). W układzie zawierającym kwas siarkowy i nadtlenek wodoru oraz stechiometryczną ilość jonów fluorkowych osiągnano wysokie współczynniki separacji Nb(V) od Ta(V).

Table 3. Separation of Ta(V) and Nb(V) with phosphoric acid esters

Tabela 3. Oddzielanie Ta(V) od Nb(V) estrami kwasu fosforowego

Literatura	Rok	Materiał wyjściowy	Ekstrahent (faza organiczna)	Uwagi
54	2014	Ta(Nb)F ₅	HDEHP lub kwas diizooktylofosfinowy PA	optymalne warunki do selektywnej ekstrakcji Nb(V) i Ta(V) osiągnięto w układzie 0–2 M H ₂ SO ₄ i 15 M PA lub HDEHP; w roztworze 10 M H ₂ SO ₄ i przy stosunku molowym ekstrahent/metal = 3:1 uzyskano najlepsze wyniki kolektywnej ekstrakcji obu pierwiastków
55	2009	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	HDEHP lub wodorofosfonian 2-etyloheksylu BEHP	przebadano ekstrakcję Nb(V) i Ta(V) HDEHP i BEHP w 1–11 M HCl; wydajność ekstrakcji Nb(V) HDEHP malała ze wzrostem stężenia HCl, a dla [HCl] > 6 M spadała do zera, podczas gdy Ta(V) był ekstrahowany w 75% w całym przedziale stężeń HCl; Ta(V) ekstrahował się z BEHP z 6 M HCl, podczas gdy Nb(V) w tych warunkach nie był ekstrahowany
56	1991	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	HDEHP	zastosowano metodę chromatografii ekstrakcyjnej; Nb(V) był ekstrahowany z roztworu 1–10 M HCl i eluowany 3 M H ₂ SO ₄ zawierającym 2% H ₂ O ₂ ; Ta(V) był ekstrahowany z 0,1–2 M HCl i eluowany 0,1 M HCl zawierającym 2 M kwas winowy
57	1986	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	HDEHP w <i>n</i> -heptanie	Ta(V) ekstrahowano z roztworu (HCl + H ₂ C ₂ O ₄) zawierającego niob(V) i nikiel(II) z wydajnością ok. 85%
58	1981	mieszanina 95Nb, 182Ta	HDEHP	Ta(V) ekstrahowano ilościowo 0,1 M HDEHP z roztworów 1,6 M HCl + 0,01 M H ₂ C ₂ O ₄ ; wiarygodność procedury sprawdzono metodą radiochemiczną
59	1999	rudę Nb(V) i Ta(V)	TBP	w optymalnych warunkach wydajność 1-krotnej ekstrakcji Ta(V) z roztworu HF wynosiła 93,2–99,7%, produkt końcowy zawierał 6–10% niobu
60	1982	związki Nb	TBP	w układach (TBP/HF + H ₂ SO ₄), (TBP/HF + HCl) i (TBP/HF + HNO ₃ + HCl) możliwe było oddzielenie Nb(V) i Ta(V) od innych zanieczyszczeń; a jedynie układ TBP/HF umożliwiał rozdzielanie tantal(V) od niob(V) i ich oddzielenie od innych pierwiastków
61	1979	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	50% TBP w kerozynie	w optymalnych warunkach ekstrakcji (A/O = 1:4, 5-krotna ekstrakcja) otrzymano roztwór tantal(V) zawierający <325 ppm zanieczyszczeń; fazę organiczną reekstrahowano 0,5 N HF + 2 N H ₂ SO ₄ i traktowano 1-proc. NaOH
62	1976	Ta ₂ O ₅ 113 g/L Nb ₂ O ₅ 125 g/L	TBP lub MIBK	Ta(V) i Nb(V) ekstrahowano z roztworu 4 M HF + 2 M H ₂ SO ₄ i oznaczano w fazie organicznej; stwierdzono, że bardziej efektywna ekstrakcja zachodzi przy użyciu TBP
63	1970	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	TBP	optymalne warunki ekstrakcyjnego oddzielenia Nb(V) od Ta(V) to: >7 M HCl + 4–5 M H ₂ SO ₄ ; otrzymano Nb ₂ O ₅ zawierający 0,1–0,5% Ta ₂ O ₅ , z wydajnością 95,5%
64	1966	kolumbit samarskit	40% TBP w kerozynie	próbki po stopieniu z KHSO ₄ przeprowadzono do roztworu 0,5 M HF + 2 M HCl, z którego w pojedynczej ekstrakcji osiągnięto blisko 100-proc. oddzielenie Ta(V); fazę organiczną przemywano 2 M HCl w 15–20-proc. kwasie winowym, Ta(V) reekstrahowano z fazy organicznej roztworem H ₃ BO ₃
65	1966	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	TBP	Nb(V) był ekstrahowany 100-proc. TBP z 7,7–9,4 M HCl i oznaczany spektrofotometrycznie; metoda jest odpowiednia do rozdzielania mikrogramowych ilości niobu(V) w obecności tantal(V) i innych pierwiastków (Cs, Ca, Sr, Ba, Al, Ti, Zr)
66	1966	kolumbit tantalit	TBP	efektywność ekstrakcji Nb(V) i Ta(V) z mieszaniny ich kompleksów fluorkowych zależała od stężenia H ₂ SO ₄ , stosunku faz A/O i stężenia NH ₄ F; 98-proc. wydajność ekstrakcji Ta(V) osiągnięto w 3-krotnej ekstrakcji 100-proc. TBP z 0,3 N roztworu H ₂ SO ₄ ; 96-proc. wydajność ekstrakcji Nb(V) uzyskano w 6-krotnej ekstrakcji 100-proc. TBP z 6 N roztworu H ₂ SO ₄
67	1959	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	TBP	z roztworu o początkowym stosunku mas. Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅ = 1,5–3 (1) w 1–2 M HF + 1 M H ₂ SO ₄ TBP ekstrahował głównie Ta(V); po 2-krotnej ekstrakcji TBP i reekstrakcji 0,5 M HF uzyskano >99% Ta i 12–24% Nb; (2) w 6 M HF + 4 M H ₂ SO ₄ TBP ekstrahował łącznie Ta(V) + Nb(V), a następnie Nb(V) był reekstrahowany H ₂ O lub 0,5 M HF; w wyniku ekstrakcji uzyskano 100% Ta, w wyniku reekstrakcji 97,5–99,5% Nb; przy stężeniu Ta(V) <15 g/L i Nb(V) <30 g/L w fazie organicznej osiągnięto całkowite rozdzielanie
68	1959	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	TBP w kerozynie	w warunkach statycznych optymalne warunki ekstrakcji to: 1 M HF, 80% TBP + 20% kerozyny nasyconej 1 M HF, 2-krotna ekstrakcja, stosunek faz A/O = 1:1, temp. 20°C

Mikrogramowe ilości niobu(V) i tantal(V) rozdzielano efektywnie z mieszaniny (HF + HNO₃) za pomocą 3-proc. roztworu triizooktyloamin (TIOA) w tetrachlorku węgla⁽⁶⁹⁾. Podobnie, tri-*n*-oktyloaminę (TOA) zastosowano jako ich ekstrahent w środowisku HF. Skład

form ekstrahowanych opisano jako: [TOAH][HnNb(OH)₂F₅], [TOAH][HnNb(OH)F₆] i [TOAH][HTaF₇]^(70, 71).

Stosunkowo najczęściej efektywnych separacji niobu(V) od tantal(V) za pomocą amin osiągnano ze środowisk HCl. Tantal(V)

nie tworzy kompleksów chlorkowych tak łatwo jak niob(V), stąd ekstrakcja tantal(V) w tych samych warunkach jest znacznie słabsza niż niob(V). Do rozdzielania stosowano: metylo-di-*n*-oktyloaminę w ksylenie, tribenzyloaminę w chloroformie, di-*n*-oktyloaminę, triizooktyloaminę, tri-*n*-oktyloaminę w chloroformie⁷²⁾ oraz mieszaninę: 70% tri-*n*-oktyloaminy i 30% di-*n*-oktyloaminy w tetrachlorku węgla⁷³⁾. We wszystkich przypadkach niob(V) był efektywnie ekstrahowany do fazy organicznej, a tantal(V) pozostawał praktycznie całkowicie w fazie wodnej. Zastosowanie metylo-di-*n*-oktyloaminy w ksylenie powodowało ekstrakcję jedynie 1% Ta z 8 M HCl, a tribenzyloaminy w chloroformie lub w dichlorometanie ekstrahowały też ok. 0,95% z 11 M HCl. Badania porównawcze ekstrakcji niob(V) i tantal(V) w środowisku kwasu chlorowodorowego za pomocą di-*n*-oktyloaminy oraz triizoaminy doprowadziły do stwierdzenia, że aminy trzeciorzędowe stanowią znacznie bardziej efektywne ekstrahenty niż aminy drugorzędowe⁷⁴⁾.

Do rozdzielania niob(V) i tantal(V) stosowano również kompleksowanie kwasem szczawiovym i winowym. Z roztworów mieszaniny tych kwasów niob(V) był ekstrahowany za pomocą *N*-benzoilo-hydroksyloaminy przy pH = 4–6, a tantal(V) przy pH = 0,5–3⁷⁵⁾.

Trioktyloaminę TOA, tri-*n*-decyloaminę TDA i tri-*n*-dodecyloaminę TDDA zastosowano jako ekstrahenty kompleksów szczawianowych niob(V) i tantal(V) w środowisku kwasu siarkowego^{76, 77)}, nie stwierdzając wyraźnych różnic w ich efektywności rozdzielania obu pierwiastków. Dla roztworów 1–1,5 M H₂SO₄ osiągnięto najwyższy współczynnik oddzielenia Nb(V) od Ta(V) (ok. 30), co stwarza możliwość separacji tych pierwiastków w środowiskach nie zawierających jonów fluorkowych. W roztworach >3,5 M H₂SO₄ wydajność ekstrakcji obu pierwiastków gwałtownie spadała.

Czwartorzędowe sole amoniowe, takie jak chlorek metylotrioktyloamoniowy (Aliquat® 336), chlorek trioktylobenzyloamoniowy i bromek tetraoktyloamoniowy stosowano jako ekstrahenty niob(V) i tantal(V) z roztworów kwasu winowego^{78, 79)}. Również długołańcuchowe aminokwasy zastosowano jako ekstrahenty makro- i mikroilości Nb(V) i Ta(V) z ich roztworów wodnych⁸⁰⁾. W tabeli 4 przedstawiono przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielenia tantal(V) od niob(V) aminami wielkocząsteczkowymi i innymi.

Alkohole, kwasy karboksylowe, estry, etery i inne rozpuszczalniki

Do ekstrakcji niob(V) i tantal(V) z mieszanin ich form kompleksowych w roztworach wodnych (przeważnie HF+H₂SO₄)^{94–96)} wykorzystywano także długołańcuchowe alkohole alifatyczne. Stwierdzono, że drugorzędowe alkohole są bardziej efektywne w rozdzielaniu od pierwszorzędowych, a współczynniki rozdzielania w specyficznych przypadkach rosły ze wzrostem masy molowej alkoholu. Ekstrakcja Nb(V) i Ta(V) była zdeterminowana przez tworzenie się ich asocjacji jonowych, gdzie tlen w alkoholach o dużej masie cząsteczkowej (C₆–C₁₈) odgrywał rolę efektywnego donora elektronów. Nb(V) i Ta(V) mogły być kompleksowane również innymi odczynnikami, np. fioletem pirokatechinowym⁹⁵⁾, i ekstrahowane ze znaczną efektywnością wielkocząsteczkowymi alkoholami (diizobutylokarbinol^{97, 98)}, diizopropylkarbinol⁹⁹⁾, pentanol⁹⁶⁾. Największe zastosowanie praktyczne znalazł 2-oktanol, którego główne zalety to bardzo mała rozpuszczalność w wodzie (<0,1%) oraz stosunkowo wysoka temperatura zapłonu (71°C). Jego analog 1-oktanol, pomimo zbliżonych właściwości ekstrakcyjnych¹⁰⁰⁾, nie znalazł szerszego zastosowania ze względu na swoją dużo większą rozpuszczalność w wodzie (ok. 5%).

Do rozdzielania niob(V) i tantal(V) stosowano również różne długołańcuchowe alifatyczne kwasy karboksylowe^{101–104)}. Ich ekstrakcja ze słabo kwaśnych roztworów przebiegała w postaci koloidalnych wodorotlenków, a jej mechanizm był podobny do mechanizmu działania detergentów. Przebieg ekstrakcji zależał od rodzaju i stężenia kwasu karboksylowego, pH roztworu wodnego oraz temperatury.

Dodatek elektrolitów, takich jak KCl, CaCl₂, SnCl₂, AlCl₃ przyczyniał się do wzrostu stopnia ekstrakcji, któremu również sprzyjało obniżenie pH roztworu do wartości 2–5. Spośród kwasów tłuszczowych, kwasy C₇–C₉ stosowano w mieszaninie z benzenem¹⁰⁵⁾. Kwas naftenowy¹⁰³⁾, furfural¹⁰⁶⁾, jak również ester kwasu 5-hydroksy-1-arylo-4-pyridono-2-karboksylowego¹⁰⁴⁾ zostały opisane jako efektywne ekstrahenty Nb(V) i Ta(V).

Spośród eterów najlepszym ekstrahentem okazał się eter dietylowy, a octan etylu, octan amylu oraz *n*-butanol stosowano jako użyteczne rozpuszczalniki kompleksów niob(V). Przebieg ekstrakcji utrudniały aniony: F⁻, C₂O₄²⁻ i PO₄³⁻ oraz znajdujące się w fazie wodnej jony metali (m.in. La, Ti, Ni, Co). W obecności kwasu winowego 10-krotny nadmiar tantal(V) nie przeszkadzał w ekstrakcji niob(V).

Ponadto opisano wiele innych związków jako efektywne ekstrahenty niob(V) i tantal(V). Na przykład, sulfotlenków używano do rozdzielania niob(V) i tantal(V) w środowisku (HF + H₂SO₄)^{107, 108)}. 1 M sulfotlenek naftowy w kerozynie lub w alkoholach C₆–C₈ ekstrahował tantal(V) praktycznie ilościowo, podczas gdy niob(V) był współekstrahowany tylko w ok. 3%¹⁰⁹⁾. W wyniku studiów ekstrakcji Nb(V) i Ta(V) tą grupą ekstrahentów zaproponowano jej mechanizm¹⁰⁹⁾ przewidujący tworzenie się dodatkowego związku między ekstrahentem a jonom metalu: HNbOF₄·3S, HTaF₆·3S, H₂TaF₇·3S (gdzie S oznacza sulfotlenek).

1-Fenyl-3-metylo-4-benzoilo-5-pirazolon (PMBP) znalazł zastosowanie jako efektywny ekstrahent w oddzielaniu kompleksów tiocyjanianowych niob(V) od metali interferujących (Zr, W, Mo, Ta, Fe i V) z roztworów HCl, HNO₃ lub H₂SO₄. Niob(V) ekstrahowano również 1-fenyl-3-metylo-4-acylo-5-pirazolonem w benzenie (gdzie acylo oznaczał: etoksylo, karbonylo, acetylo, benzoilo, butyrylo, kapronylo lub kaprylo) z roztworów stężonego HCl. Najlepszą wydajność ekstrakcji uzyskano dla grup kapryloyowych^{110, 111)}. Dodatek alkoholu *n*-butyloowego lub izoamylowego do rozpuszczalnika organicznego zwiększał efektywność ekstrakcji. 2-(Benzyloamino)pirydynę (BAP)¹¹²⁾ zastosowano do ekstrakcji niob(V) w postaci kompleksów tiocyjanianowych z roztworów HCl, a procedura znalazła zastosowanie do oznaczania niobu w obecności Ta i Ti w stalach.

Do formowania anionowych kompleksów szczawianotantalanych lub fluorotantalanych stosowano również roztwory niektórych kationowych pigmentów zasadowych, takich jak zielen metylowa, błękit metylenowy i żółcień akrydynowa, przy czym stwierdzono, że zdolność reakcyjna fluorotantalanych jest większa niż szczawianotantalanych¹¹³⁾. Podobnie anionowe kompleksy salicylanowe niob(V) ekstrahowano z użyciem antypiryny, trietyloaminy, chininy i innych zasad¹¹⁴⁾.

W tabeli 5 przedstawiono przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielenia tantal(V) od niob(V) z użyciem alkoholi wielkocząsteczkowych i innych rozpuszczalników.

Podsumowanie

Istnieje duża różnorodność ekstrahentów stosowanych do rozdzielania niob(V) i tantal(V) metodami ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Według mechanizmu ekstrakcji można je podzielić na ekstrahenty solwujące (ketony, alkohole, etery, estry kwasów fosforowych lub fosfonowych), anionowe (roztwory długołańcuchowych amin lub czwartorzędowych soli amoniowych) i kationowe (kwasy karboksylowe oraz ich hydrofobowe pochodne). Tylko niektóre z nich znalazły szersze zastosowanie technologiczne, wśród nich największe ma MIBK.

W większości przypadków ekstrakcji poddawano roztwory zawierające obok siebie porównywalne ilości Nb(V) i Ta(V) lub stosunkowo niewielki nadmiar jednego pierwiastka względem drugiego.

Podsumowując zebrane dane, należy stwierdzić, że decydującymi czynnikami wpływającymi na wzrost efektywności separacji obu pierwiastków była obecność wolnego HF w umiarkowanym stężeniu, najczęściej przy stosunkowo niewielkim stężeniu drugiego kwasu

Table 4. Separation of Ta(V) and Nb(V) with high-molecular and other amines

Tabela 4. Oddzielenie Ta(V) od Nb(V) aminami

Literatura	Rok	Materiał wyjściowy	Ekstrahent (faza organiczna)	Uwagi
81	2000	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	TOA	mieszaninę tlenków Nb(V) i Ta(V) roztworzano w (HF + HNO ₃); Nb(V) był efektywnie ekstrahowany z roztworu 6 M H ₂ SO ₄ + 2 M HF; Nb(V) i Ta(V) efektywnie rozdzielano z roztworu 6 M H ₂ SO ₄ + 0,5 M HF
82	1976	roztwór zawierający Nb(V) i Ta(V) w stężeniach 10–2 M każdego z pierwiastków	TOA w CCl ₄ , di- <i>n</i> -oktyloamina w CHCl ₃ , mieszanina trzeciorzędowych i drugorzędowych amin (C ₇ –C ₉) w CCl ₄	pierwiastki niezdolne do tworzenia chlorokompleksów (Cr, Sc, Y, Sn, La) nie ekstrahowały się razem z Nb(V); Fe, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn, Bi, Pb, Au, Pt, Os, Re i U całkowicie oddzielono od Nb(V) w wyniku 2-krotnej ekstrakcji z roztworów 3–3,5 M HCl za pomocą mieszaniny amin w tetrachlorku węgla
83	1962	$\Sigma(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_5 = 200 \text{ g/L}$ Ta ₂ O ₅ 90 g/L i Nb ₂ O ₅ 65 g/L	TOA	dla roztworów fluorkowych osiągnięto wysoki współczynnik rozdzielania $\alpha_{\text{Ta/Nb}} = 400$ w wyniku pojedynczej ekstrakcji. Nb(V) reekstrahowano HNO ₃ (100 g/L), Ta(V) reekstrahowano NH _{3(aq)} ; otrzymany Ta ₂ O ₅ zawierał <0,05% Nb ₂ O ₅
84	1990	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	Aliquat® 336 w toluenie	roztwór Ta(V) i Nb(V) w postaci kompleksów fluorkowych ekstrahowano 2-krotnie; tantal(V) przechodził do fazy organicznej, niob(V) pozostawał w roztworze wodnym, który poddawano powtórnej ekstrakcji; fazę organiczną przemywano HF, reekstrahowano NH _{3(aq)} ; fazę wodną rozcieńczano do 0,25 M HF + 1 M H ₂ SO ₄ i ekstrahowano Aliquat® 336 w toluenie, z dodatkiem oktanolu lub alkoholu etylowego; otrzymano tantal o czystości 99,99% oraz niob o czystości 99,9%, z wydajnością ekstrakcji obu pierwiastków 99,9%
85	1987	mieszanina izotopów	5·10 ⁻⁴ M Aliquat® 336	w warunkach statycznych Aliquat® 336 ilościowo ekstrahował Ta(V) z roztworu 0,05 M HF, a Nb(V) pozostawał w fazie wodnej; w warunkach dynamicznych (zastosowanie ziemi okrzemkowej impregnowanej Aliquat® 336, jako fazy stacjonarnej) Nb(V) był eluowany w pierwszej kolejności roztworem 0,1 M HF, a następnie Ta(V) 10 M HNO ₃
86	1978	Ta, Nb, Ti, Zr, W, Fe(III)	0,1 M TOEDA (tetraoktyloetylenodiamina) w CHCl ₃	przebadano ekstrakcję: Ta(V), Nb(V), Ti(IV), Zr(IV), W(VI) i Fe(III) z roztworów HF i HF + HCl. Ta(V) ekstrahowano 0,1 M TOEDA w CHCl ₃ i reekstrahowano 1 M HCl + 5% H ₂ O ₂ ; po oddzieleniu Ta(V) wydzielano metodą dynamiczną Nb(V) przy użyciu kolumny analitycznej wypełnionej fluoroplastem F-4 z zaadsorbowanym roztworem 0,5 M TOEDA w CHCl ₃ ; niob(V) eluowano z kolumny 0,05% H ₂ O ₂ w 5 M HCl
87	1975	Ta, Nb, U, Th, REE	0,1 M tlenek TOA rozpuszczony w kwasie	Ta(V) był ekstrahowany jako kompleks Ta(OH)(SO ₄) ₂ ·3TOAO z 0,5 M roztworu H ₂ SO ₄ i ilościowo oddzielany od Nb, U, Th i pierwiastków ziem rzadkich (REE)
88	1974	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	trzeciorzędowe aminy	opisano układ rozdzielnicy do separacji Nb(V) i Ta(V) z roztworów H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ zawierających stechiometryczną (w stosunku do ich sumy) ilość F ⁻ z użyciem amin trzeciorzędowych; formy ekstrahowalne tantalu i niobu opisano jako [TaO(H ₂ O ₂)F] ⁺ i [NbO(H ₂ O ₂)F] ⁺
89	1967	10 ⁻⁵ M roztwór Nb(V) i Ta(V)	mieszanina trzecio- i drugorzędowych amin w CHCl ₃	ekstrahowano roztwór Ta(V) i Nb(V) w 0,2 M HF + 1–5 M H ₂ SO ₄ ; ich reekstrakcja z fazy organicznej roztworami 1–6 M HCl umożliwiła otrzymanie metali o czystości radiochemicznej
90	1966	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	<i>N</i> -benzoilo- <i>N</i> -fenylohydroksyloamina (BFHA) w CHO+CHCl ₃	opracowano metodę oddzielania małych zawartości Ta(V) od dużych zawartości Nb(V) z roztworów zawierających: H ₂ SO ₄ + NH ₄ F + (NH ₄) ₂ SO ₄ ; znaleziono warunki, dla których stosunek stopni ekstrakcji $E_{\text{Ta}}/E_{\text{Nb}} = 1-2 \cdot 10^4$
91	1961	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	BFHA w CHCl ₃	stopień ekstrakcji chloroformem kompleksu Nb(V) z BFHA z roztworów o pH 4–6 wynosił 98–100%, podczas gdy Ta(V) w tych warunkach nie był ekstrahowalny; rozdzielanie Nb(V) i Ta(V) z roztworów o pH 4,5–5,0 przez ekstrakcję kompleksów niobowych było skuteczne nawet przy 100-krotnym nadmiarze jednego z pierwiastków; roztwory otrzymano poprzez rozpuszczenie odpowiednich tlenków w stężonym H ₂ SO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ ; i dodatek kwasu winowego, tak aby jego stężenie wynosiło 3%; otrzymany roztwór kontaktowano z 10-proc. alkoholowym roztworem BPHA, a wytrącone kompleksy niobu rozpuszczano w CHCl ₃ i wytrącano całość przez 3 min
92	1954	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	8-proc. TBA w CHCl ₃ lub w CH ₂ Cl ₂	Ta(V) i Nb(V) ilościowo rozdzielano z użyciem 8% TBA w CHCl ₃ lub CH ₂ Cl ₂ z 11 M HCl; kompleksy siarczanowe Nb(V) i Ta(V) selektywnie rozdzielano z 4,5 M H ₂ SO ₄ z 8% TBA w CH ₂ Cl ₂ , jeśli stosunek faz O/A = 15:1; lepiej ekstrahujący się do TBP Nb(V) był odzyskiwany przez reekstrakcję
93	1952	modelowe mieszaniny Nb(V) i Ta(V)	metylodiooktyloamina w kwasie	Nb(V) był ekstrahowany ze stężonych roztworów HCl; ekstrakcja Ta(V) w tych warunkach była minimalna

Table 5. Separation of Ta(V) and Nb(V) with high-molecular alcohols and other solvents

Tabela 5. Oddzielenie Ta(V) od Nb(V) alkoholami wielkocząsteczkowymi i innymi rozpuszczalnikami

Literatura	Rok	Materiał wyjściowy	Ekstrahent (faza organiczna)	Uwagi
115	2012	tantalit	2-oktanol	materiał rudy ogrzewano z 30-krotnym nadmiarem NH_4HF_2 w temp. 250°C przez 3 h, ługowano wodą i dodawano H_2SO_4 w celu zwiększenia wydajności ekstrakcji; optymalne jej warunki dla Ta(V): stosunek objętości faz A/O = 1:1, faza organiczna 100-proc. 2-oktanol, faza wodna 6 M H_2SO_4 , czas kontaktu faz 10 min, temperatura pokojowa, reekstrahent H_2O ; optymalne warunki ekstrakcji dla Nb: faza organiczna 100-proc. 2-oktanol, faza wodna 9 M H_2SO_4 , czas kontaktu faz 10 min, temperatura pokojowa, reekstrahent H_2O .
116	2012	Nb_2O_5 17,52 g/L Ta_2O_5 1,58 g/L	2-oktanol	materiał rudy stapiano z 3-krotnym nadmiarem mas. KHSO_4 przez 3 h w temp. 650°C ; optymalne warunki do ekstrakcji Ta(V): stosunek objętości faz A/O = 1:1, faza organiczna 100-proc. 2-oktanol, faza wodna pH = 2,0, czas kontaktu faz 15 min; do reekstrakcji: stosunek objętości faz A/O = 1:1, faza wodna H_2O , czas kontaktu faz 20 min; optymalne warunki do ekstrakcji Nb(V): stosunek objętości faz A/O = 1:1, faza organiczna 100-proc. 2-oktanol, faza wodna pH = 0,7, czas kontaktu faz 5 min; do reekstrakcji: stosunek faz A/O = 1:1, faza wodna roztwór 7 M HF + 6 M H_2SO_4 , czas kontaktu faz 20 min
117	2004	Ta_2O_5 50–60 g/L Nb_2O_5 50 g/L	2-oktanol w kerozynie	wysoki współczynnik oddzielenia ($\alpha_{\text{Ta/Nb}}$ ok. 250) tantalu(V) od niobu(V) uzyskano w roztworze zawierającym 2,5–3,5 M H_2SO_4 oraz niezawierającym wolnych jonów fluorkowych; w roztworach > 5 M H_2SO_4 niob(V) ekstrahował się łącznie z tantalem(V)
118	1996	Ta_2O_5 241,4 g/L Nb_2O_5 152,6 g/L	2-oktanol	z roztworu 4 M HF + 1 M H_2SO_4 , Ta(V) i Nb(V) były ekstrahowane łącznie do fazy organicznej; w roztworze 1 M HF + 1,5 M H_2SO_4 uzyskano dobre rozdzielanie obu pierwiastków
119	1991	Nb, V, Ta, Zr, Hf, Fe	dicykloheksyl-18-crown-6	Nb(V) był ilościowo oddzielany od V, Ta, Zr, Hf, Fe podczas ekstrakcji 0,02 M roztworem eteru dicykloheksylo-18-crown-6 w dichlorometanie z 7–10 M HCl, a następnie reekstrahowany z fazy organicznej 0,1 M H_2SO_4 i oznaczany spektrofotometrycznie jako kompleks z 4-(2-tiazolilazo)rezorcynolem
120	1967	roztwór 10^{-4} M Nb(V) i 10^{-4} M Ta(V)	ester monooktylowy kwasu anilinobenzylfosfoniowego	osiągnięto rozdzielanie Nb(V) i Ta(V) na poziomie stężeń 10^{-4} M z roztworów 0,001 M HF + 0,1 M H_3PO_4
121	1960	mieszanina NbCl_5 + TaCl_5	octan izoamylu	Nb(V) ekstrahowano z 95-proc. wydajnością z roztworów NbCl_5 i TaCl_5 w HCl zawierających CNS^- , SO_2 i Bu_3NH^+

mineralnego (H_2SO_4 , HCl, HNO_3). Ekstrakcja tantalu(V), w odróżnieniu od niobu(V), przebiegała znacznie wydajniej w roztworach o bardzo małej zawartości HF. Przy wyższych stężeniach obu kwasów efekty rozdzielania Nb(V) i Ta(V) drastycznie malały dla wszystkich stosowanych ekstrahentów, ale tego typu binarne układy były preferowane do separacji niobu(V) i tantalu(V) od ich zanieczyszczeń innymi pierwiastkami (np. Ti, Al, Cu, Mn, Ca, Si). W wyniku ekstrakcji zanieczyszczenia te pozostawały w fazie wodnej, podczas gdy niob(V) wraz z tantalem(V) ekstrahowały się do fazy organicznej. Efektywność separacji Nb(V) i Ta(V) od znajdujących się w nich zanieczyszczeń malała w kolejności składu roztworów wodnych:



Chociaż stosowanie toksycznych fluorków generuje poważne zanieczyszczenie środowiska, zwiększa koszty operacji oraz jest uciążliwe (wymaga stosowania odpornych na korozję naczyń i aparatów), to w chwili obecnej bardzo trudno jest uzyskać czysty niob i tantal metodami ekstrakcyjnymi w środowiskach nie-fluorkowych. Wciąż prowadzone są intensywne prace nad praktycznym zastosowaniem innych, nowych ekstrahentów do ich rozdzielania w środowiskach nie zawierających jonów fluorkowych. Przyszłość stanowią niektóre trzeciorzędowe aminy wykazujące zdolności oddzielania Nb(V) od Ta(V) w układach zawierających kwas siarkowy i szczawiowy.

Otrzymano: 17-03-2017

LITERATURA

- [1] Report on Critical Raw Materials for the EU: http://eu.europa.eu/enterprice/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf, dostęp 28 sierpnia 2014 r.
- [2] F. Fairbrother, *The chemistry of niobium and tantalum*, Elsevier, 1968.
- [3] Zhaowu Zhu, Chu Yong Cheng, *Hydrometallurgy* 2011, **107**, nr 1-2, 1.
- [4] S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, *Solvent Extraction Ion Exchange* 1984, **2**, nr 4-5, 699.
- [5] M. Turkowska, M. Smolik, *Anal. Methods* 2016, **8**, nr 26, 5304.
- [6] O. Grossmann, *Z. Anal. Chem.* 1969, **245**, 135.
- [7] A.I. Nikolaev, V.G. Maiorov, I.V. Baklanova, *Russian J. Appl. Chem.* 2002, **75**, nr 11, 1748.
- [8] V.G. Maiorov, A.I. Nikolaev, *Hydrometallurgy* 1996, **41**, 71.
- [9] R. Caletka, i in., *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 1989, **131**, nr 2, 343.
- [10] S. Nishimura, i in., *Transactions Japan Inst. Metals* 1964, **5**, 39.
- [11] G.R. Waterbury, C.E. Bricker, i in., *Anal. Chem.* 1957, **29**, nr 10, 1474.
- [12] K.B. Higbie, i in., *Separation of tantalum-columbium by solvent extraction*, Report of Investigations 5239 (1956).
- [13] O.M. El-Hussaini, i in., *Min. Proces. Extract. Metal. Rev.* 2001, **22**, nr 4-6, 633.
- [14] M. Nete, W. Purcell, J.T. Nel, *JOM* 2016, **68**, nr 2, 556.
- [15] Yang Xiuli, Wang Xiaohui, Wei Chang, Zheng Shili, Zhang Yi, *Solvent Extraction Res. Develop.* 2013, **20**, 159.
- [16] Y. Xiu-li, W. Xiao-hui, S. Qing, X. Juan, Z. Shi-li, W. Chang, Y. Jinshu, *Yelian Bufen* 2012, **11**, 26.
- [17] V.G. Maiorov, A.I. Nikolaev, I.V. Tananaeva, *Tsvetnye Metally (Moscow, Russian Federation)* 2002, **7**, 62.
- [18] O.M. El-Hussaini, M.A. El-Hakam Mahdy, *Mineral Process. Extractive Metallurgy Rev.* 2001, **22**, nr 4-6, 633.
- [19] Pat. niem. DE 4207145 C1 19930429 (1993).

- [20] *Pat. jap.* JP 37015601 19621001 (1963).
- [21] I. Kushima, J. Moriyama, S. Nishimura, *Suiyokaishi* 1960, **14**, 212.
- [22] I. Kushima, J. Moriyama, S. Nishimura, *Suiyokaishi* 1960, **14**, 145.
- [23] I. Kushima, J. Moriyama, S. Nishimura, *Suiyokaishi* 1960, **14**, 140.
- [24] I. Kushima, J. Moriyama, S. Nishimura, *Suiyokaishi* 1960, **14**, 88.
- [25] G.H. Faye, W.R. Inman, *Transactions. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy and the Mining Society of Nova Scotia* 1957, **60**, 343.
- [26] G.H. Faye, W.R. Inman, *Canadian Mining Metallurgical Bull.* 1957, **50**, 609.
- [27] E.L. Koerner, M. Smutz, H.A. Wilhelm, United States Atomic Energy Commission [Unclassified and Declassified Reports Published by the Atomic Energy Commission and Its Contractors], ISC-802, 1956.
- [28] J.R. Werning, K.B. Higbie, J.T. Grace, i in., *Ind. Eng. Chem.* 1954, **46**, 644.
- [29] P.C. Stevenson, H.G. Hicks, *Ind. Eng. Chem.* 1953, **25**, 1517.
- [30] M. Nete, W. Purcell, J.T. Nel, *Hydrometallurgy* 2014, **149**, 31.
- [31] W.L. Hunter, *Trans. American Inst. Mining Metallurgical Petroleum Eng.* 1969, **245**, nr 9, 1999.
- [32] Ya.G. Goroshchenko, A.G. Babkin, V.G. Maiorov, i in., *Mat. Khim. Tekhnol. Redkomet. Syr'ya Conference*, 1966, 48.
- [33] Ya.G. Goroshchenko, A.G. Babkin, V.G. Maiorov, i in., *Zh. Prikl. Khim.* 1961, **34**, 43.
- [34] Ya.G. Goroshchenko, M.I. Andreeva, A.G. Babkin, *Zh. Prikl. Khim.* 1959, **32**, 1904.
- [35] W. Baronius, W. Geidel, W. Reinstoffe, *Mat. Intern. Symp., Wiss. Tech., Dresden* 1961, t. 1, 183.
- [36] *Pat. USA* 2871092 19590127 (1959).
- [37] K.B. Higbie, J.R. Werning, *Bureau of Mines Report of Investigations* 1956, 5239, 49.
- [38] J.R. Werning, K.B. Higbie, *Ind. Eng. Chem.* 1954, **46**, 2491.
- [39] R.A. Foos, H.A. Wilhelm, United States Atomic Energy Commission [Unclassified and Declassified Reports Published by the Atomic Energy Commission and Its Contractors] 1954, ISC-694, 71.
- [40] *Pat. USA* 2795481 (1957).
- [41] P.C. Stevenson, H.G. Hicks, *Anal. Chem.* 1953, **25**, 1517.
- [42] http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_2/images/pdfs/012.pdf
- [43] S. Nishimura, J. Moriyama, I. Kushima, *Trans. Japan Inst. Metals* 1964, **5**, nr 1, 39.
- [44] S. Nishimura, J. Moriyama, I. Kushima, *Trans. Japan Inst. Metals* 1963, **4**, nr 4, 259.
- [45] J.M. Fletcher, D.F.C. Morris, *Trans. Inst. Mining Met.* 1956, **65**, 487.
- [46] K. Nishimura, H. Trokawa, *Japan Analyst.* 1963, **12**, 933.
- [47] V.N. Startsev, Yu.I. Sannikov, *Zh. Neorg. Khim.* 1968, **13**, 1608.
- [48] C.J. Hardy, D. Scarjill, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1960, **13**, 174.
- [49] M.M. Privalova, V.F. Konoralova, *Zh. Neorg. Khim.* 1965, **10**, 251.
- [50] U.F. Gortlach, *Zh. Anal. Khim.* 1972, **26**, 2372.
- [51] Y.G. Frolov, A.F. Morgunov, i in., *Intern. Solvent Extraction Conference, France* 1974, 2197.
- [52] A.S. Chernyak, L.K. Tephoukhova, i in., *J. Appl. Chem. USSR* 1972, **45**, 327.
- [53] O.K. Keller, *Inorg. Chem.* 1963, **2**, 783.
- [54] M.J. Ungerer, D.J. van der Westhuizen, G. Lachmann, i in., *Hydrometallurgy* 2014, **144-145**, 195.
- [55] J.M. Gates, R. Sudowe, L. Stavsetra, i in., *Radiochim. Acta* 2009, **97**, nr 3, 167.
- [56] Vin Yi Yu, S.M. Khopkar, *Talanta* 1991, **38**, nr 9, 971.
- [57] S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, N. Nandi, *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 1986, **98**, nr 2, 247.
- [58] N.R. Das, B. Nandi, S.N. Bhattacharyya, *J. Radioanal. Chem.* 1981, **62**, nr 1-2, 53.
- [59] V.G. Maiorov, A.I. Nikolaev, V.K. Kopkov, *Zh. Prikl. Khim. (Sankt-Peterburg)* 1999, **72**, nr 6, 929.
- [60] R. Caletka, W. Fabian, V. Krivan, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1982, **310**, nr 1-2, 39.
- [61] A.D. Damodaran, *Prepr. Invited Talks Contrib. Pap. Symp. Solvent Extr. Met.* 1979, VI10/1-VI10/29.
- [62] T.H. Tunley, M. Fieberg, *National Institute for Metallurgy (South Africa)* 1976, **21**, 1154.
- [63] V. N. Startsev, V.P. Pastushenko, R.E. Feklistova, *Sbornik Nauchnykh Trudov - Vsesoyuznyi Nauchno-Issledovatel'skii Gornometallurgicheskii Institut Tsvetnykh Metallov* 1970, **19**, 88.
- [64] H.B. Desai, M.S. Pendharkar, M. Sankar Das, *Mat. Nucl. Radiat. Chem. Symp.*, 1966, t. 2, 98.
- [65] A.K. De, A.K. Sen, *Talanta* 1966, **13**, nr 6, 853.
- [66] N.S. Prasad, T.N. Ranganathan, M.S. Sastri, *Indian J. Technol.* 1966, **4**, nr 9, 268.
- [67] V.D. Ponomarev, G.P. Giganov, *Izv. Akad. Nauk Kazakh. SSR, Ser. Met., Obogashchen. Ogneuporov* 1959, **1**, 3.
- [68] D.I. Ryabchikov, M.P. Volynets, *Zh. Anal. Khim.* 1959, **14**, 700.
- [69] H. Marchart, F. Hecht, *Mikrochim. Acta* 1962, **50**, nr 6, 1152.
- [70] S.J. Lyle, A.D. Shendrikar, *Radiochim. Acta* 1964, **3**, 90.
- [71] T. Shigesuatsu, Y. Nishikawa, i in., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto* 1965, **43**, 347.
- [72] T. Sato, S. Kikuvhi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, **365**, 330.
- [73] P. Alimarin, N.A. Ivanov, I.M. Gibalo, *Zh. Anal. Khim.* 1969, **24**, 1521.
- [74] N.A. Ivanov, P. Alimarin, I.M. Gibalo, i in., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1970, **12**, 2664.
- [75] L. Wish, *Anal. Chem.* 1959, **31**, 327.
- [76] C. Djordjevic, H. Gorican, i in., *J. Less Common Metals* 1966, **11**, 342.
- [77] A.S. Abdel-Gawad, A.A. Abdel-Rassoul, i in., *Indian J. Chem.* 1970, **8**, 293.
- [78] V.A. Pronin, V.A. Tayurskij, V.D. Tsykhanskij, *Zh. Anal. Khim.* 1976, **37**, 59.
- [79] V.A. Pronin, V.A. Tayurskij, *Zh. Neorg. Khim.* 1976, **21**, 1288.
- [80] A.P. Rubel, V.A. Nazarento, *Zh. Neorg. Khim.* 1976, **21**, 1278.
- [81] Zh. Yanyu, H. Daxue Xuebao, *Ziran Kexueban* 2000, **21**, nr 3, 255.
- [82] N. Ivanov, I. Gibalo, *Dokl. Bolgarskoi Akad. Nauk* 1976, **29**, nr 8, 1153.
- [83] B.N. Laskorin, G.E. Kaplan, T. A. Uspenskaya, i in., *Razdelenie blizkikh po svoistvam redkikh metalov* 1962, 71.
- [84] *Pat. RPA* 9001073 (1990).
- [85] N.R. Das, P. Chattopadhyay, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1987, **109**, nr 1, 45.
- [86] N.A. Pasekova, I.M. Gibalo, I.G. Dmitrienko, i in., *Zh. Anal. Khim.* 1978, **33**, nr 9, 1796.
- [87] M. Ejaz, *J. Radioanal. Chem.* 1975, **27**, nr 1, 67.
- [88] S.A. Markland, G.V. Jeffreys, *Mat. Int. Solvent Extr. Conf.* 1974, t. 3, 2185.
- [89] C. Djordjevic, D. Sevdic, *Croat. Chem. Acta* 1967, **39**, 155.
- [90] O.M. Petrukhin, I.P. Alimarin, *Zavodskaya Laboratoriya* 1966, **32**, nr 10, 1239.
- [91] I.P. Alimarin, O.M. Petrukhin, Chieh Yun-Hsien, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1961, **136**, 1073.
- [92] J.Y. Ellenburg, G.W. Leddicotte, F.L. Moore, *Anal. Chem.* 1954, **26**, 1045.
- [93] G.W. Leddicotte, F.L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 1618.
- [94] I.V. Baklanova, V.G. Maiorov, A.I. Nikolaev, i in., *Tsvetnye Metally (Moscow)* 2001, **8**, 75.
- [95] M.M. Tanauaiko, O.P. Vdovenko, V.V. Shevehuk, *Ukr. Khim. Zh.* 1973, **39**, nr 9, 939.
- [96] C.K. Kuin, W.W. Meinke, *Anal. Chem.* 1963, **35**, 2135.
- [97] F.L. Moore, *Anal. Chem.* 1955, **27**, 70.
- [98] A. Jurriaanse, F.L. Moore, *Anal. Chem.* 1966, **38**, 964.
- [99] A.T. Casey, A.G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959, **10**, 289.
- [100] V.G. Mayorov, A.I. Nikolaev, *Hydrometallurgy* 2002, **66**, 77.
- [101] F. Miller, *Talanta* 1974, **21**, 685.
- [102] M. Kyr, *Radiochem. Acta* 1964, **2**, 202.
- [103] R.A. Alekprov i in., *Radiokhimiya* 1968, **10**, 241.
- [104] M.J. Herak, M. Janko, K. Blazevic, *Croat. Chem. Acta* 1969, **41**, 85.
- [105] V.B. Tikhomirov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1961, **139**, 1416.
- [106] *Pat. USA* 2943912 (1957).
- [107] A.I. Nikolaev, V.G. Maiorov, A.G. Babkin, *Probl. Izucheniya Osvoeniya Prirodnikh Resursov Severa* 1973, 171.
- [108] A.I. Nikolaev, A.G. Babkin, V.G. Maiorov, *Khim. Tekhnol. Pererab. Redkometal. Syr'ya Kol'sk. Poluostrova* 1972, 111.
- [109] A.M. Rozen, Yu.I. Murinov, i in., *Radiokhimiya* 1972, **14**, 751.
- [110] O. Navratil, B.S. Jenson, *J. Radioanal. Chem.* 1970, **5**, 313.
- [111] B.F. Myasoedov, W.P. Molochnikova, i in., *Radiokhimiya* 1970, **12**, 829.
- [112] I.P. Alimarin, R.L. Podvalnaya, *Zh. Anal. Khim.* 1946, **1**, 30.
- [113] V.M. Tarayan, E.N. Ovsepyan, i in., *Zh. Anal. Khim.* 1972, **27**, 19.
- [114] A.K. Babko, A.I. Volkova, *Zh. Neorg. Khim.* 1963, **7**, 2345.
- [115] M.J. Kabangu, P.L. Crouse, *Hydrometallurgy* 2012, **129-130**, 151.
- [116] M.N. El-Hazek, i in., *Arabian J. Chem.* 2012, **5**, nr 1, 31.
- [117] A. Agulyansky, i in., *Chem. Eng. Process.* 2004, **43**, 1231.
- [118] Ch. Huifang, H. Wannian, *Zh. Yuqi, Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 1996, **6**, nr 3, 40.
- [119] N.V. Deorkar, S.M. Khopkar, *Analyst* 1991, **11**, nr 9, 961.
- [120] M.M. Herak, V. Jagodic, M.J. Herak, *Croat. Chem. Acta* 1967, **39**, 89.
- [121] M. Ziegler, O. Glemser, Oskar, A. Baeckmann, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1960, **172**, 105.



Łukasiewicz
Instytut
Nowych Syntez
Chemicznych

Gliwice, 03.04.2023

Magdalena Turkowska

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „Przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielania tantalu od niobu”, Przem. Chem. 2017, 96, 6, 1410 mój udział polegał na przygotowaniu przeglądu literaturowego, redakcji pierwszej wersji manuskryptu oraz pełnieniu roli autora korespondencyjnego.

Magdalena
Turkowska



Article

Solvent-Impregnated Sorbents for Tantalum from Niobium Separation Using a Fixed-Bed Column

Magdalena Turkowska ^{1,*}, Krzysztof Karoń ², Andrzej Milewski ² and Agata Jakóbi-Kolon ²

¹ InorChem Centre for Research and Development, Łukasiewicz Research Network New Chemical Syntheses Institute, Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice, Poland

² Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice, Poland; krzysztof.karon@polsl.pl (K.K.); andrzej.milewski@polsl.pl (A.M.); agata.jakobik@polsl.pl (A.J.-K.)

* Correspondence: magdalena.turkowska@ins.lukasiewicz.gov.pl

Abstract: Reactor-grade niobium steel is used as a construction material for nuclear reactors. In this case, the presence of tantalum, which is characterized by a 20 times higher active cross section for capturing thermal neutrons than the cross section of niobium (¹⁸¹Ta: 21.3 barn), cannot exceed 100 ppm. Analytical methods for quality and new separation method development control need very pure niobium matrices—niobium compounds with a low tantalum content, which are crucial for preparing matrix reference solutions or certified reference materials (CRMs). Therefore, in this paper, a new, efficient method for separating trace amounts of Ta(V) from Nb(V) using extraction chromatography with the use of sorbents impregnated with methyl isobutyl ketone MIBK solvent is proposed. Various types of MIBK-impregnated sorbents were used (AG[®] 1-X8 Anion Exchange Resin, AMBERLITE[™] IRC120 Na Ion Exchange Resin, SERVACEL[®] Cellulose Anion Exchangers DEAE 52, active carbons of various grain size, carbonized blackcurrant pomace, carbonized chokeberry pomace, bentonite, and polyurethane foam in lumps). The highest tantalum removal efficiency was determined using active coal-based materials (>97%). The separation effectivity of tantalum from niobium was also determined in dynamic studies using a fixed-bed column with MIBK-impregnated active carbon. Solutions of various Nb:Ta weight ratios (1:1, 100:1, 1000:1) were used. The most impressive result was obtaining 70 mL of high purity niobium solution of tantalum content 0.027 ppm (in relation to Nb) with 88.4% yield of niobium from a solution of Nb:Ta, weight ratio 1000:1 (purge factor equaled 35,000). It proves the presented system to be applicable for preparation of pure niobium compounds with very low contents of tantalum.



Citation: Turkowska, M.; Karoń, K.; Milewski, A.; Jakóbi-Kolon, A. Solvent-Impregnated Sorbents for Tantalum from Niobium Separation Using a Fixed-Bed Column. *Materials* **2022**, *15*, 1513. <https://doi.org/10.3390/ma15041513>

Academic Editor: Carlos Manuel Silva

Received: 24 January 2022

Accepted: 15 February 2022

Published: 17 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: niobium; tantalum; separation; activated carbon; methyl isobutyl ketone

1. Introduction

Niobium (Nb) and tantalum (Ta) are extremely important for a number of industrial branches, including the automotive, aviation, and space, construction, military, nuclear, electronic, and chemical industries [1,2] as well as for implantology [3]. Due to their excellent physical and chemical properties (high melting point, very high heat, and electric conductivity), as well as due to the lack of comparable substitutes in terms of pricing, Nb and Ta are often considered “strategic raw materials” [4,5]. Niobium is a key component of high strength low-alloy steel (HSLA) and addition of Nb in some parts per million strengthens this steel without deterioration of its plasticity. The production of HSLA constitutes almost 90% of the global use of Nb [6,7]. The remaining market for niobium [8,9] involves the production of superconducting magnets, cladding for nuclear fuel, medical implants, electronic components, optical lenses, and refractory metal superalloys [10]. The global production of niobium is 100,000 t per year, while the production of tantalum ranges from 500 to 2000 t per year due to its lower quantity in nature [11]. The major application of tantalum is the production of electronic capacitors (60% of annual production of tantalum

is used for the production of powder for capacitors) and specialized alloys for cutting tools, implants, military ammunition, and plane parts. Despite their strategic applications, Nb and Ta remain sparsely known elements to the majority of the public, and relatively little attention is paid to processing these two elements [11].

Technologically advanced applications of niobium usually require input materials with a purity of at least 99.5 wt.%, while tantalum concentrates have market value if the content of Ta is 20 wt.%. In all these raw materials, niobium is always present with tantalum and other elements, such as titanium, tungsten, zirconium, molybdenum, and hafnium [12]. The presence of these dopants has a negative effect on the mechanical properties of metallic niobium. In the case of niobium steel applied as construction materials for nuclear reactors, the presence of tantalum, which is characterized by an active cross section 20 times higher for capturing thermal neutrons than the cross section of niobium (^{181}Ta : 21.3 barn), can lead to the formation of unfavorable long-life radioactive isotopes. Therefore, it is critical to lower the content of Ta and other impurities in niobium materials below 100 ppm (so-called reactor grade). The biggest problem is the purification and separation of tantalum from niobium, as both of these elements belong to Group 5, have an almost identical atomic and ionic radius (as a result of the contraction of lanthanide), and behave similarly [13,14]. However, in some cases, they show subtle differences in properties, which can be used to separate them using extraction methods, the ion-exchange method, adsorption methods, or fractional distillation of volatile chlorides.

Currently, all the most important and commercial-processing methods involve the fluorination of Nb(V) and Ta(V) in their ores [15,16] or high-quality Nb-Ta concentrates during dissolution using fluoride agents, such as HF, HF with the addition of another mineral acid, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ [17], or molten salts, which are the source of fluoride ions $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ [18,19], KF, and KF-HF [20]. Differences in the solubility of fluoride anion complexes of Nb(V) and Ta(V) in various organic solvents are utilized in solvent extraction in a liquid-liquid system, which was developed by Ames Laboratory and the U.S. Bureau of Mines in 1957 [21].

In HF solutions with a concentration of >35%, the ion $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ is dominant, while for lower HF concentrations, this ion is converted to $[\text{NbF}_6]^-$. For Ta(V), low concentrations of HF lead to the dominance of $[\text{TaF}_7]^{2-}$, while higher concentrations favor the formation of $[\text{TaF}_6]^-$. The differences in the dissociation constants and the formation constants, relevant acids H_2TaF_7 and H_2NbOF_5 are responsible for the separation of Nb(V) and Ta(V) (the formation constant of H_2TaF_7 is higher than the formation constant of H_2NbOF_5) [14,21].

The majority of the works were dedicated to the application of inert solvents for the extraction and separation of Nb(V) and Ta(V) from acid media containing HF, where the selective extraction of Ta(V)/Nb(V) was achieved by controlling the concentration of HF and the concentration of mineral acids and the concentration of metals [22–24]. Solvents such as: tributylphosphate (C_4H_9)₃PO₄ (TBP), n-octyl alcohol $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ (OCL), and methyl isobutyl ketone $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (MIBK) [22,25] have been applied for separation and purification of Nb(V) and Ta(V) from HF solutions in the presence of H_2SO_4 or HCl, whereas no commercial application was reported for amines [22].

In the extraction and separation of Ta(V) and Nb(V) from fluoride solutions, MIBK is most frequently applied in the extraction and separation of Ta(V) and Nb(V) due to its high selectivity for Ta(V) and Nb(V), low density (0.802 mg/L), and viscosity (0.58 cP at 20 °C) [26]. For hydrofluoric acid HF, the most efficient separation was obtained when the concentration of free hydrofluoric acid (constituting the difference between the total concentration of HF in composition and the concentration of F^- in all Nb(V) and Ta(V) fluoride complexes) was minimum [27]. A low percent of Nb(V) extraction was the result of hydrolysis of H_2NbF_7 to H_2NbOF_5 that was not extracted with MIBK [28]. In systems such as HF + HNO_3 or HF + H_2SO_4 , the selective extraction of Ta(V)/Nb(V) using MIBK was observed for the concentration of mineral acids to be <8 M [28,29]. The efficiency of extracting Nb(V) from HF + H_2SO_4 using MIBK was better for the high ratio of the organic phase to aqueous one (O/A > 4), whereas the efficiency of extracting Ta(V) was hampered

under such conditions. The effect of H_2SO_4 in fluoride solution on the extraction of Ta(V) and Nb(V) by MIBK was related to the salt effect [23,30].

However, the method of conventional liquid-liquid extraction (LLE) is economically and ecologically unfavorable, as it generates toxic waste due to the use of a large amount of solvents and their losses resulting from volatility or partial blending with the aqueous phase. The application of impregnated sorptive materials containing the relevant organic solvent for metal extraction with the use of reverse chromatography [31,32]—RPEC (Reversed Phase Extraction Chromatography)—is the solution to these problems. The RPEC uses the difference between the coefficient of two non-blending phases, namely the stationary phase, which is the extraction solvent placed on the porous hydrophobic medium, and the mobile phase, which is the solution of acid, base, or salt. Organic polymers, cross-linked styrene copolymers, solvent-impregnated resins, cross-linked copolymers of styrene polyurethane foam (PUF), as well as silica gel, diatomaceous earth, or powdered cellulose can be the medium for the stationary phase. Newly developed organic solvent carriers, such as bispropylurea bridged polysilsesquioxane [33], may contribute even more to this technique. The RPEC method can be implemented in a column or thin-layered variant where separation is carried out on a thin layer of sorbent placed on the bed made of glass, plastics, and aluminum. In such extraction systems, losses of organic solvent are strongly limited by immobilization, thanks to which corrosion problems of apparatuses are minimized, and economic as well as ecological considerations are taken into account.

The RPEC method was used for sorption and separation of Nb(V) and Ta(V) on Amberlite XAD-7 impregnated with MIBK [34], Amberlite XAD-7 impregnated with p-tert-butylsulfonylethylarene (SOCA) [35], Kel-F[®] resin (PCTFE polychlorotrifluoroethylene, Daikin Chemical Europe GmbH, Düsseldorf, Germany) impregnated with MIBK or DIPK [36], MIBK-saturated Teflon-6 [37], bis (2-ethylhexyl)phosphorus HDEHP placed on silica medium [38], polyurethane foam PUF impregnated with DAM, TBP, and MIBK [32].

It should be emphasized that in a majority of the separation cases described in the literature, solutions containing the comparable amounts of Nb(V) and Ta(V), or a little excess of one element with regard to the other one, was subjected to separation. These methods mainly concern the separation of the elements in question from their ores and their subsequent separation; however, the level of purification is not very deep (purity not greater than 99% [18]), but is generally lower [39,40]. However, for many currently applied separation methods, their efficiencies for a high initial ratio with respect to the content of niobium to tantalum, i.e., for separation of lower and lower contents of tantalum from niobium, are of great interest. This data is generally unavailable, but it constitutes crucial criteria for evaluating the method for its usability in obtaining high purity products.

The objective of this work was to develop and investigate the efficiency of separating trace amounts of Ta(V) from Nb(V) using extraction chromatography with the use of sorbents impregnated with MIBK solvent, and to propose a new separation system for the preparation of niobium compounds with low tantalum content. These studies are intended to show the possibility of obtaining very pure niobium matrices, namely niobium compounds with a low Ta content, which are crucial for preparing matrix reference solutions or certified reference materials (CRMs). This should decrease the limit of quantification (LOQ) of tantalum in niobium using a direct instrumental method, namely ICP-OES, for the quantification level of $LOQ \leq 10^{-4}\%$ Ta per Nb, which is currently impossible due to the lack of availability of these products on the market [41,42].

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Reagents

The following sorbents were purchased: AG[®] 1-X8 Anion Exchange Resin, analytical grade, 100 ÷ 200 mesh, chloride form (Bio-Rad, Hercules, CA, USA); AMBERLITE[™] IRC120 Na Ion Exchange Resin; SERVACEL[®] Cellulose Anion Exchangers DEAE 52 (Heidelberg, Germany); active carbon of grain size 0.5 ÷ 0.75 mm (Merck, Darmstadt, Germany; pul-

verized activated carbon p.a. (Avantor, Gliwice, Poland), carbonized blackcurrant pomace, carbonized chokeberry pomace, bentonite, and polyurethane foam in lumps.

The following reagents and solutions were used: hydrofluoric acid (47 ÷ 51% Normatom[®], VWR, Radnor, PA, USA); nitric acid (67 ÷ 69% Normatom[®], VWR, Radnor, PA, USA); hydrogen peroxide (30% Normapure[®], VWR, Radnor, PA, USA); ammonia solution (28% Normapure[®], VWR, Radnor, PA, USA); methyl isobutyl ketone MIBK (99%, Merck, Darmstadt, Germany); diammonium oxalate monohydrate aqueous solution 4% (analytical grade, Avantor, Gliwice, Poland); fluoride standard solution (1000 mg/L, Merck, Darmstadt, Germany); methyl orange (Avantor, Gliwice, Poland) aqueous solution 0.1%; buffer solution (TISAB II, Merck, Darmstadt, Germany); and Nb(V) oxide (Nb₂O₅, Specpure, Johnson-Matthey, London, England; Nb₂O₅, 99.99%, Acros Organics, Geel, Belgium) Ta(V) oxide (Ta₂O₅, Specpure, Johnson-Matthey, London, England) were used to prepare solutions of various Nb:Ta weight ratios. Calibration solutions were prepared from commercially available ICP tantalum and niobium standards traceable to SRM from NIST (concentration 1000 mg/mL in traces HNO₃ and HF, Inorganic Ventures, Christiansburg, VA, USA). Argon of special purity for spectroscopy 99.999% (Technogas, Gliwice, Poland) and ultrapure water (ASTM Class 1, <18 MU cm⁻¹) were also used.

2.2. Apparatus

Based on our previous studies of tantalum determination in the niobium matrix [41,42], depending on the tantalum content in niobium, Ta determination was performed using a Varian 810-MS inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) (Varian, Palo Alto, CA, USA) (<3 ppm Ta in Nb) or a iCAP 7400+ MFC Duo inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) (Thermo) (>3 ppm Ta in Nb) equipped with a Duo EMT Torch Kit, cyclonic spray chamber, and sea spray nebulizer. The standards of tantalum with proper niobium matrix concentration were used. The niobium compound used as the matrix was purified from Ta by solvent extraction [42]. The parameters for tantalum analysis using the ICP-AES apparatus were as follows: RF power 1.35 kW, plasma flow 12 L/min, coolant gas flow 14 L/min, auxiliary gas flow 0.5 L/min, nebulizer gas flow 0.4 L/min, pump rate 80 rpm, and emission lines $\lambda_{Ta} = 233.1, 240.0, \text{ and } 263.5 \text{ nm}$. The parameters for tantalum analysis using the ICP-MS apparatus equipped with a micromist nebulizer, quartz Scott spray chamber (3 °C), platinum sampler cone, and nickel skimmer cone were as follows: RF power: 1.4 kW; plasma gas flow (argon): 17 L/min; auxiliary gas flow (argon): 1.7 L/min; nebulizer gas flow (argon): 1.00 L/min; pump rate: 4 rpm; sheath gas flow (argon): 0.2 L/min; and number of scans: 10, m/z : 181. Niobium content was determined by ICP-AES and the parameters were as follows: RF power: 1.35 kW; plasma flow: 12 L/min; coolant gas flow: 14 L/min; auxiliary gas flow: 0.5 L/min; nebulizer gas flow: 0.4 L/min; pump rate: 80 rpm; and emission lines: $\lambda_{Nb} = 309.4, 313.0, 316.3, \text{ and } 319.4 \text{ nm}$. The concentration of fluoride ions was measured using an ion meter (720 A, Thermo Electron Orion, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA).

2.3. Feed Solution Preparation

Nb-Ta solutions were prepared using a modular high pressure microwave digestion system (Multiwave 3000, Anton Paar, Graz, Austria) as described earlier [42]; briefly: The Nb and Ta pentoxide mixtures were digested with concentrated HF and HNO₃ acids (7:4 v/v) using high-pressure microwave system to obtain the sample of the requested Nb:Ta weight ratio (1:1 and 100:1); for samples of lower Nb:Ta ratio (1000:1) a standard tantalum solution was used instead of the solid Ta compound. The solutions were then evaporated, almost to dryness (the precipitate should stay slightly wet), to remove free fluoride ions, and diluted with water to proper volume. The solution should contain trace amounts of fluoride ions (0.001 ÷ 0.01%).

2.4. Solvent-Impregnated Coals Preparation and Characterization

Coals (active carbon of grain size 0.5 ÷ 0.75 mm (C1), pulverized activated carbon (C2), and carbonized fruit (blackcurrant (C3) and chokeberry (C4)) pomace, was immersed with MIBK using the vacuum method and then the sorbent was left to achieve air-dry condition and placed in sealed container. Furthermore, some other sorption materials (strong base anion exchange resin (S1), strong acid cation exchange resin (S2), bentonite (S3), cellulose ion exchanger (S4), and polyurethane (PUR) foam in lumps (1 ÷ 2 mm) (S5) were solvent-loaded in the same way.

The carbon-based sorbents, prior the solvent load, were analyzed using a scanning electron microscope (Phenom Pro Desktop SEM—Phenom-World B.V., Eindhoven, The Netherlands) equipped with an EDS detector.

2.5. Preliminary Sorption Studies (Batch Mode)

A 3.5 g of solvent-impregnated sorbent was shaken with 50 mL of solution containing 7500 mg/L Nb and 1.335 mg/L Ta (178 ppm of Ta in relation to Nb) for 24 h, at room temperature (22 ± 1 °C). Then the sorbent was separated from the solution and the concentration of examined metal ions in the remaining solution (c) was measured using the ICP-AES apparatus. Based on the measured value, the removal efficiency (E (%)) was calculated using the following Equation (1):

$$E = \frac{[c_0 - c]}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

where:

c_0 —the initial concentration of metal ions in the solution (mg/L)

c —the final concentration of metal ions in the solution (mg/L).

A separation factor (SF), defined as the ratio of the tantalum partition coefficient (D_{Ta}) to the niobium partition coefficient (D_{Nb}) in the studied system, was introduced to evaluate the separation potential of the studied metals.

$$SF = \frac{D_{Ta}}{D_{Nb}} = \frac{E_{Ta} \times [100 - E_{Nb}]}{E_{Nb} \times [100 - E_{Ta}]} \quad (2)$$

where:

D_{Nb} , D_{Ta} —partition coefficient of Nb and Ta in the studied system

E_{Nb} , E_{Ta} —removal efficiency of Nb and Ta (%).

2.6. Separation of Tantalum from Niobium Using Fixed-Bed Column

The feed solution of Nb and Ta (prepared according to Section 2.3) was pumped through a column filled with 3.5 g of solvent-impregnated coal (C1) (bed height 18 cm, diameter 0.8 cm) by peristaltic pump with a constant flow rate of 0.2 mL/min. The fixed-bed columns were pretreated with a hydrofluoric acid solution of concentration 0.004%. Column effluent samples were collected in fractions of 10 mL. Tantalum and niobium contents in fractions were determined by ICP-AES or ICP-MS methods (Section 2.2). Experiments for all three initial Nb:Ta ratios were performed in duplicate, and the results presented are the mean values.

2.7. Stripping Tantalum from Solvent-Impregnated Active Coal (Batch Mode)

Approximately 3 g of solvent-impregnated active coal was contacted with a Nb and Ta ion solution of various Nb:Ta weight ratios ($t = 24$ h, $V = 30$ mL). The sorbent was then filtered and gently drained using filter paper and mixed for 15 min with a 40 mL solution of 4% ammonium oxalate or 15% hydrogen peroxide. The stripping procedure was repeated five times; for each step a fresh portion of stripping solution was used. The concentration of tantalum in the obtained solutions (after sorption and after desorption) was determined using the ICP-AES method. Standards of the same concentration of a stripping agent were

used to eliminate matrix effects [42]. The desorption efficiency (DE (%)) was calculated using the Equation (3):

$$DE = \frac{m_D}{m_s} \times 100\% \quad (3)$$

where:

m_D —the amount of tantalum ions desorbed (mg)

m_s —the amount of tantalum ions loaded (mg).

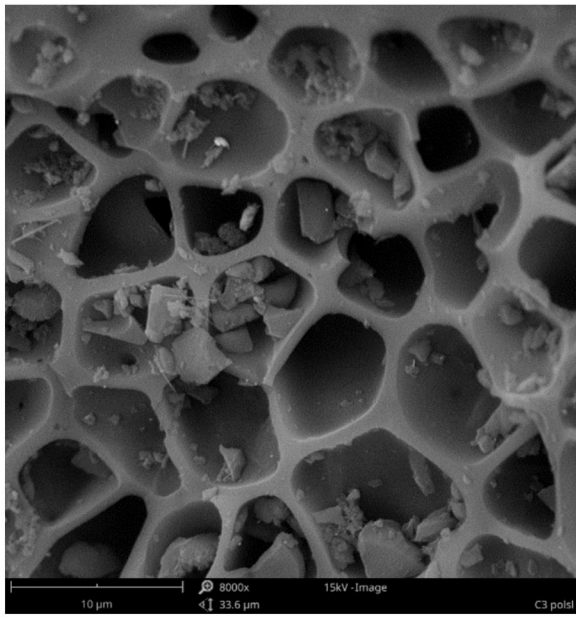
3. Results

3.1. Carbons Characterization

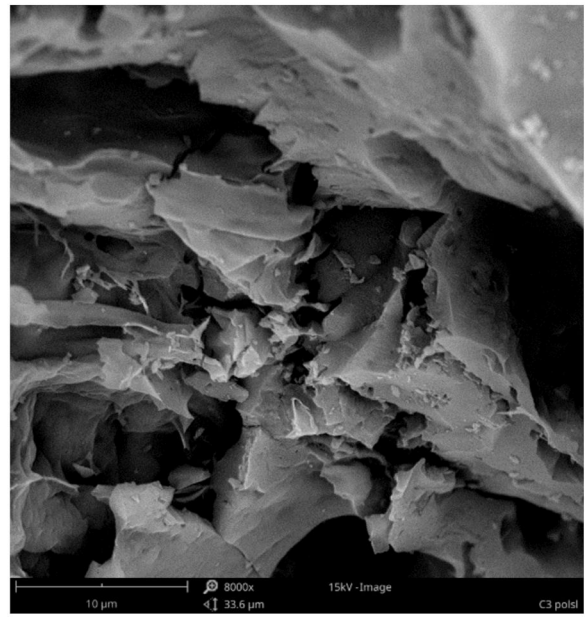
The carbons used for the preparation of carbon-based sorbents prior to solvent loading were characterized by using scanning electron microscopy as SEM micrographs (Figure 1). The analysis has shown that not only do the studied coals differ from each other, but also different structures can occur within one type of coal (Figure 1a vs. Figure 1b, Figure 1c vs. Figure 1d, Figure 1e vs. Figure 1f and Figure 1g vs. Figure 1h). All materials were not homogeneous, and in all coals, there particles could be found with different porosities, compacted clods, or even fibrous structures. The material C1 (active carbon of grain size $0.5 \div 0.75$ mm) is highly porous with grains full of visible pores with a diameter of $5 \div 11$ μm with smooth walls (Figure 1a) and with grains of a structure of less dense walls, but also of a large surface area (Figure 1b). Pulverized activated carbon (C2) has smaller (Figure 1d) and larger (Figure 1c) pores with smooth (Figure 1c) and rougher (Figure 1d) walls and an elongated shape. Both materials seem to have well developed porosity and surface, so they should be very effective sorbent. Our results confirmed that both C1 and C2 were very effective in Ta removal, reaching an efficiency of approximately 97% removal. C3 coal (carbonized blackcurrant pomace) is much less porous. Although there were some particles with relatively high pores (Figure 1e), there was also a high content of more compact, rather non-porous clods (Figure 1f). The pore structure is slightly disturbed, presumably by crystals of inorganic compounds that may be present in incinerated plant material (Figure 1e). This structure suggests, then, a lower surface and sorption properties; however, the surface area of nonporous pieces seems to be well-developed (Figure 1f). This is rather illusory, because material C3 had the lowest efficiency in Ta removal (81%) of all carbons used. The least macroporous material appeared to be C4 carbon obtained from chokeberry pomace. It consists of lumps with a compact structure (Figure 1g) and a form similar to nanotubes or fibrous structures (Figure 1h). This material is also less porous than C1 and C2, but due to fibers, its surface should be more developed than C3, so it should have a better sorption efficiency from it. In fact, this material had a bit better efficiency in Ta removal than C3, but still lower than activated carbons C1 and C2. On the basis of these results, it can be concluded that C1 and C2 coals, due to their macroporous structure, are better candidates as carriers for organic solvent.

3.2. Preliminary Sorption Studies

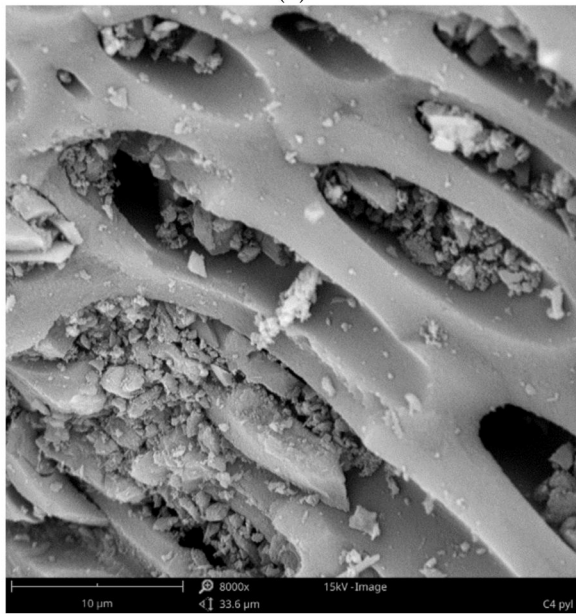
The sorption properties of prepared solvent-impregnated coals (C1, C2, C3, C4) and some other MIBK-loaded sorption materials (S1, S2, S3, S4, S5) were preliminarily tested in batch studies under the same conditions (mass of sorbent: 3.5 g, volume of Ta and Nb solution (178 ppm of Ta per Nb: 50 mL, contact time: 24 h, and temperature: 22 ± 1 °C). The removal efficiency (E (%)) and separation factor (SF) for both elements studied were determined (Table 1) to indicate the best material for the column Ta from Nb separation.



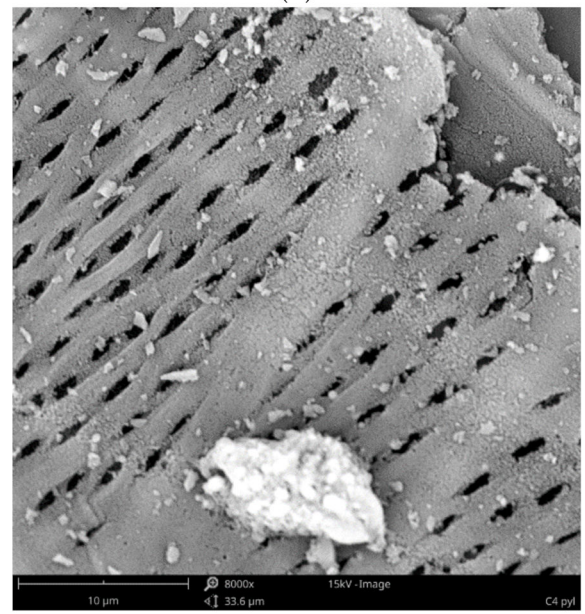
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 1. Cont.

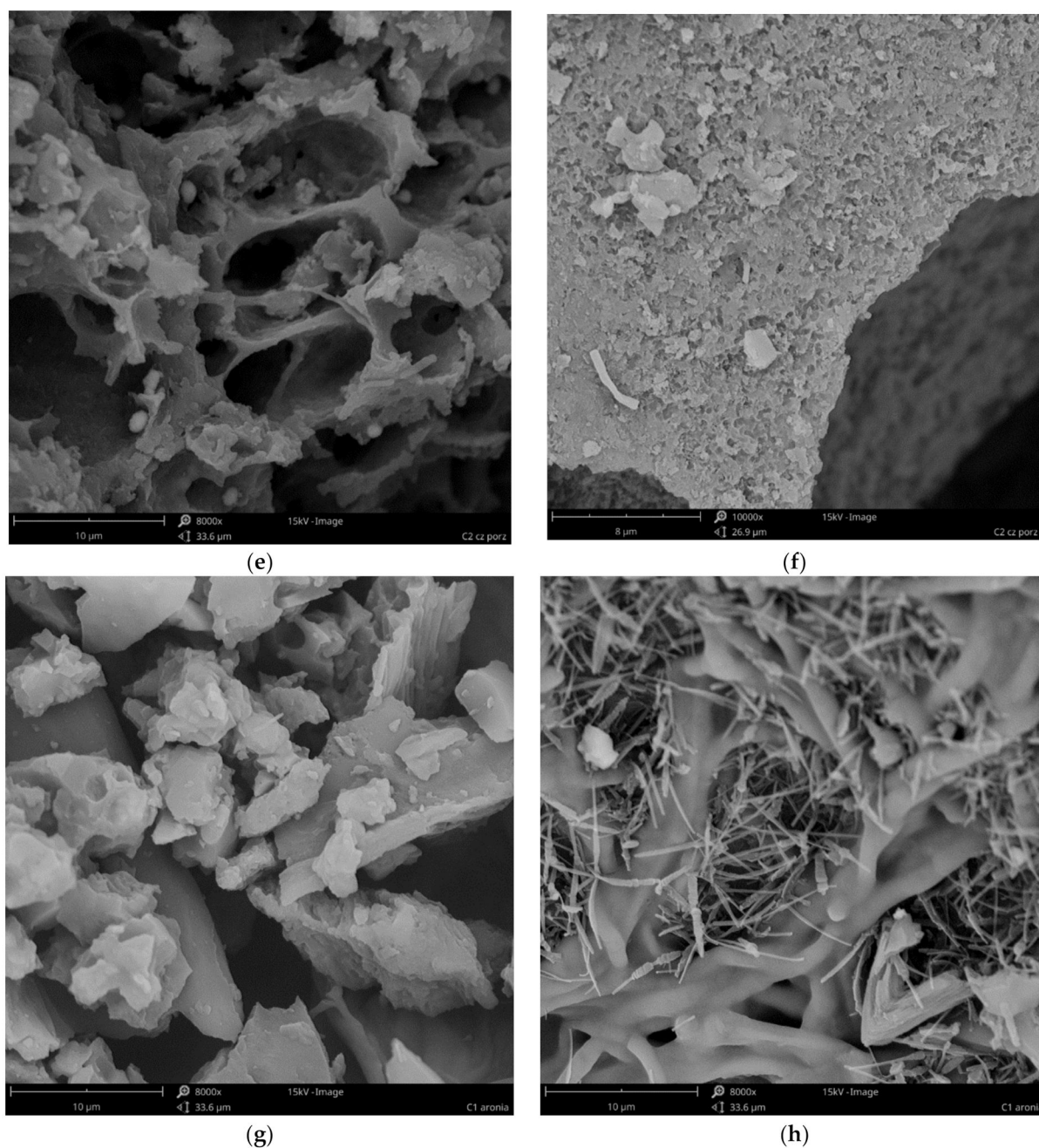


Figure 1. SEM micrographs of coals (magnification 8000 \times and 10000 \times (f)), (a,b)—C1 (active carbon of grain size 0.5–0.75 mm), (c,d)—C2 (pulverized activated carbon), (e,f)—C3 (carbonized blackcurrant pomace), (g,h)—C4 (carbonized chokeberry pomace).

The highest tantalum removal efficiency was determined using active coals-based materials (>97%). Very good Ta sorption was also observed on MIBK-modified strong base anion exchange resin as well as on MIBK-soaked PUR foam (96% and 95%, respectively). The element was hardly retained on solvent-impregnated strong acid cation exchange resin (only 3.4%).

Niobium, in contrast to tantalum, was not retained by any carbon-based materials (C1–C4), nor by MIBK-impregnated PUR (removal efficiency close to 0%). The highest niobium removal efficiency (74%) was determined using bentonite soaked with MIBK and moderate sorption was observed when using modified strong base anion exchange resin (41%).

Table 1. Removal efficiency and separation factor of tantalum and niobium on various MIBK-impregnated materials.

	Material Modified with MIBK	Removal Efficiency of Ta E_{Ta} (%)	Removal Efficiency of Nb E_{Nb} (%)	Separation Factor SF
C1	active carbon	>97	<1.5 *	>2123
C2	pulverized activated carbon	>97	<1.5 *	>2123
C3	carbonized blackcurrant pomace	81	<1.5 *	>280
C4	carbonized chokeberry pomace	85	<1.5 *	>372
S1	strong base anion exchange resin	96	41	35
S2	strong acid cation exchange resin	3.4	9.6	0.3
S3	bentonite	82	74	1.6
S4	cellulose ion exchanger	45	14	5.0
S5	polyurethane foam in lumps	95	<1.5 *	>1248

* The removal efficiency was close to 0%, but maximal estimated niobium determination error was taken into consideration.

The separation factor was then calculated to estimate the separation potential of the studied system towards Ta and Nb. For this purpose, when the results of the determination of niobium before and after contacting with MIBK-immersed material did not differ significantly (removal efficiency close to 0%), the value of maximal estimated niobium determination error (1.5%) as the niobium removal efficiency was used for the calculations. This enabled us to estimate the minimal possible separation factors for studied systems and their comparison. This standardization is essential; otherwise, in the case of materials that do not remove niobium (E_{Nb} endeavors to 0 thus SF endeavors to ∞), the comparison of their separation potential was impossible or could be seriously misleading if, based on calculations, the niobium removal efficiency of one material is 0.1% and for the second, 0.01%. In this case, and in practice, niobium is not extracted by both materials (E_{Nb} equals approx. 0%) and such a difference is the result of the unavoidable determination method error. However, the separation factor calculated for the second material will be almost 10 times higher than for the first material, which is misleading and incorrect.

Based on the calculations, the highest separation factor was determined for active coals-based materials (>2123). Thus, one of these materials was selected for column studies. The active carbon of greater grain size (C1) was selected as a material suitable for flow studies without risk of column clogging.

3.3. Separation of Tantalum from Niobium Using Fixed-Bed Column

The separation effectivity of tantalum from niobium fluoride complexes on MIBK-impregnated active carbon (C1) was determined in flow system studies. Solutions of various Nb:Ta weight ratios were pumped through fixed-bed columns with a constant flow rate of 0.2 mL/min. This flow rate was selected based on preliminary studies performed in the range of 0.2 ÷ 1 mL/min, which proved that this flow rate range is within the kinetic area and the flow rate of 0.2 mL/min is the best for Ta from Nb removal.

The results of tantalum separation from niobium are shown in the Figures 2–4 and in Table 2. The breakthrough curves of niobium proved that this element was not retained on the tested material. The lower concentration of the metal ion in the first fraction is the result of the dilution of the feed solution with hydrofluoric acid solution (0.004%) that remained in the column among the bed grains after the pretreatment process. This decreases overall niobium yield in the process of its purification from tantalum, but it is inevitable and must be considered when the preparative system is calculated. However, in the proposed system, the niobium losses were not very large and were equal to 5 ÷ 10%, depending on the final product purity (Table 2). The breakthrough curves of tantalum proved to have a high affinity of tantalum ions for MIBK-impregnated active carbon, and thus high niobium from tantalum purification potential of the tested material. Tantalum operational capacity of the column used was different depending on the desired purity of niobium and the Nb:Ta ratio in the feed solution. It was equal to f.ex. 34, 1.7, and 0.16 mg/g for niobium purity

and 320,000, 106, and 0.027 ppm Ta, obtained from a solution of Nb:Ta ratios 1:1, 100:1, and 1000:1, respectively. The most impressive result is obtaining 70 mL of a high purity niobium solution of tantalum content 0.027 ppm (in relation to Nb) with a yield of 88.4% niobium from a solution of 1000 ppm of tantalum in relation to the niobium content. This means that the purge factor was 35,000, which is a great achievement. As mentioned in the introduction, recently published papers mainly concern the separation of the elements from their ores and their subsequent separation, and the level of purification is not very deep. The highest reported purity of niobium is about 99.5% [43], 99% [18], 98.88% [40], or 87% [39]. In our studies, such material is only a starting material for the obtaining ultrapure niobium, so it is difficult to compare the cited results with ours.

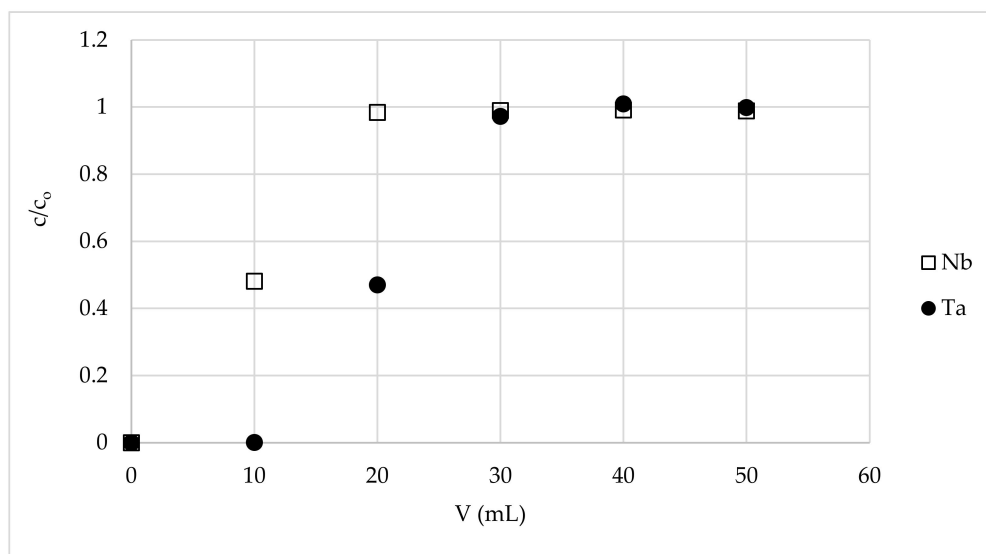


Figure 2. The breakthrough curves of Nb and Ta on a fixed-bed column with MIBK-impregnated active coal (m = 3.5 g, h = 18 cm, d = 0.8 cm, flow rate = 0.2 mL/min, feed solution Nb:Ta weight ratio = 1:1, temp. = 22 ± 1 °C).

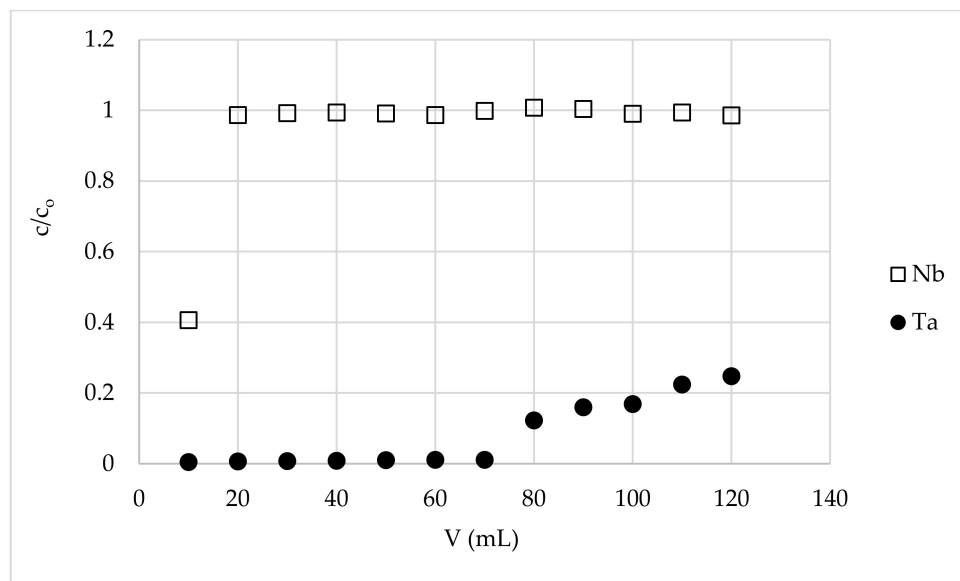


Figure 3. The breakthrough curves of Nb and Ta on a fixed-bed column with MIBK-impregnated active coal (m = 3.5 g, h = 18 cm, d = 0.8 cm, flow rate = 0.2 mL/min, feed solution Nb:Ta weight ratio = 100:1, temp. = 22 ± 1 °C).

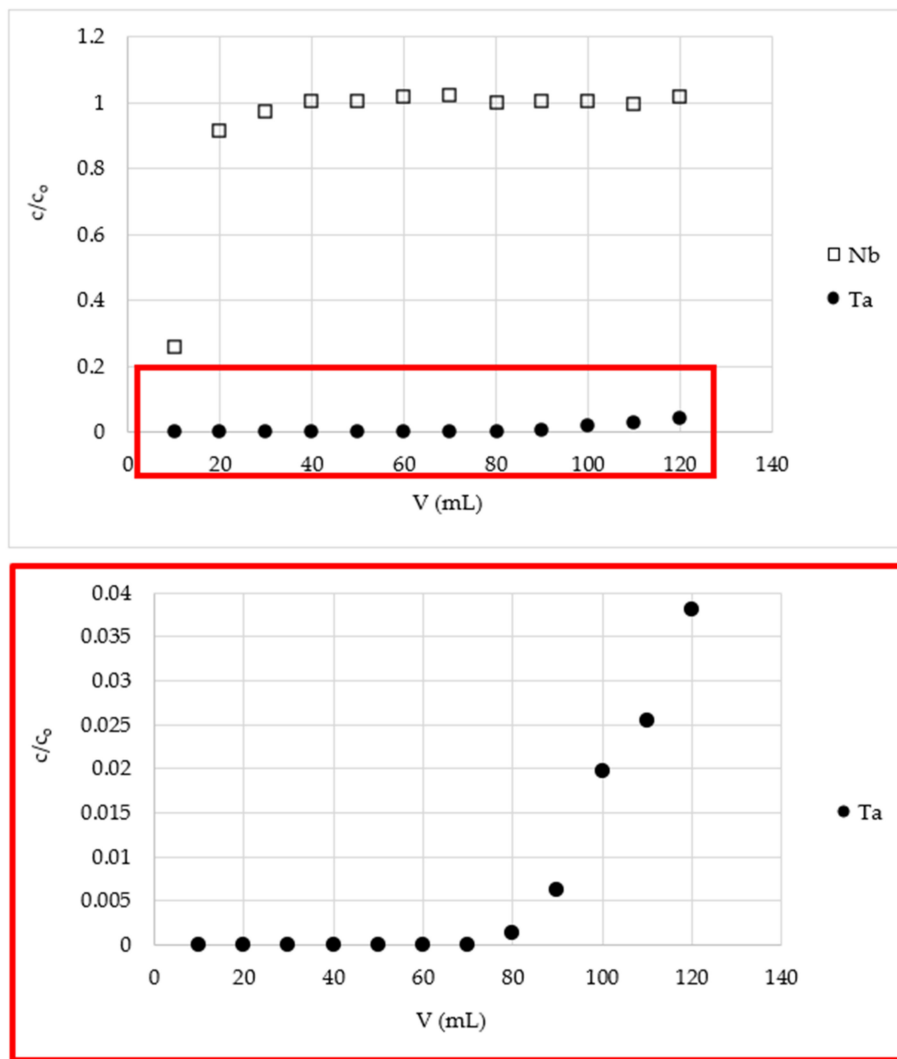


Figure 4. The breakthrough curves of Nb and Ta on a fixed-bed column with MIBK-impregnated active coal ($m = 3.5 \text{ g}$, $h = 18 \text{ cm}$, $d = 0.8 \text{ cm}$, flow rate = 0.2 mL/min , feed solution Nb:Ta weight ratio = 1000:1, temp. = $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Table 2. Tantalum from niobium separation effectivity on a fixed-bed column with MIBK-impregnated active coal.

Approx. Ta:Nb Ratio in Feed Solution (Accurate ppm of Ta in Relation to Nb)	Volume of Collected Effluent, mL	Nb Yield, %	The Content of Ta in Relation to Nb in Collected Effluent, ppm	Purge Factor
1:1	10	48.1	3156	315
(994,490)	20	73.3	320,477	3.1
	30	81.9	585,130	1.7
1:100	70	90.9	106.0	97.9
(10,373)	120	94.6	906.7	11.4
1:1000	70	88.4	0.027	35,037
(946)	120	93.3	7.69	123

3.4. Stripping of Tantalum from Solvent-Impregnated Active Coal

In a further study, it was examined whether it was possible to use the same portion of impregnated carbon multiple times to purify niobium from tantalum. For this purpose, desorption studies were performed in batch mode. The solutions of two various stripping

agents, ammonium oxalate and hydrogen peroxide, which form stable complexes with tantalum ions, were utilized. By analogy with classical liquid-liquid extraction, it was assumed that tantalum is retained on the column in the immobilized MIBK as the $(\text{TaF}_7)^{2-}$ ion ($(\text{NbOF}_5)^{2-}$ ions coexisted with $(\text{TaF}_7)^{2-}$ ions in aqueous solution of low fluoride content and are not extracted into organic phase) [25]. Upon desorption (re-extraction) with ammonium oxalate solution, the $(\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^-$ ion is the most probable form [22,25], and upon desorption with hydrogen peroxide solution, the $(\text{Ta}(\text{O}_2)\text{F}_5)^{2-}$ ion is the most probable form [44]. The desorption process was carried out in five steps, and the results are depicted in Figures 5 and 6. Definitely better desorption efficiency was achieved in the case of using a 4% ammonium oxalate solution rather than a 15% hydrogen peroxide solution. Using the first stripping agent, about 50% of tantalum retained on MIBK-impregnated active coal may be recovered. Most of the tantalum is recovered in the first and second steps, so desorption was stopped at the fifth step, recognizing that continuing the process would not significantly improve the desorption percentage obtained. The desorption efficiency was also affected by the amount of tantalum retained on the active coal in the sorption process. Differences in the amount of tantalum retained on the resin in the batch sorption process resulted from the use of solutions with different ratios of niobium to tantalum while maintaining a comparable total concentration of Nb and Ta ions in solution. Lowering the amount of tantalum on MIBK-impregnated active coal (Nb:Ta 3400:1) resulted in a significant decrease in desorption efficiency. This may be due to the binding of some of the tantalum ions by the activated carbon (some sorption capacity of untreated activated carbon towards tantalum was confirmed in additional studies) and this effect (as constant for given carbon amount) can be more significant for desorption when the total amount of tantalum retained on the impregnated carbon is small. Additionally, the relative percentage of desorption for each step (related to the sum of desorption from all steps counted as 100% for the given Nb:Ta ratio) was calculated to be 79.5%, 9.1%, 4.4%, 3.5%, 3.5%; or 46.6%, 33.9%, 8.5%, 5.6%, 5.4%; or 45.3%, 14.6%, 15.9%, 15.5%, 8.7% for steps 1, 2, 3, 4, and 5; and the Nb:Ta ratios 0:1 or 750:1 or 3400:1, respectively. The percentage of tantalum removed in the first desorption step relative to the total tantalum desorbed in a given experiment (steps 1–5, i.e., 100%) is similar for smaller amounts of tantalum retained on MIBK-impregnated carbon (Nb:Ta 750:1 and 3500:1), and subsequent steps confirm that with decreasing amounts of tantalum on the sorbent, it is increasingly difficult to leach this element.

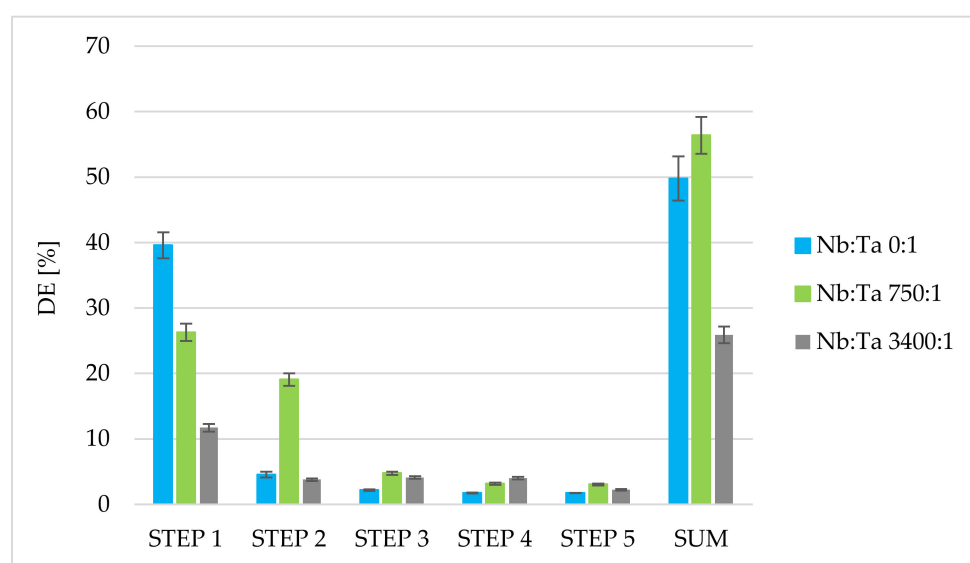


Figure 5. Desorption efficiency of various amounts of tantalum from MIBK-impregnated active coal using a 4% ammonium oxalate solution ($m = 3$ g, $V = 40$ mL, $t = 15$ min, temp. = 22 ± 1 °C, and number of steps: 5).

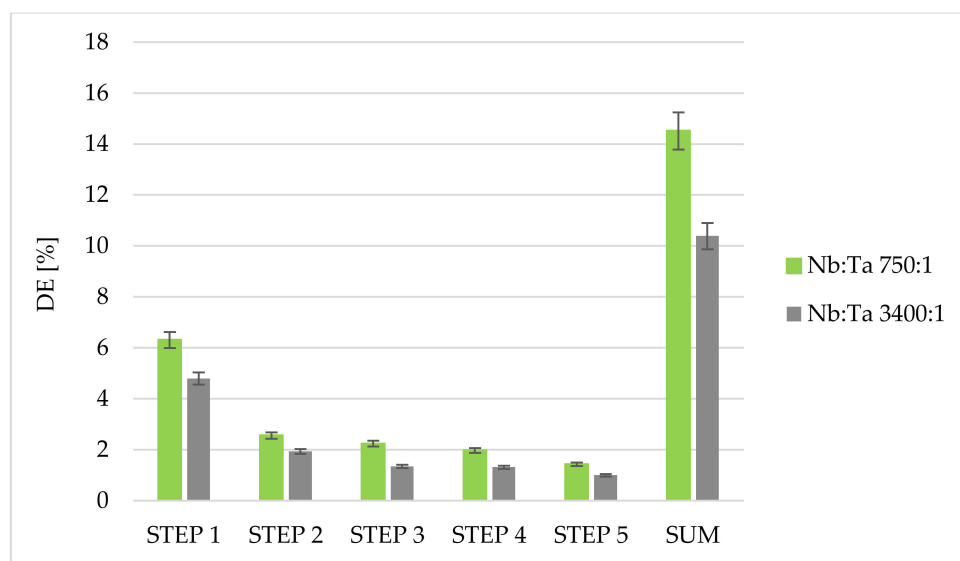


Figure 6. Desorption efficiency of various amounts of tantalum from MIBK-impregnated active coal using a 15% hydrogen peroxide solution ($m = 3$ g, $V = 40$ mL, $t = 15$ min, temp. = 22 ± 1 °C, number of steps: 5).

However, incomplete desorption is not a discriminating factor in the described method for purification of niobium from tantalum. It is a method that allows for the very deep purification of niobium (one step purge factor 35,000, niobium of tantalum content 0.027 ppm was obtained), which can lead to so-called fine chemicals that are obtained on a small scale. Therefore, the impregnated carbon used in the purification process can be disposed of by means of incineration with simultaneous recovery of tantalum, and it is an acceptable method. The dedication of our method to obtaining ultrapure reagents on a small scale also justifies the use of small amounts of HF, not recommended for safety reasons, whose presence provides such an excellent separation effect. It should be mentioned that in the recent literature, fluoride systems for the separation of Nb and Ta are still eagerly used [40,45], although gradually one can find attempts to eliminate the use of fluoride systems for the separation of Nb and Ta in oxalate [46,47] or phosphate [48] or electrochemical [49] systems, which is certainly a very good direction for large-scale industrial separation of these elements.

4. Conclusions

On the basis of results presented in this paper, we propose a new, efficient method for separating trace amounts of Ta(V) from Nb(V) using extraction chromatography with the use of active carbon impregnated with MIBK solvent. Our sorbent is inexpensive, easy to prepare, and may be applied in flow systems. It is selective for tantalum in the Nb–Ta fluoride complexes system and separation factor Ta/Nb in batch studies is greater than 2123. Dynamic studies using fixed-bed columns with MIBK-impregnated active carbon proved the possibility of obtaining a high purity niobium solution of tantalum content 0.027 ppm (in relation to Nb) with 88.4% yield of niobium from solution of Nb:Ta weight ratio 1000:1. This means that the purge factor was equal to 35,000 in one step, is a great achievement. Due to incomplete desorption, we propose impregnated carbon used in the purification process to be disposed by means of incineration with simultaneous recovery of tantalum as an acceptable method, considering the small scale of fine chemicals (very pure niobium compounds) obtained. In summation, the presented method is a promising proposition for a new separation system for the preparation of niobium compounds with a low content of tantalum. Such compounds are of great interest, especially for quality control in reactor-grade niobium steel production and for development of new separation

methods, such as very pure niobium matrices, which are crucial for preparing matrix reference solutions, or CRM for analytical methods.

Author Contributions: Funding acquisition: M.T.; investigation: M.T., A.J.-K., A.M. and K.K.; methodology: M.T., A.J.-K., A.M. and K.K.; writing—original draft: M.T. and A.J.-K.; writing—review and editing: A.J.-K. and M.T. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: All the data is available within the manuscript.

Acknowledgments: The authors are very grateful to Marek Smolik for his valuable comments during experiment planning and performing research.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

References

1. Eckert, J.; Hermann, C. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Niobium and Niobium Compounds, A17*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, Germany, 1996; pp. 251–264.
2. Ruiz, M.D.C.; Rodriguez, M.H.; Perino, E.; Olsina, R.A. Determination of Nb, Ta, Fe and Mn by X-Ray Fluorescence. *Miner. Eng.* **2002**, *15*, 373–375. [[CrossRef](#)]
3. Matsuno, H.; Yokoyama, A.; Watari, F.; Uo, M.; Kawasaki, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials* **2001**, *22*, 1253–1262. [[CrossRef](#)]
4. European Commission. Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy. Available online: https://weee4future.eitrawmaterials.eu/wp-content/uploads/2020/09/09_report-of-CRM-and-CE.pdf (accessed on 5 November 2018).
5. Roskill Information Services Ltd. *The Economics of Niobium*; Roskill Information Services: London, UK, 2011.
6. Nikishina, E.E.; Drobot, D.V.; Lebedeva, E.N. Niobium and tantalum: State of the world market, field of application, and raw sources. Part I. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2013**, *54*, 445–452. [[CrossRef](#)]
7. Nikishina, E.E.; Drobot, D.V.; Lebedeva, E.N. Niobium and tantalum: State of the world market, field of application, and raw sources. Part II. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2014**, *55*, 130–140. [[CrossRef](#)]
8. Izlar, K. Future LHC Super-Magnets Pass Muster. Available online: <https://www.symmetrymagazine.org/article/july-2013/future-lhc-super-magnets-pass-muster> (accessed on 31 October 2018).
9. LHC Machine Outreach Super Conducting Cable. Available online: <https://lhc-machine-outreach.web.cern.ch/components/cable.htm> (accessed on 31 October 2018).
10. Whitfield, T.E.; Wise, G.J.; Stone, H.J.; Jones, N.G. The influence of the Nb:Ta ratio on the microstructural evolution in refractory metal superalloy systems. *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *119*, 211901. [[CrossRef](#)]
11. Schulz, K.J.; Piatak, N.M.; Papp, J.F. Niobium and tantalum. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **2017**, *1802*, M1–M34.
12. Ungerer, M.J.; Van Der Westhuizen, D.J.; Lachmann, G.; Krieg, H.M. Comparison of extractants for the separation of TaF₅ and NbF₅ in different acidic media. *Hydrometallurgy* **2014**, *144–145*, 195–206. [[CrossRef](#)]
13. Fairbrother, F. *The Chemistry of Niobium and Tantalum*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1968.
14. Nete, M.; Purcell, W.; Nel, J.T. Separation and isolation of tantalum and niobium from tantalite using solvent extraction and ion exchange. *Hydrometallurgy* **2014**, *149*, 31–40. [[CrossRef](#)]
15. Grebneva, O.N.; Kubrakova, I.V.; Kudinova, T.F.; Kuz'min, N.M. Direct determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave dissolution. *Spectrochem. Acta Part B* **1997**, *52*, 1151–1159. [[CrossRef](#)]
16. Shikika, A.; Sethurajan, M.; Muvundj, F.; Mugumaoderha, M.C.; Gaydardzhiev, S. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. *Hydrometallurgy* **2020**, *198*, 105496. [[CrossRef](#)]
17. Albercht, S.; Cymorek, C.; Eckert, J. Niobium and Niobium Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley Online Library: Berlin, Germany, 2011; pp. 1–12.
18. Purcell, W.; Potgieter, H.; Nete, M.; Mnculwane, H. Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite. *Miner. Eng.* **2018**, *119*, 57–66. [[CrossRef](#)]

19. Kabangu, M.J.; Crouse, P.L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride. *Hydrometallurgy* **2012**, *129–130*, 151–155. [[CrossRef](#)]
20. Nete, M.; Purcell, W.; Nel, J.T. Comparative study of tantalite dissolution using different fluoride salts as fluxes. *J. Fluor. Chem.* **2014**, *165*, 20–26. [[CrossRef](#)]
21. Agulyansky, A. *The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds*; Elsevier, B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 2004; p. 263.
22. Nguyen, T.H.; Lee, M.-S. A Review on the Separation of Niobium and Tantalum by Solvent Extraction. *Miner. Process. Extr. Metall.* **2019**, *40*, 265–277. [[CrossRef](#)]
23. Zhu, Z.; Cheng, C.Y. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review. *Hydrometallurgy* **2011**, *107*, 1–12. [[CrossRef](#)]
24. Nathsarma, K.C.; Nayak, B.B.; Brahmabhatt, P.; Pradhan, S. Purification of niobium oxide by dissolution and solvent extraction. *Miner. Metall. Process.* **2012**, *28*, 204–207. [[CrossRef](#)]
25. Zhou, H.; Zheng, S.; Zhang, Y. Leaching of a low-grade niobium–tantalum ore by highly concentrated caustic potash solution. *Hydrometallurgy* **2005**, *80*, 83–89. [[CrossRef](#)]
26. Turgis, R.; Arrachart, G.; Michel, S.; Legeai, S.; Lejeune, M.; Draye, M.; Pellet-Rostaing, S. Ketone functionalized task specific ionic liquids for selective tantalum extraction. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *196*, 174–182. [[CrossRef](#)]
27. Nikolaev, A.I.; Maiorov, V.G.; Baklanova, I.V. Decrease of HF Concentration in Process Solutions before Extractive Separation of Tantalum(V) from Niobium(V). *Russ. J. Appl. Chem.* **2002**, *75*, 1748–1752. [[CrossRef](#)]
28. El-Hussaini, O.M.; El-Hakammahdy, M. Extraction of niobium and tantalum from nitrate and sulfate media by using MIBK. *Min. Pro Ext. Met. Rev.* **2001**, *22*, 633–650. [[CrossRef](#)]
29. Nete, M.; Purcell, W.; Nel, J.T. Hydrometallurgical Separation of Niobium and Tantalum: A Fundamental Approach. *JOM* **2016**, *68*, 556–566. [[CrossRef](#)]
30. Yang, X.; Wang, X.; Wei, C.; Zheng, S.; Sun, Q.; Wang, D. Extraction kinetics of tantalum by MIBK from pulp using Lewis cell. *Hydrometallurgy* **2013**, *131–132*, 34–39. [[CrossRef](#)]
31. Xu, Z.G.; Wu, Y.K.; Zhang, J.D.; Zang, L.; Wang, L.J. Equilibrium and kinetic data of adsorption and separation for zirconium and hafnium onto MIBK extraction resin. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2010**, *20*, 1527–1533. [[CrossRef](#)]
32. Caletka, R.; Krivan, V. Separation of niobium and tantalum on polyurethane foam pretreated with diantipyrylmethane, TBP or MIBK. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1985**, *321*, 61–64. [[CrossRef](#)]
33. Doustkhah, E.; Tahawy, R.; Simon, U.; Tsunoji, N.; Ide, Y.; Hanaor, D.A.H.; Assadi, H.M.N. Bispropylurea bridged polysilsesquioxane: A microporous MOF-like material for molecular recognition. *Chemosphere* **2021**, *276*, 130181. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Wakui, Y.; Matsunga, H.; Itabashi, O. Chromatographic separation of niobium and tantalum in a hydrofluoric acid-hydrochloric acid system with macroporous polyacrylate resin beads. *Anal. Sci.* **1995**, *11*, 23–27. [[CrossRef](#)]
35. Matsumiya, H.; Yasuno, S.; Iki, N.; Miyano, S. Sulfanylcalix[4]arene-impregnated amberlite XAD-7 resin for the separation of niobium (V) from tantalum (V). *J. Chromatogr. A* **2005**, *1090*, 197–200. [[CrossRef](#)]
36. Wilk, P.A.; Landrum, J.H.; Shaughnessy, D.A. Separation of group five elements by reversed-phase chromatography. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *275*, 651–657. [[CrossRef](#)]
37. Fritz, J.S.; Dahmer, L.H. Column chromatographic separation of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 20–23. [[CrossRef](#)]
38. Vin, Y.Y.; Khopkar, S.M. Separation of niobium and tantalum by extraction chromatography with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Talanta* **1991**, *38*, 971–975. [[CrossRef](#)]
39. Hassan, E.S.; Mutelet, F.; Abdel-Khalek, N.; Abdallah, M.; Elmenshawy, A.; Youssef, M. Beneficiation and separation of Egyptian tantalite ore. *Key Eng. Mater.* **2020**, *835*, 208–213. [[CrossRef](#)]
40. Dutta, S.; Mukhopadhyay, S.; Gaddam, S.; Shenoy, K.T.; Mirji, K.V. Process development for the separation of niobium and tantalum from fluoride medium using trioctyl amine and application of Taguchi's method to optimize solvent extraction parameters. *Hydrometallurgy* **2021**, *199*, 105522. [[CrossRef](#)]
41. Smolik, M.; Turkowska, M. Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique. *Talanta* **2013**, *115*, 184–189. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Turkowska, M.; Smolik, M. Pre-concentration of Ta(V) by solvent extraction before determination of trace amounts of Ta in Nb and Nb compounds. *Anal. Methods* **2016**, *8*, 5304–5310. [[CrossRef](#)]
43. Deblonde, G.J.P.; Bengio, D.; Beltrami, D.; Bélair, S.; Cote, G.; Chagnes, A. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: Nb₂O₅·nH₂O and Ta₂O₅·nH₂O precipitation with oxalates and nitrates recycling. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *226*, 209–217. [[CrossRef](#)]
44. Bayot, D.; Devillers, M. Peroxo complexes of niobium (V) and tantalum (V). *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2610–2626. [[CrossRef](#)]
45. Dutta, S.; Patel, P.; Mukhopadhyay, S.; Gaddam, S.; Shenoy, K.T. Separation of niobium and tantalum using continuous multistage counter-current solvent extraction with trioctyl amine. *Hydrometallurgy* **2022**, *207*, 105773. [[CrossRef](#)]
46. Deblonde, G.J.P.; Bengio, D.; Beltrami, D.; Bélair, S.; Cote, G.; Chagnes, A. A fluoride-free liquid-liquid extraction process for the recovery and separation of niobium and tantalum from alkaline leach solutions. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *215*, 634–643. [[CrossRef](#)]

47. Ghambi, S.; Sanchez-Segado, S.; Chipakwe, V.; Jha, A. An investigation on hydrofluoric (HF) acid-free extraction for niobium oxide (Nb_2O_5) and tantalum oxide (Ta_2O_5) from columbite/tantalite concentrates using alkali reductive roasting. *Miner. Eng.* **2021**, *173*, 107183. [[CrossRef](#)]
48. Nete, M.; Purcell, W.; Nel, J.T. Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion exchange. *Hydrometallurgy* **2017**, *173*, 192–198. [[CrossRef](#)]
49. Furigay, M.H.; Chaudhuri, S.; Deresh, S.M.; Weberg, A.B.; Pandey, P.; Carroll, P.J.; Schatz, G.C.; Schelter, E.J. Selective reduction of niobium (V) species to promote molecular niobium/tantalum separation. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 23–27. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



Łukasiewicz
Instytut
Nowych Syntez
Chemicznych

Gliwice, 03.04.2023

Magdalena Turkowska

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „*Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using fixed bed column*”, *Materials* 15(4), 2022, 1513, mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań, opracowaniu metodologii badań, wykonaniu doświadczeń, opracowaniu i interpretacji wyników, redakcji pierwszej wersji manuskryptu oraz pełnieniu roli autora korespondencyjnego.

Magdalena
Turkowska



Gliwice, dn. 03.04.2023 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using fixed bed column”, *Materials* 2022, 15(4) 1513, mój udział polegał na wykonaniu analiz SEM i opracowaniu wyników tych analiz.



Gliwice, dn. 03.04.2023 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using fixed bed column”, *Materials* 2022, 15(4) 1513, mój udział polegał na opracowaniu metodyki przygotowania inkludowanego materiału węgiel-MIBK.



Gliwice, dn. 03.04.2023 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że w publikacji „Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using fixed bed column”, *Materials* 2022, 15(4) 1513, mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań oraz metodologii badań, redakcji i recenzji manuskryptu oraz sprawowaniu nadzoru nad prowadzonymi badaniami.

