

報 文

蛍光X線によるニオブタンタル酸塩の定量

八 丁 直 義 , 水 城 勝 美*

本実験は、タンタル石等の主要成分を、蛍光X線分析法により簡易に定量することを目的とし、主要成分が NbK α 、TaL α 等のX線強度に及ぼすマトリックス効果を検討した。

この結果、各成分のマトリックス効果には直線性があり、一定条件で NbK α 、TaL α 等のX線強度を測定し、主要成分によるマトリックス効果を補正することにより、内標準物質を使用することなく、主要成分の定量を簡易に行うことができた。

この場合の変動係数は2～6%であるが、主要成分の範囲を限定することにより、定量精度をあげることが期待できる。

1 結 言

タンタル石及びコルンブ石は、いずれも、鉄、マンガンのニオブタンタル酸塩 (Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2$ O $_6$ で同種の鉱物である。酸化タンタルの多いものがタンタル石であり、酸化ニオブの多いものがコルンブ石で、それぞれタンタル鉱、ニオブ鉱として分類される。

また炭素及び2以上の金属からなる Complex carbides (関税率表解説第 28.56 号 - 2 - (6) 参照) で、準化学量論的化合物は関税定率法別表第 28.56 号に、その他のものは第 38.19 号に分類され、ニオブとタンタルを含有するニオブ・タンタルカーバイドは組成によって、第 28.56 号 - 2 又は第 38.19 号 - 11 に分類されることとなる。

蛍光X線分析法によるタンタル石中の、ニオブ、タンタル等の定量については、Campbell¹⁾及び西村耕一^{2,3)}の報告がある。前者は、粉末試料と内標準物質を混合した直接粉末法であり、後者は、試料を硫酸水素カリウムで融解後微粉碎し、X線強度を測定する融解法である。

本法は、試料をほう酸ソーダで融解し、放冷後得られる一定形状の融解物 (ガラスビード) についてX線強度を測定する方法で、放冷後の融解物を微粉碎する必

要がなく、測定用試料調製時の誤差等も少ない。

2 実 験

2・1 試薬

ほう酸ソーダ Na $_2$ B $_4$ O $_7$ 、酸化ニオブ Nb $_2$ O $_5$ 、酸化タンタル Ta $_2$ O $_5$ 、酸化鉄 Fe $_2$ O $_3$ 、酸化チタン TiO $_2$ 及び酸化錫 SnO $_2$ は和光純薬(株)のものを、酸化マンガ MnO $_2$ は純正化学(株)のものを使用した。

2・2 装置

蛍光X線分析装置	ガイガーフレックス SX
	理学電機(株)
計数管	シンチレーションカウンター
管 球	クロームX線陰極 フィリップス(株)
ガラスビード試料	TR Auto Bead 1000S
作成装置	竹田理化工業 (株)
	(融解温度 1,000 8分)

2・3 測定条件

鉄、マンガンのマトリックスの影響を知るため、Table 1 の条件で測定を行った。

2・4 マスク板の選定

アルミニウム円板に、直径 10～35mmの穴をあけた

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

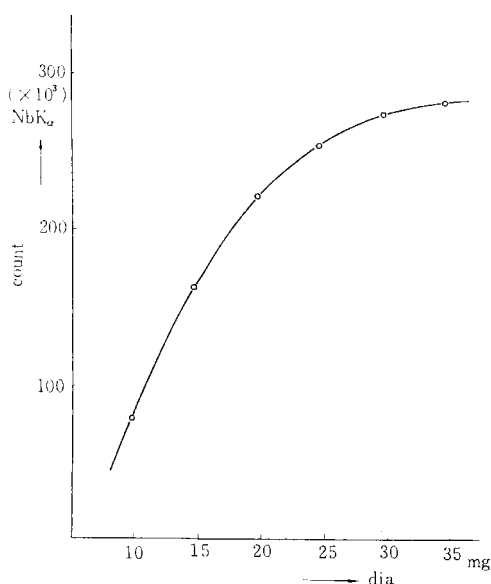
Table 1 Conditions of measurements

Element*	Voltage (KV)	Current (mA)	Line	LiF (2 θ)	F.T (sec)
Sn	50	40	SnK α	14.03	20
Nb	50	40	NbK α	21.40	20
Ta	50	40	TaL α	44.41	20
Mn	50	40	MnK β	56.63	20
Fe	50	40	FeK α	57.51	20
Ti	50	40	TiK α	86.12	20

* Containing each elements 100mg in 10gr Na₂B₄O₇

マスク板を使用し、酸化ニオブ 100mg を含有するガラスビートのX線強度を測定したところ、Fig. 1の測定結果を得たので、マスク板としてアルミニウム円板に直径 30mm の穴をあけたものを使用した。

なお、測定に際し、6個のマスク板を使用した、それぞれのマスク板を使用した場合の測定値の変動係数は0.043%であった。

Fig.1 Relation between NbK α intensity and diameter of mask

2・5 標準試料

タンタル及びニオブを定量するため、Table 3, 4 に示す組成のものを使用した。また、鉄、マンガン、チタン及び錫のマトリックス効果を知るため、Table 5 ~ 8 に示す組成のものを使用した。いずれの場合も、フラックスとしてほう酸ソーダを加え、測定用試料の重量を 10.5gr とし、離型剤として臭化カリウム 0.2gr を融解時に添加した。

2・6 タンタル、ニオブ等のX線強度

ほう酸ソーダ 10.4gr に、酸化タンタル、酸化ニオブ等を 100mg 添加した試料について、前記 2・3 測定条件の Table 1 に掲げる条件で測定を行ったところ Table 2 の結果を得た。

Table 2 X - ray intensity of elements

Element	count / 20 sec	Ratio (Element/Mn)
Mn	79.5 $\times 10^2$	1
Ti	102.5 $\times 10^2$	1.289
Ta	750 $\times 10^2$	9.434
Fe	814 $\times 10^2$	10.24
Sn	1646 $\times 10^2$	20.70
Nb	3210 $\times 10^2$	40.38

Each sample 10.5 gr

Element 0.1 gr

Na₂B₄O₇ Balance

3 結 果

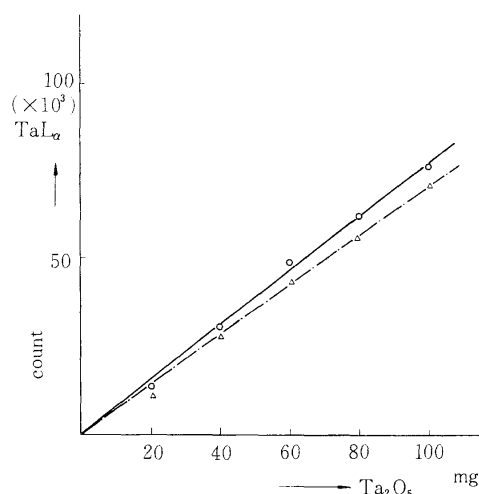
3・1 タンタルの検量線

ほう酸ソーダに、酸化タンタル(20~100mg)を加えた場合 (Table 3, TA シリーズ), 及び酸化ニオブ(100mg)と酸化タンタル(20~100mg)を加えた場合 (Table 4, NT シリーズ) の検量線 (Fig.2) は、いずれも直線性を示している。TA シリーズ及び NT シリーズの変動係数は、1.3%及び 1.8%である。また、NT シリーズは、TA シリーズより約 8 % X 線強度が低下しており、これは、酸化ニオブのマトリックス効果によるものと考えられる。

Table 3 Standard samples for calibration curves of determining Ta_2O_5 , Nb_2O_5

Samples No	Chemical composition (mg)	
	Ta_2O_5	Nb_2O_5
TA 1	20	
TA 2	40	
TA 3	60	
TA 4	80	
TA 5	100	
N 1		20
N 2		40
N 3		60
N 4		80
N 5		100

Each sample 10.5 gr
Balance $Na_2B_4O_7$

Fig. 2 Calibration curve for Ta_2O_5 with matrix (O= TA series, Δ = NT series)Table 4 Standard samples for calibration curves of determining Ta_2O_5 , Nb_2O_5

Samples No	Chemical composition (mg)	
	Nb_2O_5	Ta_2O_5
TN 1	20	100
TN 2	40	100
TN 3	60	100
TN 4	80	100
TN 5	100	100
NT 1	100	20
NT 2	100	40
NT 3	100	60
NT 4	100	80
NT 5	100	100

Each sample 10.5 gr
Balance $Na_2B_4O_7$

(Table 4, TNシリーズ)の検量線は、いずれも直線性を示さず、Fig. 3に示す曲線となっている。この理由としては、測定に使用したNbK α (LiF 2 θ = 21.40°)とNbK β (LiF 2 θ = 19.03°)が近接していること、及びこの付近においてバックグラウンドの値が減少傾向にあること等が考えられる。またTNシリーズは、Nシリーズより約22% X線強度が低下しており、これは酸化タンタルのマトリックス効果によるものと考えられる。

3・3 チタンの検量線

ほう酸ソーダに、酸化タンタル(100mg)、酸化ニオブ(100mg)及び酸化チタン(20~100mg)を加えた場合 (Table 5, Tシリーズ)、及びTシリーズに酸化錫(100mg)を加えた場合 (Table 5 STシリーズ)の検量線 (Fig. 4) は、いずれも直線性を示している。Tシリーズ及びSTシリーズの変動係数は、4%及び1.6%である。またSTシリーズは、Tシリーズより約8% X線強度が低下しており、これは酸化錫のマトリックス効果によるものと考えられる。

3・2 ニオブの検量線

ほう酸ソーダに、酸化ニオブ(20~100mg)を加えた場合 (Table 3, Nシリーズ)、及び酸化タンタル(100mg)と酸化ニオブ(20~100mg)を加えた場合

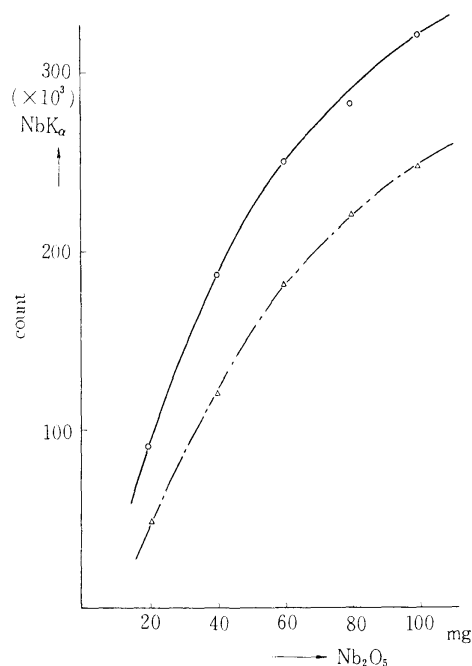


Fig.3 Calibration curve for Nb_2O_5 with matrix
($\circ$ = N series, $\triangle$ = TN series)

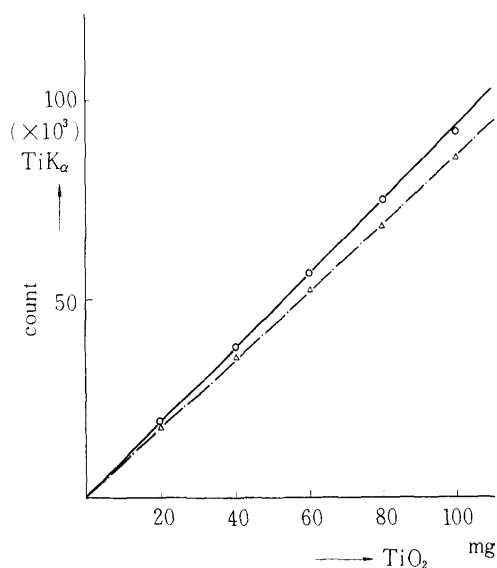


Fig.4 Calibration curve for TiO_2 with matrix
($\circ$ = T series, $\triangle$ = ST series)

Table 5 Standard samples for calibration curves
of determining TiO_2

Samples No	Chemical composition (mg)	
	TiO_2	SnO_2
T 1	20	
T 2	40	
T 3	60	
T 4	80	
T 5	100	
ST 1	20	100
ST 2	40	100
ST 3	60	100
ST 4	80	100
ST 5	100	100

Each sample 10.5gr
Containing Nb_2O_5 100mg
 Ta_2O_5 100mg
Balance $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

3・4 錫の検量線

ほう酸ソーダに、酸化ニオブ (100mg)、酸化タンタル (100mg) 及び酸化錫 (20~100mg) を加えた場合 (Table 6, S シリーズ), 及び S シリーズに酸化チタン (100mg) を加えた場合 (Table 6, T S シリーズ) の検量線 (Fig.5) は、いずれも直線性を示すが、酸化錫の含有量が 80mg をこえればばらつきが大きくなる。酸化錫 60mg 以下における変動係数は、S シリーズで 6.3%, S T シリーズで 1.8% である。なお、S T シリーズは、S シリーズより X 線強度が約 1.4% 低下している。これは酸化チタンのマトリックス効果によるものと考えられる。

3・5 鉄の検量線

ほう酸ソーダに、酸化ニオブ (100mg)、酸化タンタル (100mg) 及び酸化鉄 (20~100mg) を加えた場合 (Table 7, F シリーズ), 及び F シリーズに酸化マンガン (100mg) を加えた場合 (Table 7, MF シリーズ) の検量線 (Fig.6) は、いずれも直線性を示し、変動係数は F シリーズで 1.5%, MF シリーズで

Table 6 Standard samples for calibration curves of determining SnO_2

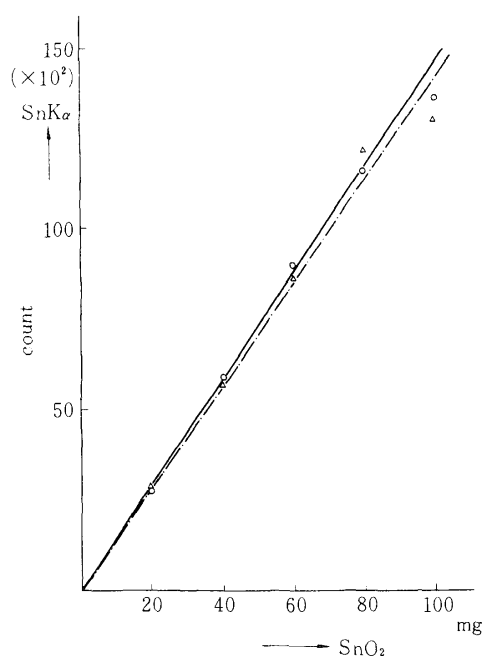
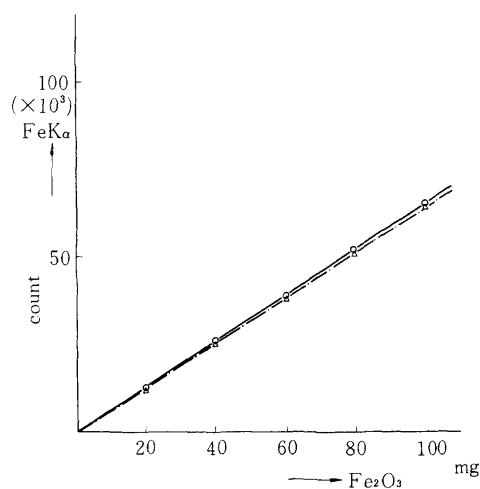
Samples No	Chemical composition (mg)	
	SnO_2	TiO_2
S 1	20	
S 2	40	
S 3	60	
S 4	80	
S 5	100	
TS 1	20	100
TS 2	40	100
S 3	60	100
TS 4	80	100
TS 5	100	100

Each sample 10.5gr
 Containing Nb_2O_5 100 mg
 Ta_2O_5 100 mg
 Balance $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Table 7 Standard samples for calibration curves of determining Fe_2O_3

Samples No	Chemical composition (mg)	
	Fe_2O_3	MnO_2
F 1	20	
F 2	40	
F 3	60	
F 4	80	
F 5	100	
MF 1	20	100
MF 2	40	100
MF 3	60	100
MF 4	80	100
MF 5	100	100

Each sample 10.5gr
 Containing Nb_2O_5 100mg
 Ta_2O_5 100mg
 Balance $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Fig.5 Calibration curve for SnO_2 with matrix
($\circ$ = S series, $\triangle$ = TS series)Fig.6 Calibration curve for Fe_2O_3 with matrix
($\circ$ = F series, $\square$ = MF series)

1.6%である。なお、MFシリーズは、FシリーズよりX線強度が2.3%低下しており、これは酸化マンガンのマトリックス効果によるものと考えられる。

3・6 マンガンの検量線

ほう酸ソーダに、酸化ニオブ(100mg)、酸化タンタル(100mg)及び酸化マンガン(20~100mg)を加えた場合(Table 8, Mシリーズ)、及びMシリーズに酸化鉄(100mg)を加えた場合(Table 8, FMシリーズ)の検量線(Fig.7)は、いずれも直線性を示し、変動係数は1.4%である。またFシリーズとFMシリーズにおいて、X線強度の差は認められない。

Table 8 Standard samples for calibration curves of determining MnO_2

Samples No	Chemical composition (mg)	
	MnO_2	Fe_2O_3
M 1	20	
M 2	40	
M 3	60	
M 4	80	
M 5	100	
FM 1	20	100
FM 2	40	100
FM 3	60	100
FM 4	80	100
FM 5	100	100

Each sample 10.5gr

Containing Nb_2O_5 100mg

Ta_2O_5 100mg

Balance $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

3・7 マトリックス効果によるTaLαの減少

Table 4~8に示された標準試料の各シリーズについて、TaLαのX線強度を測定した結果は、Fig.8~11に示すとおりである。Table 4のTNシリーズでは、酸化ニオブの含有量が増加するにつれ、TaLαのX線強度は直線的に減少し、酸化ニオブを100mg加えた場合の減少率は約7%である。

Table 5のTシリーズ及びSTシリーズにおいては、

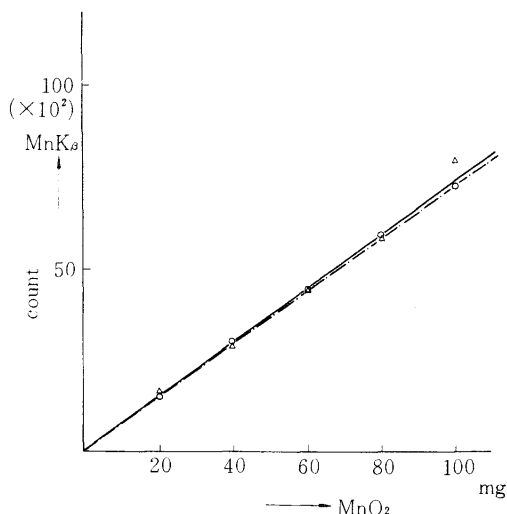


Fig. 7 Calibration curve for MnO_2 with matrix (○ = M series, △ = FM series)

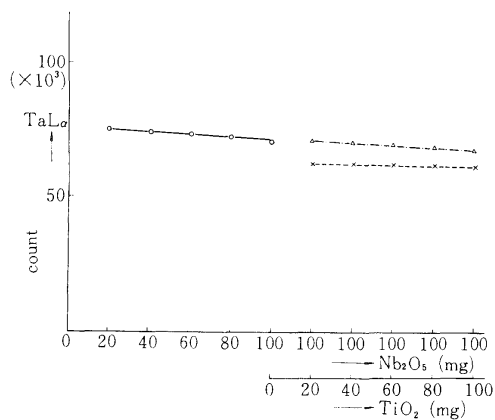


Fig. 8 Intensity of TaLα (Ta_2O_5 100mg) with matrix (○ = TN series, □ = T series, X = ST series)

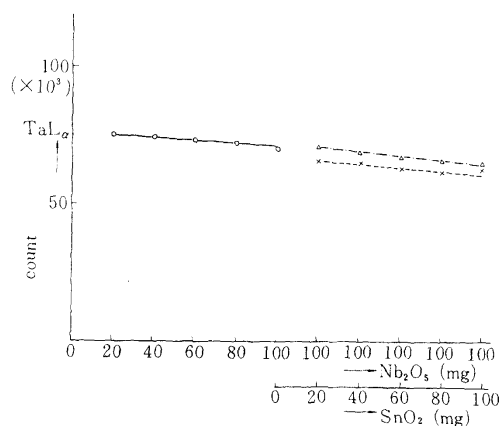


Fig. 9 Intensity of TaL α (Ta_2O_5 100mg) with matrix ($\circ$ = TN series, $\square$ = S series, X = TS series)

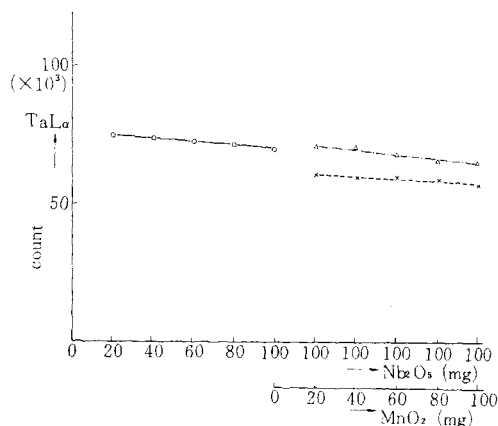


Fig. 11 Intensity of TaL α (Ta_2O_5 100mg) with matrix ($\circ$ = TN series, $\square$ = M series, X = FM series)

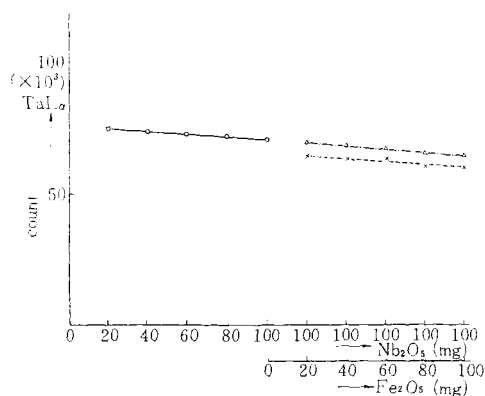


Fig. 10 Intensity of TaL α (Ta_2O_5 100mg) with matrix ($\circ$ = TN series, $\square$ = F series, X = MF series)

Fig. 8に示すとおり酸化チタンの含有量が増加するにつれ、TaL α のX線強度は直線的に減少し、酸化チタンを 100mg 加えた場合の減少率は、Tシリーズで約 7%，S Tシリーズで約 5%である。また酸化マンガンのマトリックス効果により、S Tシリーズは、Tシリーズより 9～11% X線強度が減少し、酸化チタンの含有量が増加するにつれ、減少率は低下する。

Table 6のSシリーズ及びT Sシリーズにおいては、Fig. 9に示すとおり酸化錫の含有量が増加するにつれ、TaL α のX線強度は直線的に減少し、酸化錫を 100mg 加えた場合の減少率は、いずれも約 8%である。また酸化チタンのマトリックス効果により、T Sシリーズは、Sシリーズより約 7% X線強度が減少している。

Table 7のFシリーズ及びMFシリーズにおいては、Fig. 10に示すとおり、酸化鉄の含有量が増加するにつれ、TaL α のX線強度は直線的に減少し、酸化鉄を 100mg 加えた場合の減少率は、Fシリーズで約 7%，MFシリーズで約 8%である。また酸化マンガンのマトリックス効果により、MFシリーズは、Fシリーズより約 7% X線強度が減少している。

Table 8 の M シリーズは, F M シリーズにおいては, Fig.11 に示すとおり, 酸化マンガンの含有量が増加するにつれ, $TaL\alpha$ の X 線強度は直線的に減少し, 酸化マンガン を 100mg 加えた場合の減少率は, M シリーズで約 8%, F M シリーズで約 7% である。また酸化鉄のマトリックス効果により, F M シリーズは, M シリーズより約 14% X 線強度が減少している。

3・8 マトリックス効果による $NbK\alpha$ の減少

Table 4~8 に示された標準試料の各シリーズについて, $NbK\alpha$ の X 線強度を測定した結果は, Fig.12~15 に示すとおりである。Table 4 の N T シリーズでは, 酸化タンタルの含有量が増加するにつれ, $NbK\alpha$ の X 線強度は減少するが, 直線性は示していない。酸化タンタルを 100mg 加えた場合の減少率は約 18% である。

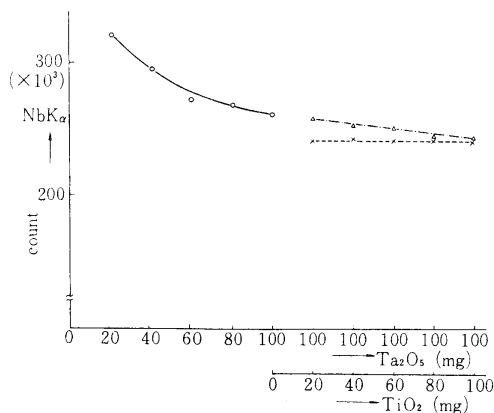


Fig.12 Intensity of $NbK\alpha$ (Nb_2O_5 100mg) with matrix (○ = NT series, △ = T series, X = ST series)

Table 5 の T シリーズでは, Fig.12 に示すとおり, 酸化チタンの含有量が増加するにつれ, $NbK\alpha$ の X 線強度は直線的に減少し, 酸化チタンを 100mg 加えた場合の減少率は約 6% である。S T シリーズでは, 酸化

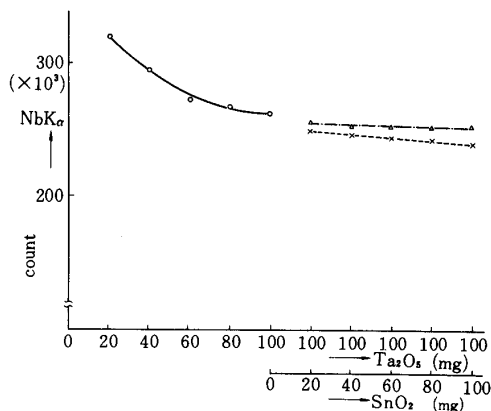


Fig.13 Intensity of $NbK\alpha$ (Nb_2O_5 100mg) with matrix (○ = NT series, △ = S series, X = TS series)

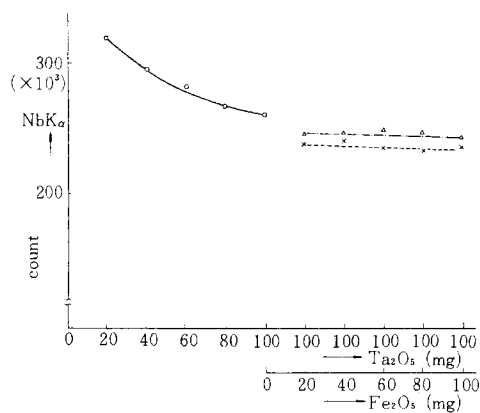


Fig.14 Intensity of $NbK\alpha$ (Nb_2O_5 100mg) with matrix (○ = NT series, △ = F series, X = MF series)

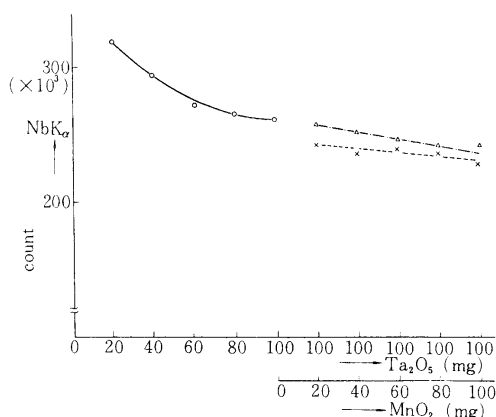


Fig. 15 Intensity of NbK α (Nb $_2$ O $_5$ 100mg) with matrix (○ = NT series, ● = M series, X = FM series)

チタンの含有量を増加した場合の NbK α の X 線強度は減少せず, 変動係数は 0.8% で, 酸化チタンによるマトリックス効果はないと考えてよい。

Table 6 の T S シリーズでは, Fig. 13 に示すとおり, 酸化錫の含有量が増加するにつれ, NbK α の X 線強度は直線的に減少し, 酸化錫を 100mg 加えた場合の減少率は約 4% である。S シリーズでは, 酸化錫の含有量を増加した場合の NbK α の変化率は 1% で, 酸化錫によるマトリックスの影響はないと考えてよい。また酸化チタンのマトリックス効果により, T S シリーズは, S シリーズより 2 ~ 6% X 線強度が減少している。

Table 7 の F シリーズ及び M F シリーズにおいては, Fig. 14 に示すとおり, 酸化鉄の含有量が増加しても, NbK α の X 線強度は減少しないが, 変動係数は F シリーズで 2.3%, M F シリーズで 3% とやや大きい。また酸化マンガンのマトリックス効果により, M F シリーズは, F シリーズより 2 ~ 5% X 線強度が減少している。

Table 8 の M シリーズ及び F M シリーズにおいては, Fig. 15 に示すとおり, 酸化マンガンの含有量が増加す

るにつれ, NbK α の X 線強度はほぼ直線的に減少し, 酸化マンガン を 100mg 加えた場合の減少率は, M シリーズで約 6%, F M シリーズで約 7% である。また酸化鉄のマトリックス効果により, F M シリーズは, M シリーズより 3 ~ 6% X 線強度が減少している。

4 考 察

4.1 ニオブ・タンタル系試料における TaL α , NbK α の X 線強度

TaL α の X 線強度と, 酸化タンタルの含有量は直線性を示し, 変動係数は 2% 以下である。TaL α の X 線強度に及ぼす酸化ニオブのマトリックス効果は, 酸化タンタル 100mg, 酸化ニオブ 100mg の場合約 8% である。

NbK α の X 線強度と酸化ニオブの含有量とは直線関係になく, NbK α の X 線強度に及ぼす酸化タンタルのマトリックス効果は, 酸化タンタル 100mg, 酸化ニオブ 100mg の場合約 22% である。測定条件を検討することにより, 直線性を改善しマトリックス効果を低下させることについて, 改善の余地はあるものと考えられる。

したがって, TaL α の X 線強度を補正する場合, NbK α の測定値によって補正值を求めても, NbK α の測定値がすでに酸化タンタルのマトリックスの影響を受けているため, 補正が不十分となり, 酸化タンタルを 100mg 含有している場合, 約 80% の補正しか行われないこととなる。

NbK α の X 線強度を測定する場合も同様であり, 理論的には, NbK α , TaL α の補正を交互にくり返すことが必要となるが, 4% 程度の変動係数を見込めば, 一度の補正ですむものと考えられる。

4.2 ニオブ・タンタル酸塩における SnK α , TiK α , FeK α , MnK α の X 線強度

酸化ニオブ 100mg 及び酸化タンタル 100mg を含有させたものをベースとし, これに酸化チタン, 酸化錫を加えた場合と, 酸化鉄, 酸化マンガンを加えた場合, 酸化チタン等の添加成分の含有量と, TiK α 等の X 線強度はいずれも直線性を示す。前者の場合, X 線強度の変動係数は 4 ~ 6% と比較的大きく, 酸化チタンまたは酸化錫のマトリックス効果も 4 ~ 8% におよんでいる。後者の場合, X 線強度の変動係数は 1.4 ~ 1.6% の

範囲にあり、また酸化鉄、酸化マンガンのマトリックス効果も 2.3%以下と小さい。これらの結果より、特性 X 線が対陰極に使用した金属の連続 X 線の範囲にある場合、その影響により測定値にばらつきを生じ、連続 X 線の影響を受けない鉄、マンガン等では、変動係数も小さくなるものと考えられる。タンタル石等に含まれる酸化錫の含有量が、通常 1 ~ 1.6%程度であることから、酸化鉄、酸化マンガン及び酸化チタンの定量に際しては、変動係数 2 %以内の精度が期待できる。

4・3 ニオブ・タンタル酸塩における TaL α , NbK α の X 線強度

酸化ニオブ 100mg 及び酸化タンタル 100mg を含有させたものをベースとし、これに酸化チタン、酸化錫を加えた場合と、酸化鉄、酸化マンガンを加えた場合、TaL α , NbK α の X 線強度はいずれも直線性を示す。(Fig. 8 ~ 15 参照)

TaL α は、酸化鉄等を 100mg 添加した場合、5 ~ 8 % X 線強度が減少し、減少の割合は添加成分の種類に

はあまり影響されない。

NbK α は、酸化鉄を 100mg 添加した場合の X 線強度の減少率は 2.5 ~ 3 % , 酸化マンガンを 100mg 添加した場合の減少率が 6 ~ 7 % と、添加成分の種類により X 線強度の減少率が変動している。酸化錫、酸化チタンを添加した場合も同様である。

以上の結果から、TaL α の X 線強度に及ぼす各成分のマトリックス効果は、ほぼ同様と考えられるが、NbK α の X 線強度に及ぼすマトリックス効果は、酸化タンタルが最も大きく、その他の成分は TaL α の場合とほぼ同様と考えてよい。したがって、未知試料の定量に際しては、一定の条件で各構成成分の X 線強度を測定し、各構成成分の大略の含有量を求め、その結果によって TaL α 又は NbK α の X 線強度に対する補正を行うことができるが、この場合の変動係数は 6 %程度と考えられる。測定の精度を向上させるためには、マトリックスの範囲を限定するか、または内標準物質の使用が必要となる。

文 献

- 1) W. J. Campbell : *Anal. Chem* , **26** , 800 (1954)
- 2) 西村耕一 , 河崎豊 : 分化 , **11** , 1107 (1962).
- 3) 西村耕一 , 河崎豊 : 分化 , **11** , 1111 (1962).

X - ray Fluorescence Analysis for Determination of Niobic Tantalate

Naoyoshi HATTCHO and Katsumi MIZUKI*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

In order to determine the main components of tantalite and allied substances with x-ray fluorescence analysis the combination of borate fusion and corrections of matrix effects are investigated.

The linear relationship between main component and intensity of x-ray fluorescence were obtained except for Nb₂O₅.

But matrix effects were found among the main components.

Consequently standard deviations of analytical values are 2 ~ 6% for the main components.