

報 文

蛍光X線によるニオブ及びタンタルの定量

八 丁 直 義, 水 城 勝 美*

タンタル石等の主要成分であるニオブ及びタンタルを、蛍光X線分析法により定量することを目的とし、錫、マンガン等の不純物によるマトリックス効果を除くため、内標準物質として酸化ジルコン及び酸化タングステンを使用した。

ニオブの含有量に対する $\text{NbK}\alpha/\text{ZrK}\alpha$ の値、及びタンタルの含有量に対する $\text{TaL}\alpha/\text{WL}\alpha$ の値は、いずれも直線性を示し、不純物の種類及び含有量を変化させた場合の変動係数は、0.9~1.1%であった。

1 緒 言

タンタル石及びコロンブ石は、いずれもニオブタンタル酸塩であり、酸化ニオブの多いものがニオブ鉱として、また酸化タンタルの多いものがタンタル鉱として分類される。またニオブタンタルカーバイトは、組成が準化学量論的であるか否かによって、税番第 28.56 号-2 又は税番第 38.19 号-11 に分類される。

ニオブ及びタンタルは、弗化水素酸又は熱濃硫酸以外の酸では分解が困難であり、酸化物については、水酸化カリウムによる融解法が一般に使用されているが、溶液は加水分解しやすいため、湿式分析を行う場合試料の調製が困難である。さらに、ニオブとタンタルは化学的性質がきわめて類似しているため、相互の分離も容易でない。このため、蛍光X線分析法を使用し、粉末試料に内標準物質を添加する方法¹⁾、硫酸水素カリウムによる融解物についてX線強度を測定する方法^{2) 3)}等が検討された。

前報⁴⁾では、不純物が $\text{NbK}\alpha$ 及び $\text{TaL}\alpha$ のX線強度に及ぼすマトリックス効果を検討するため、試料にほう酸ナトリウムを添加し、加熱融解後放冷して得られる一定形状のガラスビードについて、X線強度を測定した。本実験では、酸化ジルコン及び酸化タングステンを内標準物質として使用し、不純物によるマトリックスの影響を除くことができた。

2 実 験

2・1 試薬及び装置

試薬及び装置はすべて前報⁴⁾と同じである。

2・2 内標準物質の選択

内標準物質は、目的元素に原子番号が隣接し、試料に含まれる不純物の影響を受けないものが適当であり、タンタルの場合には、ハフニウム及びタングステンが、またニオブについては、モリブデン及びジルコンが考えられるが、蛍光X線分析装置の使用管球がクローム対陰極であること、試薬の入手が容易なこと等を考慮し、内標準物質として酸化ジルコン及び三酸化タングステンを使用することとした。

ふっ化リチウム (LiF) を分光結晶として使用した場合の、ニオブ、タンタル等による蛍光X線の回折角 (2θ) は Fig.1 のとおりである。

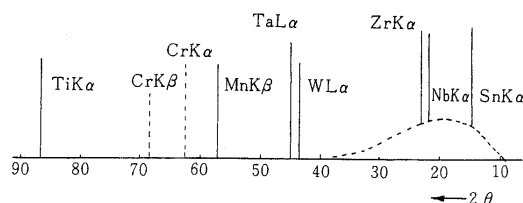


Fig.1 X-ray spectra.

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2・3 測定条件

ニオブの定量を行う場合は、Table 1、タンタルの定量を行う場合は、Table 2 の条件で測定を行い、アルミニウムの円板に円形の穴をあけたものをマスクとして使用した。

Table 1 Conditions of measurements for NbK α

Elements	Voltage (KV)	Current (mA)	Line	LiF (2 θ)	Full scale (c.p.s)	Dia of mask hole (mm)
Zr	45	40	ZrK α	22.55	4000	20
Nb	45	40	NbK α	21.40	4000	20

Table 2 Conditions of measurements for TaL α

Elements	Voltage (KV)	Current (mA)	Line	LiF (2 θ)	Full scale (c.p.s)	Dia of mask hole (mm)
W	50	40	WL α	43.01	20000	15
Ta	50	40	TaL α	44.41	20000	15

2・4 標準試料

NbK α に対するマトリックスの影響は、タンタルの場合が最も大きく、酸化ニオブ 100mg を含有する試料に酸化タンタルを 100mg 添加すると、X線強度は約 18 % 減少する。また酸化錫、酸化チタンを 100mg 添加すると、X線強度は 4~6%減少する。

TaL α に対するマトリックスの影響は、酸化ニオブ、酸化錫等の場合ほぼ同程度で、X線強度は 5~10%減少する。

したがって、内標準物を使用した場合、内標準物

Table 3 Standard samples for calibration curves

Series	Composition (mg)			
	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	WO ₃
TA	—	20~100	50	50
NT	100	20~100	50	50
NB	20~100	—	50	50
TN	20~100	100	50	50

Balanced by Na₂B₄O₇

Total weight 10.6gr

質のX線強度に対するニオブ又はタンタルのX線強度の比 (NbK α /ZrK α 又は TaL α /WL α) と、ニオブ又はタンタルの含有量が直線性を示すか否かを知るため、Table 3 に示す組成のものを使用した。

また、NbK α /ZrK α 又は TaL α /WL α の値が、酸化錫等の添加によってどの程度変動するかを検討するため、Table 4 に示す組成のものを使用した。いずれの場合も、離型剤として臭化カリウム 0.2gr を融解時に添加した。

Table 4 Standard samples for calibration curves

Series	Composition (mg)			
	SnO ₂	MnO ₂	TiO ₂	other
MN	—	20~100	—	Containing
SN	20~100	—	—	Nb ₂ O ₅ 100
TS	20~100	—	100	Ta ₂ O ₅ 100
TI	—	—	20~100	ZrO ₂ 50
ST	100	—	20~100	WO ₃ 50

Balanced by Na₂B₄O₇

Total weight 10.6gr

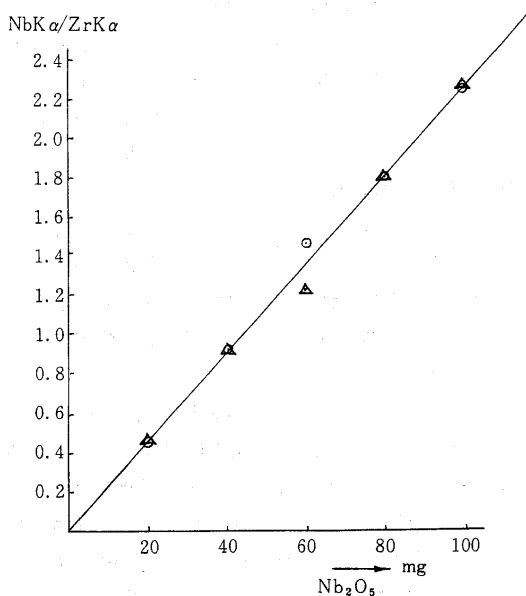


Fig. 2 Calibration curve for Nb₂O₅

○ TN series

△ NB series

3 結 果

3・1 ニオブ及びタンタルの検量線

酸化ニオブ又は酸化タンタルの含有量を、20mg から 100mg の間で変化させたものに、内標準物質として酸化ジルコニウム (50mg) 及び酸化タングステン (50mg) を添加した場合、酸化ニオブ又は酸化タンタルの含有量と、 $\text{NbK}\alpha/\text{ZrK}\alpha$ 又は $\text{TaL}\alpha/\text{WL}\alpha$ の値は、Fig.2 又は Fig.3 に示すとおり直線性を示している。

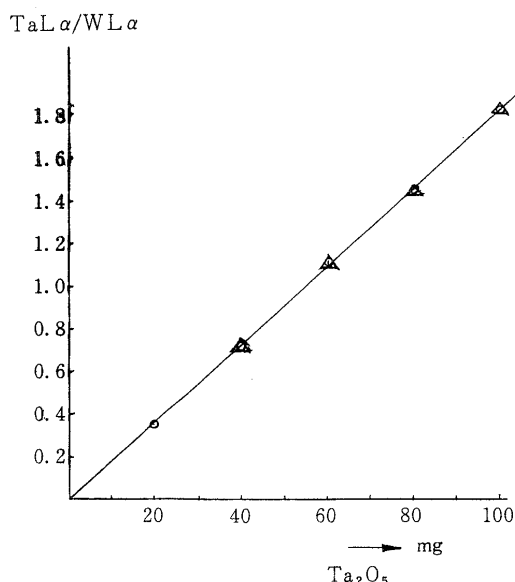


Fig. 3 Calibration curve for Ta_2O_5

○ NT series

△ TA series

3・2 $\text{NbK}\alpha/\text{ZrK}\alpha$ に対するマトリックスの影響

酸化ニオブ 100mg を含有するものに、内標準物質として酸化ジルコニウム 50mg、酸化タングステン 50mg を添加したものをベースとした。

これに酸化タンタル、酸化マンガン、酸化チタン及び酸化錫を添加し、添加量を 20～100mg の範囲で変化させた場合の $\text{NbK}\alpha/\text{ZrK}\alpha$ の値は、2.21～2.28 である。酸化タンタル、酸化マンガン等の組合せを変化させてもこの値は変わらない。

3・3 $\text{TaL}\alpha/\text{WL}\alpha$ に対するマトリックスの影響

酸化タンタル 100mg を含有するものに、内標準物質として酸化タングステン 50mg、酸化ジルコニウム 50mg を添加したものをベースとした。

これに酸化ニオブ、酸化マンガン、酸化チタン及び酸化錫を添加し、添加量を 20～100mg の範囲で変化させた場合の $\text{TaL}\alpha/\text{WL}\alpha$ の値は、1.76～1.83 である。

酸化ニオブ、酸化マンガン等の組合せを変化させてもこの値は変わらない。

4 要 約

ニオブ、タンタルの化合物は、酸化物、炭化物又はニオブ、タンタル酸塩等が多く、不純物として共存する元素の種類は多くない。このため蛍光X線分析法によりニオブ等の定量を行う場合、共存元素によるマトリックス効果を予測し、その影響を除くことにより定量精度の向上が期待できる。しかしながら $\text{NbK}\alpha$ 及び $\text{TaL}\alpha$ がいずれも低角度側にあり、使用管球の対陰極金属による連続X線と重なるため、内標準物質を使用しない場合は、マトリックス効果以外に連続X線による影響が重なり、測定結果は不満足なものとならざるを得ない。

このため内標準物質としてジルコニウム等を使用し、内標準物質のX線強度に対するニオブ等のX線強度の比を使用することにより、マトリックス及び連続X線による影響を同時に軽減できることが確かめられた。なお標準添加法によっても、同様の成果が期待できるものと考えられる。

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).
- 4) 八丁直義, 水城勝美 : 本誌, **20**, 61 (1980).

X-ray Fluorescence analysis for Determination of Niobium and Tantalum

Naoyoshi HATCHO and Katsumi MIZUKI*

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

An x-ray fluorescence analysis for determination of tantalum and niobium was described. In order to reducing matrix effects and give a better result, the sample was mixed with 100mg of an internal standard consisting of zirconium oxide and tungsten oxide, and fused with sodium borate.

The linear relationships between the concentration of tantalum, niobium and the intensity ratio of NbK α to ZrK α , and TaL α to WL α was obtained.

The standard deviations of analytical values were 0.9~1.1% for the concentrations.

—Received Sep. 16, 1980—