

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NbK₂O₆, TaL₂O₆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NbK₂O₆, TaL₂O₆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 緒 言

要がなく、測定用試料調製時の誤差等も少ない。

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)₂O₆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(ガラスピード)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

2 実 験

2・1 試薬

ほう酸ソーダ Na₂B₄O₇、酸化ニオブ Nb₂O₅、酸化タンタル Ta₂O₅、酸化鉄 Fe₂O₃、酸化チタン TiO₂及び酸化錫 SnO₂は和光純薬(株)のものを、酸化マンガン MnO₂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	クローム対陰極 フィリップス(株)
ガラスピード試料	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、マンガン等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 (2θ)	F.T. (sec)
Sn	50	40	SnKα	14.03	20
Nb	50	40	NbKα	21.40	20
Ta	50	40	TaLα	44.41	20
Mn	50	40	MnKβ	56.63	20
Fe	50	40	FeKα	57.51	20
Ti	50	40	TiKα	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 の穴を開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が、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。

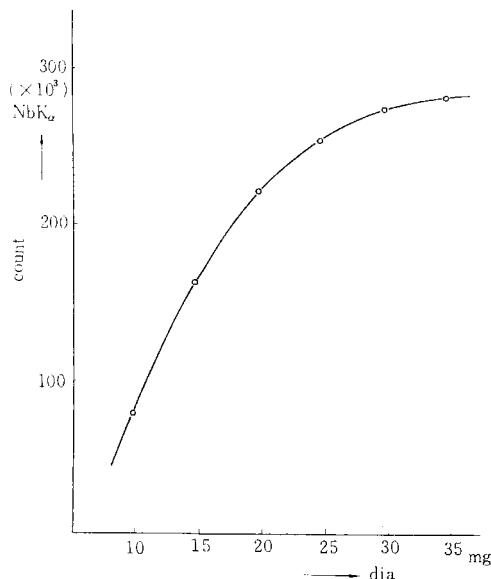


Fig.1 Relation between NbK_α intensity and diameter of mask

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、ブ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	79.5×10 ²	1
Ti	102.5×10 ²	1.289
Ta	750×10 ²	9.434
Fe	814×10 ²	10.24
Sn	1646×10 ²	20.70
Nb	3210×10 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 $Na_2B_4O_7$

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 $Na_2B_4O_7$

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

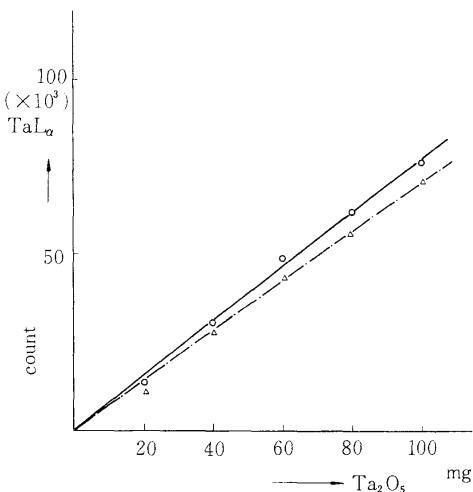


Fig.2 Calibration curve for Ta_2O_5 with matrix
(O= TA series, △= NT series)

(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 ($LiF\ 2 = 21.40^\circ$)とNbK ($LiF\ 2 = 19.03^\circ$)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。

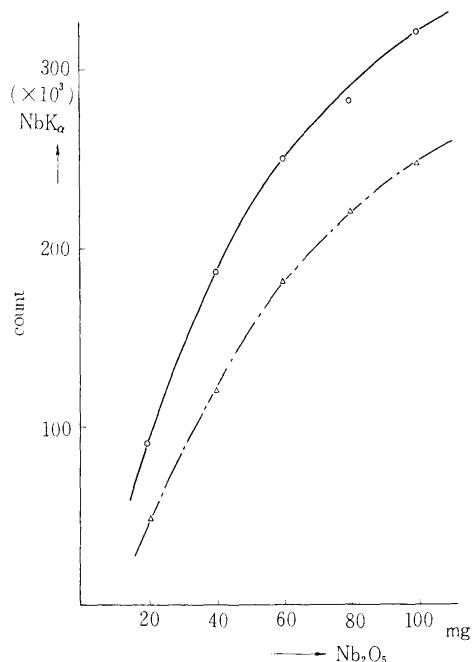


Fig.3 Calibration curve for Nb_2O_5 with matrix
(= N series, = TN series)

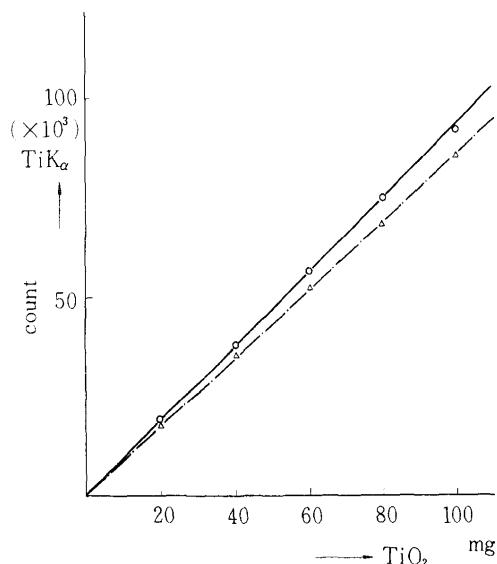


Fig.4 Calibration curve for TiO_2 with matrix
(= T series, = ST series)

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
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, TS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をこえると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%、STシリーズで1.8%である。なお、ST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

報文 蛍光X線によるニオブタンタル酸塩の定量

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
TS 3	60	100
TS 4	80	100
TS 5	100	100

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

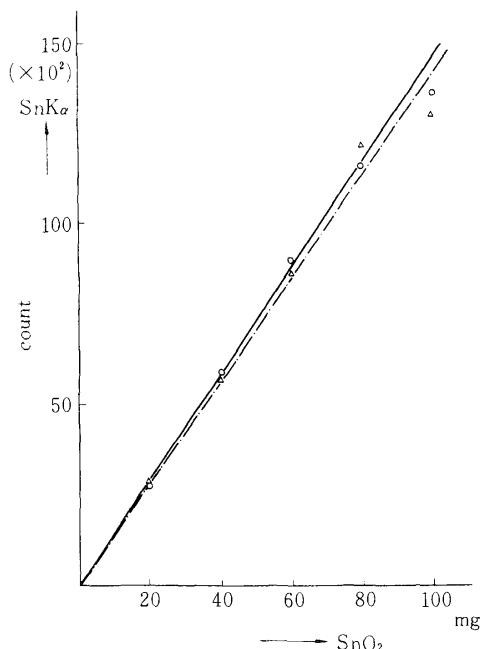


Fig.5 Calibration curve for SnO_2 with matrix
(= S series, = TS series)

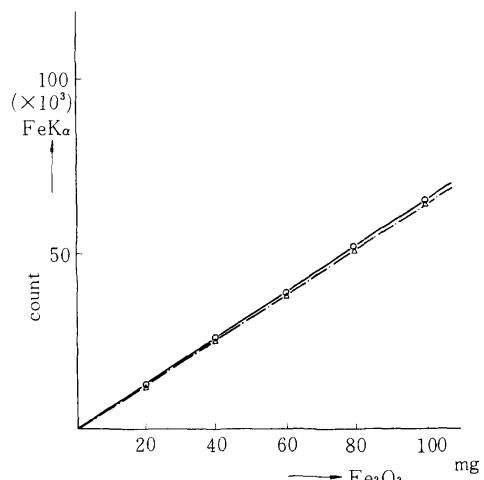


Fig.6 Calibration curve for Fe_2O_3 with matrix
(= F series, = MF series)

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TaL 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、TaL 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、TaL 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、

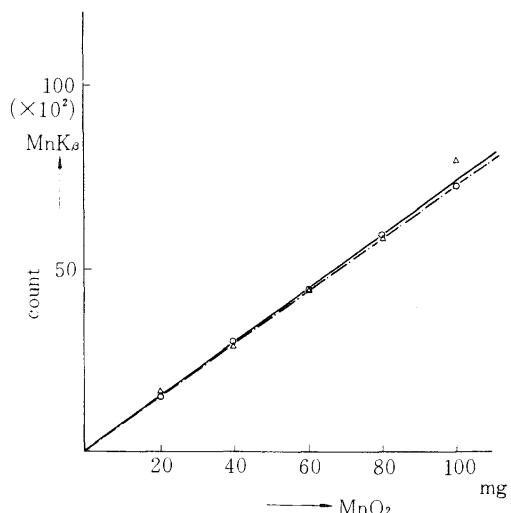


Fig. 7 Calibration curve for MnO_2 with matrix
(= M series, = FM series)

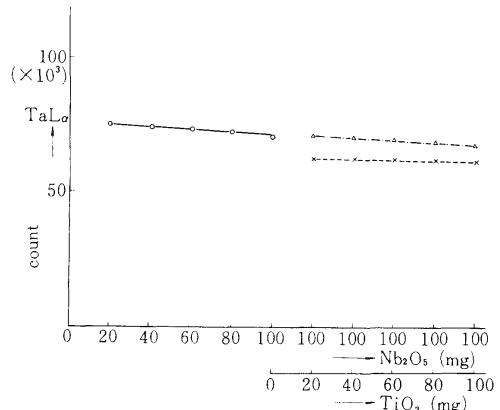


Fig. 8 Intensity of TaL (Ta_2O_5 100mg) with matrix
(= TN series, = T series,
X= ST series)

報文 蛍光X線によるニオブタンタル酸塩の定量

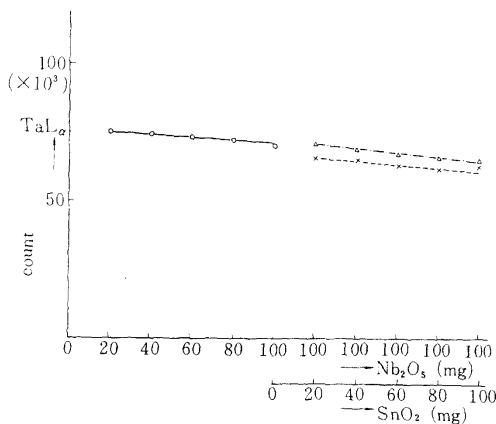


Fig. 9 Intensity of TaL (Ta_2O_5 100mg) with matrix (= TN series, = S series, X= TS series)

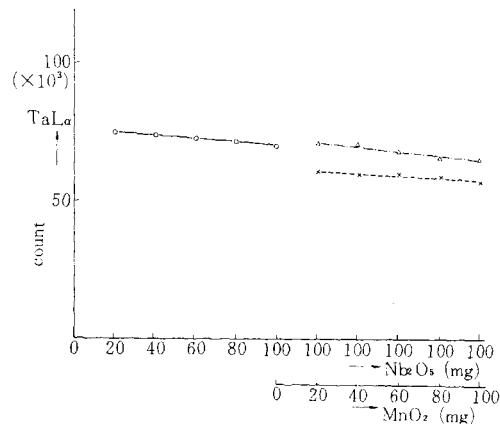


Fig. 11 Intensity of TaL (Ta_2O_5 100mg) with matrix (= TN series, = M series, X= FM series)

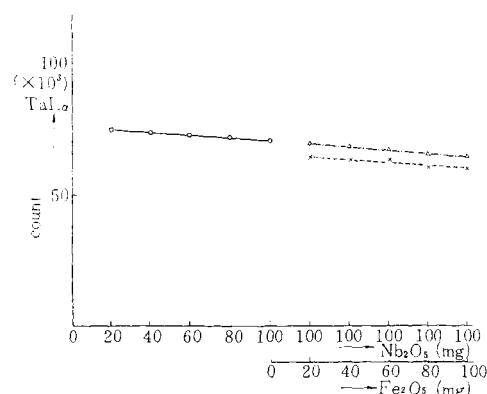


Fig. 10 Intensity of TaL (Ta_2O_5 100mg) with matrix (= TN series, = F series, X= MF series)

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 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 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M F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 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%，M F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、M F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、FM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 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%，FM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、FM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 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 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NT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 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。

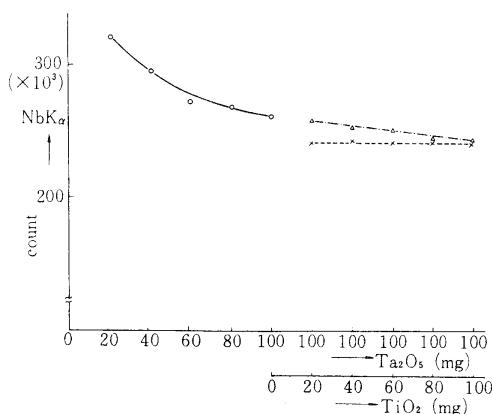


Fig.12 Intensity of NbK (Nb_2O_5 100mg) with matrix (= NT series, = T series, X= ST series)

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 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。STシリーズでは、酸化

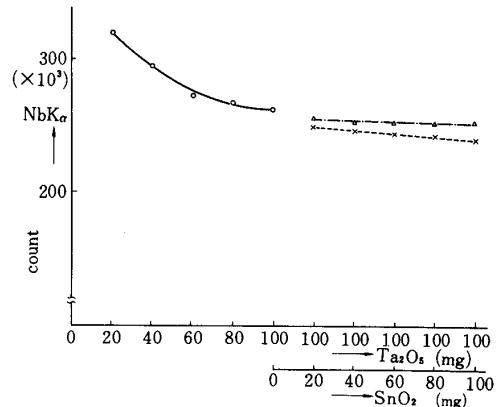


Fig. 13 Intensity of NbK (Nb_2O_5 100mg) with matrix (= NT series, = S series, X= TS series)

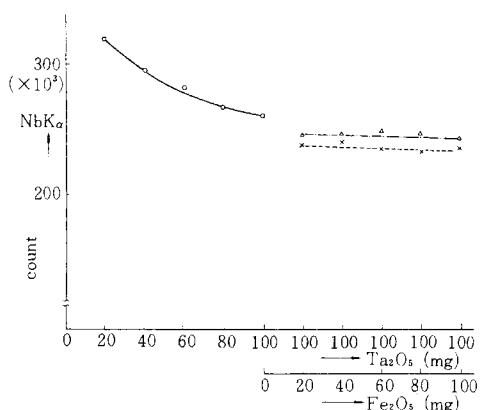


Fig.14 Intensity of NbK (Nb_2O_5 100mg) with matrix (= NT series, = F series, X= MF series)

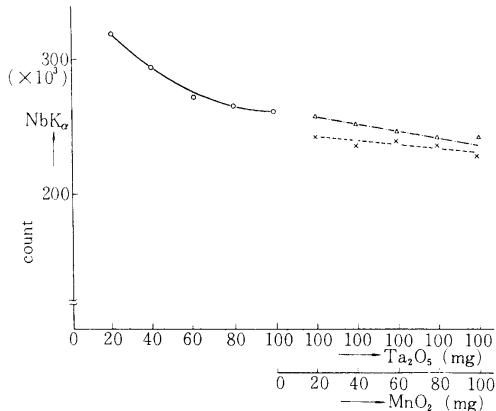


Fig. 15 Intensity of NbK (Nb_2O_5 100mg) with matrix (= NT series, = M series, X= FM series)

チタンの含有量を増加した場合の NbK 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 TS 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 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 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、TS 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 MF 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 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%，MF 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、MF 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 FM 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 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%，FM 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、FM 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 , NbK の X 線強度

TaL 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 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 の X 線強度と酸化ニオブの含有量とは直線関係なく、 NbK 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る。

したがって、 TaL の X 線強度を補正する場合、 NbK の測定値によって補正值を求めてても、 NbK 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 % の補正しか行わなければならないこととなる。

NbK の X 線強度を測定する場合も同様であり、理論的には、 NbK , TaL 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る。

4・2 ニオブ・タンタル酸塩における SnK , TiK , FeK , MnK 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、 $\text{TiK}\alpha$ 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, NbK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, NbKのX線強度はいずれも直線性を示す。(Fig. 8~15参照)

TaL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又はNbK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 Nb_2O_5 .

But matrix effects were found among the main components.

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