断続交流アークによるタンタル中の 不純元素の定量分光分析法*

小 田 仲 彬** 井 戸 原 満**

Nakaaki Oda and Mitsuru Idohara : Quantitative Spectrographic Determination of Impurities in Tantalum and its Compounds by Intermittent AC-Arc Method. A study of quantitative spectrographic analysis of metallic impurities in high-purity tantalum metal and its compounds has become increasingly important because of the availability of such metal for the electrolytic condenser and the atomic engineering materials. In order to use a medium quartz spectrograph which is unsuitable for the analysis of such an element of complex spectrum as tantalum because of its poor resolving power, an attempt was successfully made to overcome its disadvantage by selecting the optimum condition and using an intermittent AC-arc source unit. The experiments were carried out to select the optimum conditions of excitation, the mixing ratio of carbon powder added as buffer, the formula of relative intensity and the analytical line pairs, and to find the sources of serious errors. This method in which a sample is converted to oxide, can be applied to metallic tantalum of powder or ingot form and its compounds where the concentrations of impurities are greater than 0.03 % for W, 0.01 % for Ti, 0.005 % for Mo, V, 0.003 % for Cr, Fe, Nb, Ni, 0.001 % for Si, Mn, and 0.0003 % for Mg. The coefficient of variation for the analytical result is about

** 日本曹達株式会社高岡工場

* 1960年4月 本会東京大会に発表；定量分光分析のTa, Nb精錬工業への応用に関する諸研究(1)

7%. This method is also applicable to the analysis of condenser-grade tantalum powder as well as tantalum for ordinary industrial use.

(Received October 26, 1960)

I. 緒 言

Ta, Nb は最近本邦においても化学や原子力などの工業用材料, および電解コンデンサーや各種合金の原料として非常に注目を浴び, その精錬工業はすでに数社において軌道にのせられつつあり, 今後の著しい発展が期待される。このような情勢の下で Ta, Nb の精錬工業における製造工程や品質の管理のために Ta, Nb 金属およびその関連物質の分析法が強く要望されている。高純度の金属 Ta とくにコンデンサー用金属 Ta が市販品として本格的製造に入つたのは比較的最近のことであるために, 高純度 Ta の分光分析法に関する従来の報告は殆んどみられず, 僅かにソ連で 1~2 報発表されている様子であるがその詳細は不明である。

Ta, Nb は極めて多線性のスペクトルを有し, その分光分析には一般に大分散の分光器を必要とするが, 著者らはまず本邦に多く設置され非鉄金属の分析に使用されている中型水晶分光器による定量分光分析法につき研究した。

本報ではとくにコンデンサーグレードとよばれる高純度 Ta に対しても充分な分析感度を得ることを目的として検討の結果確立し, 昭和 33 年来工業的に実用して来た断続アークによる Ta 中の不純元素の分光分析法について報告する。

II. 装置および材料

実験に用いた装置および材料は次の通りである。分光器: C. Zeiss 中型水晶分光器 QU 24, 発光装置: 島津断続交流アーク発生装置, 測光器: C. Zeiss スペクトルラインフォトメーター, 乾板: Fuji Process 級分光分析用, 炭素極; 分光分析用 (5 mmφ), 炭素粉末: 分光分析用。

III. 定量条件の検討

1. 発光試料の形態

形態を異にする種々の試料を画一的に分析するための発光試料の形態として, Ta₂O₅ が各種の酸などに極めて難溶であり, また金属 Ta の溶解に機器の腐食などの見地から好ましくない弗酸を必要とするなどのために, 溶液の形態は不適である。また金属の形態も標準試料の作製が困難である上に, 分析の画一性に乏しいものである。このような見地から本報では種々の Ta 試料から簡単に交換出来, かつ標準試料も割合に簡単に調製出来る酸化物の形態を採用した。また予備実験の結果より発光試料は酸化物のままではアークが不安定であり, 試料に炭素粉を緩衝剤として混合することによりアークの安定度が著しく向上することを認めた。

2. 分析線

分析線を選ぶために純 Ta₂O₅ に不純元素として Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, W, Ca, Co, Cu, Sn および Sr をそれぞれ単独に加えた 16 ケの試料を純

Ta₂O₅ と並べて撮影した。得られたスペクトルを比較検討して, 妨害を全く受けないかまたは受けても僅かであるようなスペクトル線のうちから出来るだけ高い感度を示すものを各元素につき 2~3 本宛分析線として選出した。これらは Table 1 の通りである。

Table 1 Analytical lines.

Cr II*	2677.1	Mo II*	2816.1	Ti II*	3078.6
Cr II	2762.5	Nb II	2883.1	Ti II	3222.8
Fe II	2411.0	Nb II*	2950.9	V II	2924.0
Fe II*	2413.3	Nb II	3225.5	V II*	3118.3
Mg II	2795.5	Ni II	2345.4	W II*	2455.8
Mg II*	2802.6	Ni II	2416.1	W II	2831.2
				internal standard	
Mn	2794.8	Si I	2514.3	Ta *	2670.4
Mn *	2801.0	Si I*	2516.1	Ta	2918.9

* Used in the experiment.

3. 励起条件

断続アークによる高純度 Ta の分析の最適条件を求めるために次のようにして各分析線 (Table 1) の相対強度などに及ぼす各励起条件の効果を検討した。なお本報における分析線の相対強度は特に断わりなき場合は $\log(J_o/J_x - 1)$, 線-背景比または分析線対比は $\log(J_B/J_x - 1)$ または $\log(J_o/J_x - 1)/(J_o/J_{Ta} - 1)$ でそれぞれ示す。ただし J_o , J_x , J_B および J_{Ta} はそれぞれ未露出部, 分析線, その線の背景および Ta 内標準線に対するそれぞれのガルバノメーターの振れを表わすものとする。

抵抗: カップ電極を用い断続比 1/6, 回数 (回/秒) 1/1, 露出時間 60 秒の条件の下で抵抗の各水準 (12, 16, 20, 24 Ω) につき, Ta₂O₅ (W 0.3%, Nb, Fe, Ti, V, Mo, 0.1%, Cr, Si 0.03%, Mg, Mn 0.01% を含む) に炭素粉を等量混合して調製した実験試料の撮影をくりかえして ($n=6$) 行い, 各分析線とその背景の相対強度およびそれらの比を求めた。その結果抵抗の減少 (電流の増加) に伴い分析線の相対強度が僅かに増加するが, 線-背景比は殆んど一定となるため抵抗としてはいずれを用いても大差はないことを認めた (Fig. 1 a)。従つて抵抗としては線-背景比がやや大きくかつくりかえしの精度の良好な 20 Ω を採用した。

断続比: 断続比につき 1/4, 1/6, 1/10 の 3 水準において前実験と同様な実験を行つた。実験条件は抵抗 20 Ω, 露出時間[†]は断続比の 1/4, 1/6, 1/10 に応じてそれぞれ 40, 60, 80 秒とし, 他の条件および試料は前実験と同一である。その結果断続比が小さくなるほど分析線対比の変異係数は僅かながら小さくなることを認めた。さらに 7 段階

† Table 1 に示す実験用全スペクトル線 (*印) の総合結果を示す。以下断わりなき限り同様であるものとする。

‡ ここに示す露出時間は見掛けの時間で, これに断続比を乗ずると正味の露出時間が得られる。

壁を用い上記の各断続比における分析線、背影の各相対強度および分析線対比の時間に対する変化を測定し、断続比

(a) Resistance (b) Intermittent ratio
Fig.1 Effect of resistance and intermittent ratio on relative intensity of Nb line.

が大きくなるに従つて分析線の相対強度が著しく増加することを認めた(Fig. 1 b). 従つて感度を得るためには断続比を大きくする必要があるが、背影が断続比 1/3 で著しく強いために断続比は 1/4 を適当と認めた。

露出時間: 以上により明らかになった条件の下で露出時間 60, 80, 120 秒において同上的ような検討を行った。その結果露出時間の増加と共に分析線および背影の相対強度は共に増加するが、線-背影比は 60~80 秒で大きく増加し、80~120 秒で殆んど一定になることから露出時間は 80 秒を適当と認めた。

4. 内標準元素

分析精度を向上させるために添加内標準元素として Ge と Co の使用を検討した。すなわち炭素粉に GeO_2 , Co_2O_3 をそれぞれ 5% 宛添加した内標準緩衝剤に前実験で使った Ta_2O_5 試料を 1:1 に混合し、その 12 回のくりかえし分析から各添加内標準元素の種々なる線を内標準とする場合の分析精度を算出した。その結果 Co は短波長の弱い線以外に良好な内標準線が見出されなかつたために精度が悪く、また Ge は Co よりもよいが Ta には及ばないことが判つたので、内標準元素としては Ta が適当であることを認めた。

5. 炭素粉の混合比

以上の実験によつて求めた励起条件(抵抗 20 Ω , 断続比 1/4, 回数(回/秒)1/1, 露出時間 80 秒)の下で、試料に添加する炭素粉量の効果を測定するために前実験と同一 Ta_2O_5 を用いて調製した、 Ta_2O_5 試料と炭素粉の混合比が 1:2, 1:1, 2:1 および炭素粉なしの 4 試料につきくりかえし撮影($n=6$)を行い、分析線と背影の各相対強度および線-背影比を求め、さらに分析線対比の変異係数を算出した。その結果分析線、背影の相対強度は共に炭素粉の添加量が減少するに従つて増加し、この増加の程度は前述の励起条件のいずれによるよりも大であるが、炭素粉なしの場合には Mo, W 以外の元素では逆に減少することが判つた。またくりかえしの変異係数は炭素粉なしの場合が最も悪く、試料:炭素粉が 1:1 ないし 2:1 で向上することを認めた。従つて試料と炭素粉の混合比は 2:1 が適当である。

6. 分析誤差要因の検出

以上の実験によつて選定した条件の下で撮影した分析線の相対強度が分析者によつて異なることを認めたので、その原因を解明するために極間隙(2.5 mm, 3.5 mm), 極位置(正, ズレ), 試料の充填のかたさ(軽く, 硬く)および分析者(M, Y)の 4 要因を選び、4 元配置実験計画法に従つて各要因の効果を測定した。その結果の一例は Table 2

Table 2 Variation analysis table.

Factor	F_0						
	Ta	Fe	W	V	Fe/Ta	W/Ta	V/Ta
A. Electrode gap	22**	0.6	16**	6*	9*	0	9*
B. Electrode position	2	2	1	0	8*	4	2
C. Packing	95**	79**	9*	156**	8*	23**	4
D. Analyser	0	0	4	4	0	4	0

* Significance ** Highly Significance.

の通りである。Table 2 より分析線の相対強度に変化を与える最大の原因は試料の充填のかたさであり、軽く充填するほど相対強度が小さくなることが明らかになった。他方、極位置および分析者は分析線の相対強度に有意な効果を示さないが、極間隙は 2.5 mm よりも 3.5 mm において分析線の相対強度が有意に増加するので、さらに極間隙(2, 3, 4, 5 mm)と線-背影比との関係および各極間隙における分析線対比の変異係数($n=5$)を求めた。その結果、線-背影比は元素によつて異なり、Cr, Fe, Mg, Mn, Ti は極間隙 2 mm で、Nb, Mo, Si, V は極間隙 3 mm でそれぞれ最大値を示し、また W は 2 mm で最小の値を示した。なお各極間隙における元素の平均変異係数は 2 mm の場合が 20% で最も悪く、3, 4, 5 mm の場合はいずれも約 10% であった。以上の結果から極間隙は 3 mm を適当と認めた。また分析値に直接影響を与える各分析線対も略々同様な結果を与えるので、試料の充填および極間隙は特に注意して管理することが必要である。

7. 微量分析のための相対強度値

標準試料を乾板毎に分析試料と並べて撮影する場合にガルバノメーターのフレから直接計算して求められる種々な表示によるいわゆる相対強度比について、微量分析への適用性の比較を行った。検討した相対強度比の表示は次の通りである。A: $\log J_{\text{Ta}}/J_{\text{X}}$, B: $\log(J_0/J_{\text{X}}-1)/(J_0/J_{\text{Ta}}-1)$, C: $\log(J_{\text{B}}/J_{\text{X}}-1)/(J_{\text{B}}/J_{\text{Ta}}-1)$, D: $\log(J_0/J_{\text{X}}-J_0/J_{\text{B}})/(J_0/J_{\text{Ta}}-J_0/J_{\text{B}})$, E: $\log(J_{\text{Ta}}/J_{\text{X}}-J_{\text{Ta}}/J_{\text{B}})$.

ただし J_{B}' は Ta 内標準線の背影のガルバノメーターのフレであり、その他の記号は既出である。これらの Ta との分析線対の相対強度比を用いて画いた検量線の一例を V について示せば Fig. 2 の通りである。Fig. 2 から低濃度域においては C, D, E の表示が好ましいことが判るが、D は計算が面倒でありかつ E と殆んど同一値を与えることから実際には C か E を使用することが望ましい。またいずれの場合も背影は他の線の妨害を受けないように注意して正しい位置を測定することが必要である。

8. 分析線対の検討

Table 1 に示した分析線および Ta 内標準線についてさ

Fig.2 Analytical curves using various relative intensity ratios for vanadium.

らに次のように詳細な検討を加えた。すなわち(イ)各分析線対による分析精度を求めて Table 3 の結果を得た。(ロ)各元素について選定した数本の分析線 (Table 1) に対する妨害等を定量的に比較検討した。その結果 Fe の 2411.0 (単位 Å, 以下同様) と 2413.3 は殆んど同一挙動を示すが、前者は Fe 約 0.01 % 以下の場合に弱い Ta 線の妨害を受けるので 2413.3 が適当である。Mg の 2802.6 と 2795.5 では前者がよい精度を与えるが、Mg 約 0.001 % 以下で弱い Ta 線の妨害を受けて測定が困難となるために 0.001 % 以下の Mg については 2795.5 を使用するのが適当である。Nb については 2950.9 以外に多くの線を用い得るが、測定

Table 3 Precisions ($\sigma\%$) for the various analytical line pairs.

Ta int.st'd. lines	A	B	C	D	E	F	G	H	Average
Anal. lines									
Cr II 2677.1 (20)	10	6	5	5	5	6	8	8	6.7
Fe II 2411.0 (100)	14	12	13	12	12	10	11	14	12.2
Fe II 2413.3 (100)	11	12	10	11	12	8	12	15	11.4
Mg II 2795.5 (20)	13	11	11	9	9	12	9	8	10.2
Mg II 2802.6 (100)	9	12	9	5	6	7	7	12	8.8
Mn II 2801.0 (20)	16	7	9	9	10	10	8	10	9.8
Mo II 2816.1 (20)	13	10	14	7	9	13	9	8	10.3
Nb II 2950.9 (20)	7	7	7	7	6	7	16	3	6.2
Si I 2514.3 (20)	17	8	11	14	12	15	13	8	12
Si I 2516.1 (20)	12	4	7	7	8	10	9	6	7.9
Ti II 3078.6 (20)	6	8	7	6	6	8	5	8	6.6
Ti II 3222.8 (20)	6	7	7	7	5	6	7	8	6.5
V II 2924.0 (20)	10	8	7	4	7	6	6	8	6.8
V II 3118.3 (20)	8	8	6	5	6	6	10	7	7.0
W II 2455.8 (100)	8	8	8	7	8	11	7	11	8.4
W II 2831.2 (20)	12	10	9	8	7	10	8	5	8.6
Average	10.7	8.5	8.6	7.6	7.9	9.0	8.2	8.9	

Ta internal standard lines:

A 2374.7 (100)	D 2577.3 (4)	G 2680.6 (4)
B 2414.5 (20)	E 2584.0 (4)	H 3069.2 (4)
C 2533.0 (20)	F 2670.8 (20)	

(): Transmittance of filter(%).

の容易さと線強度の大きさから 2950.9 が適当であろう。Si の 2514.3 と 2516.1 については強度が大きくかつ精度も

よいことから後者を選んだ。この線には Ta 2516.1 の弱い線が重なるが、Si 約 0.001 % 以上では大きい影響を受けない。Ti では 3078.6 と 3222.8 は共に精度はよいが、前者は Ti 約 0.05 % 以下で Ta 3078.2 の強い妨害のために測定困難となるので、Ti 約 0.05 % 以下の場合には 3222.8 を用いる。V では 2924.0 と 3118.3 が共によい精度を示すが、後者は約 0.01 % 以上の Cr の存在により妨害を受けるので、この場合は 2924.0 を用いなければならない。W では 2831.2 が 2455.8 よりも線強度は大きい、前者は Ta 線の妨害を受け、検量線が W 約 0.1 % 以下で曲るために 2455.8 が適当である。(ハ) Ta 内標準線については Table 3 より Ta 2577.3 と Ta 2584.0 がいずれの元素に対しても平均して優れている。しかし後者は Nb の約 1 % の存在で僅かながら妨害を受ける。従つて分析の迅速化のために Ta 線を 1 本に限定する場合には Ta 2577.3 が適当である。しかし Ta 線を 2 本以上測定しても差支えない場合には、Table 3 から元素別に高い精度を示す組合せを選ぶことにより、さらに精度のよい分析が可能となる。以上の結果から選定した Ta 内標準線を 1 本に限定する場合の分析線対を示せば Table 5 の通りである。

IV. 分析法

1. 試料調製法

(1) 分析試料

いずれの試料もすべて酸化物に変換する。すなわち金属粉試料は炉中で 700~800° で 10 分以上焙焼して酸化させる。金属の板または線の試料はチップにして 800° で十分に酸化させるかまたは HF-HNO₃ に溶解し、H₂SO₄ を添加して蒸発乾涸後炉中で焙焼酸化させる。TaCl₅ 試料は H₂O + NH₄OH で加水分解し、H₂SO₄ を加えて蒸発乾涸後焙焼酸化させる。有機 Ta 化合物は H₂SO₄ を加えて 800° で酸化させる。Ta₂O₅ 試料はそのまま使用する。これらの酸化物試料の適量に、その 1/2 量の炭素粉を添加し乳鉢で十分に混合する。

(2) 標準試料

分析元素の検出されない Ta₂O₅、金属 Ta、Ta 化合物のいずれかを基体とし、分析不純元素の標準溶液の既知量を順次添加した後、炉中で焙焼して酸化させるか、または Ta₂O₅ 基体に分析すべき不純元素の酸化物を添加し、順次基体で稀釈することにより種々の不純元素濃度をもつ酸化物標準試料を調製する。前者の一例を挙げると次の通りである。(i) 基体が Ta₂O₅ の場合は Ta₂O₅ を磁製蒸発皿に一定量宛 5~6 ケ採取し、これらに各不純元素の標準貯蔵液の計算量を順次添加し、H₂SO₄ を加えて蒸発乾涸した後、炉中で 750°, 約 1 時間焙焼して酸化させる。(ii) 基体が金属 Ta の場合は HF-HNO₃ に、基体が TaCl₅ の場合はエタノールにそれぞれ溶解した後、共に溶液の一定量を 5~6 ケの磁製皿に秤取し、(i) と同様に分析不純元素の標準溶液を計算量宛加え、H₂SO₄ を添加して蒸発乾涸した後焙焼酸化させる。なお標準試料の分析不純元素濃度範囲は各元素

の分析感度に応じて定めることが望ましい。基体として用いる Ta または Ta 化合物が分析すべき不純元素を含有している場合には、基体について化学分析あるいは添加法⁽¹⁾⁽²⁾などにより残量補正を行う。

2. 分析条件

分析条件は Table 4 に総括して示す。

Table 4 Analytical condition.

Equipment	Shimadzu interm. a.c. arc source unit.
Interm. ratio	1/4.
Interm. no.	1/1 time/sec.
Resistance	20 Ω .
Current	5.5 A.
Exposure time	80 sec.
Electrode	Cup electrode (3 mm ϕ $\times$ 5 mm in depth).
Electrode gap	3 mm.
Slit width	1.2/100 mm.
Filter	3 step filter (4, 20, 100 %).
Plate	Fuji process.
Photometer slit	35/100 mm.

V. 分析精度と定量感度

本法による定量感度は Mg の 0.0003 % より W の 0.03 % の間に存在し、また分析の精度は平均して 6.8 % である。個々の元素についての分析精度の一例と定量感度を Table 5 に示す。

VI. 結 言

定量分光分析の Ta, Nb 精錬工業への応用に関する諸研

- (1) L.H. Ahrens: *Spectrochemical Analysis*, Addison-Wesley press (1950), 135.
- (2) 小田, 角尾: 本誌, 24(1960), 146.

究の一部として本報ではまず断続アークによる高純度 Ta の分析法に関する発光試料形態, 励起条件, 炭素粉混合比および内標準元素の選定を行い, さらに微量元素の定量分析の見地から誤差要因, 相対強度値, 内標準元素および分析線対などにつき詳細な実験検討を試みた。本報において確立した方法によれば, 各種形態の金属 Ta および Ta 化合

Table 5 Sensitivity and precision.

Analytical line	Filter (%)	Sensitivity	Precision (σ %)
Cr II 2677.1	20, 100	0.003	4.7
Fe II 2413.3	100	0.003	11.4
Mg II 2802.6	20	0.0003	5.1
Mn 2801.0	100	0.001	8.7
Mo II 2816.1	20	0.005	6.9
Nb II 2950.9	20, 100	0.003	7.3
Si I 2516.1	20	0.001	7.4
Ti II 3078.6	20	0.01	5.6
V II 2924.0	20	0.005	4.0
W II 2455.8	100	0.03	7.3
Ni II 2345.2	100	0.003	—
Ta 2577.3	4	internal standard	

$$\sigma \% = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} / \bar{x} \times 100$$

物中の微量の Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, W を中型水晶分光器により平均して約 7 % の分析精度で定量することが可能であり, コンデンサーグレードの Ta 粉末の分析にも充分適用することが出来る。

終りに本研究に対し御鞭撻と御指導を賜りました日本曹達株式会社社長大和田悌二氏, 副社長田中東馬氏, 常務取締役大我勝躬氏, 取締役高岡工場長日比野英一氏を始め, 幹部各位に対し深甚なる謝意と敬意を表する。また, 実験に際し協力された高島良明君に感謝する。