

蛍光 X 線によるイットリウム，セリウム等の 定量分析

水 城 勝 美，八 丁 直 義*

Quantitative Fluorescent X - Ray Analysis of Yttrium, Cerium, Lanthanum and Other Elements in Rare Earth Mixture

Katsumi MIZUKI and Naoyoshi HATCHO*

*Central Customs Laboratory, Ministry Finance,
531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan

An effective method for determination of rare earth metals was investigated. The method depend on measurement of intensity ratio of the rare earth metal to internal standard. The sample was mixed with 100mg of ZnO and 50mg of V_2O_5 for the internal standard, and fused with $Na_2B_4O_7$. The linear relationships between the concentration of rare earth metal and intensity ratio of YK to ZnK, CeL, to VK, LaL to VK, NdL to VK, The relative errors of analytical values were 1 ~ 2% for the concentration of rare earth metal.

It was found that the fluorescent X - ray analysis useful for the determination of Yttrium, Cerium, Lanthanum and Neodymium.

- Received Sep. 7 1981 -

1 緒 言

希土類金属はミッシュメタル，ガラス研磨剤，カラーテレビ用ブラウン管の蛍光材料，光学ガラス，触媒などの多方面にわたり広く利用されており，用途に応じて希土類金属鉱石（主にモナザイト，バストネサイト，ゼノタイム等）から混合希土金属化合物を抽出した状態で使用する場合と，個々の希土類金属化合物を必要な純度に分離精製して使用する場合とがある。このような物品は，組成により関税率表上の取扱いが異なるため，その輸入に際してはこれらの成分を知る必要がある。

希土類金属¹⁾は種類が多く，化学的及び物理的性質

が非常に似ているために，希土類金属相互の分離精製及び分析を複雑にしている。希土類金属の定量分析法²⁾には重量法，容量法，吸光度法，発光分光分析法等が用いられているが，いずれも操作が煩雑で，分析に長時間を要する場合が多い。このため，近年希土類金属の定量分析に蛍光 X 線法が有効な方法であることが指摘されている。

蛍光 X 線法による希土類金属の定量^{3) 4)}については，内部標準法，標準添加法，標準検量線法等があり，また，試料調製方法にも粉体法，液体法，融体法等がある。

本法は，内部標準物質として酸化亜鉛と酸化バナジウムを，また融体としてほう酸ナトリウムを使用し，内部標準法と融体法の組合せにより，イットリウム，セリウム，ランタン，ネオジム等を定量した。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

ガラスビード作成装置で作成した一定形状の分析試料（ガラスビード）について、X線強度を測定した。これらの標準検量線の作成に使用したガラスビードは、デシケーターで保管すれば長期間使用しても再現性がよく、良好な結果が得られた。また、吸湿し再現性が悪くなったものでも、再溶融することにより再現性は回復する。

2 実験方法

2.1 試薬及び試料

試薬

- (1) 希土類金属：各種希土類金属の酸化物等
- (2) 内部標準物質：硝酸ストロンチウム，五酸化バナジウム，酸化ジルコニウム，タングステン酸等
- (3) 融剤：ほう酸ナトリウム
- (4) 離型剤：臭化ナトリウム
- (5) その他：酸化カルシウム，酸化バリウム

試料

実験に用いた試料で酸化セリウムは Table 1，ふっ化希土は Table 2，水酸化希土，塩化希土，その他は Table 3 に示した。これらの試料は，定量に際しマッフルを用いて 900 で 4 時間焼成した。

Table 1 Qualitative analysis of major element in sample A . Cerium oxide

No	Sample	Origin	Element ¹⁾
1	Cerium oxide 90 FA	France	Ce. La. Nd. Ca. Y.
2	Cerium oxide ceriox	France	Ce. La. Ca.
3	Cerite 419	U. S. A.	Ce. Sr. Ca. Ba. La. Na. Y.
4	Cerium oxide	U. S. A.	Ce. La. Ba. Nd. Ca. Sr. Y.
5	Cerium oxide	U. S. A.	Ce. La. Ba. Ca. Nd. Sr. Y.
6	Cerium oxide	U. S. A.	Ce. La. Nd. Ca. Sr.
7	Regipol 119	U. K.	Ce. La. Ba. Ca. Nd. Sr. Y.

1) Element obtained from fluorescent X-ray analysis

Table 2 Qualitative analysis of major element in sample B . Rare earth fluoride

No.	Sample	Origin	Element ¹⁾
8	Leached bastnasite	—	Ce. La. Nd. Y. Ca. Ba.
9	Rare earth fluoride	USSR	Ce. La. Nd. Ca. Ba
10	Cerium concentrate	U. S. A.	Ce. Ca. Sr. Ba Nd. La. Y.
11	Rare earth fluoride	W. Germany	Ca. Sr. Ba. La. Ce. Nd. Y.
12	Rare earth fluoride	W. Germany	Ba. La. Ce. Ca. Sr. Nd. Y.
13	Rare earth fluoride	USSR	Ce. La. Ba. Ca. Nd. Y.
14	Regipol 500ST	U. K.	Ce. Sr. Ca. La. Ba. Fe.

1) Element obtained from fluorescent X-ray analysis

Table 3 Qualitative analysis of major element in sample C . Cerium hydrate , Rare earth chloride , etc .

No	Sample	Origin	Element ¹⁾
15	Hydroxyde de cerium	France	Ce. La. Ca.
16	Hydroxyde de cerium 85	France	Ce. La. Ca.
17	Cerium hydrate	U. K.	Ce. La. Nd. Ca. Y. Pb.
18	Cerium hydrate concentrate	U. S. A.	Ce. Sr. Ca. Ba. La.
19	Para earth chloride	China	Ce. La. Ca. Nd. Sr.
20	Para earth chloride	China	Ce. La. Ca. Nd. Ba.
21	Monazite residue	U. S. A.	Y. Zr. Th. Ce. La. Nd. Ca.
22	Monazite	Japan	Y. Zr. Th. Ti. Ce. La. Fe. Nd.
23	High yttrium raw earth	China	Y. Er. Gd. Sm. Nd. La. Ca.
24	Zenotime	Japan	Y. Zr. Th. Ce. La. Ca.

1) Element obtained from fluorescent X-ray analysis.

報 文 蛍光 X 線によるイットリウム，セリウム等の定量分析

2・2 装 置

蛍光 X 線分析装置：ガイガーフレックス SX - 1
理学電機(株)

分光結晶：ふっ化リチウム

計数管：シンチレーションカウンター

管球：クロム対陰極 フィリップス(株)

X 線管球電圧：50KV

X 線管球電流：40mA

試料マスク：アルミニウム板

ガラスビード作成装置：TR Auto Bead 1000S

竹田理化工業(株)

(融解温度 1,050 , 10 分間)

2・3 希土類金属の特性 X 線

蛍光 X 線法による希土類金属の特性 X 線を測定した

Table 4 Analytical line of scandium and yttrium group.

Z	E	Anal. line	LiF (2θ)
21	Sc	K_{α}	96.55
39	Y	K_{α} K_{β_1}	23.81 21.17
63	Eu	L_{α_1} L_{β_1}	63.51 56.94
64	Gd	L_{α_1} L_{β_1}	61.05 54.59
65	Yb	L_{α_1} L_{β_1}	58.76 52.36
66	Dy	L_{α_1} L_{β_1}	56.58 50.24
67	Ho	L_{α_1} L_{β_1}	54.52 48.27
68	Er	L_{α_1} L_{β_1}	52.61 46.41
69	Tm	L_{α_1} L_{β_1}	50.74 44.65
70	Yb	L_{α_1} L_{β_1}	49.05 42.99
71	Lu	L_{α_1} L_{β_1}	47.40 41.41

結果，希土類金属の定性分析に効果的な特性 X 線を Table 4, 5 に示した。これらはイットリウム及びスカンジウム以外は，すべて L 系列の特性 X 線である。

Table 5 Analytical line of cerium group

Z	E	Anal. line	LiF (2θ)
57	La	L_{α_1} L_{β_1}	82.85 75.21
58	Ce	L_{α_1} L_{β_1}	78.96 71.59
59	Pr	L_{α_1} L_{β_1}	75.39 68.23
60	Nd	L_{α_1} L_{β_1}	72.08 65.06
61	Pm	L_{α_1} L_{β_1}	69.05 62.21
62	Sm	L_{α_1} L_{β_1}	66.18 59.48

2・4 内部標準物質の選択

各試薬による蛍光 X 線スペクトルは，Fig. 1 に示したとおりである。

これらの特性 X 線の X 線強度を Table 6 に示した。

イットリウムを定量する場合に内部標準物質として，原子番号の近接したストロンチウム等が通常使用

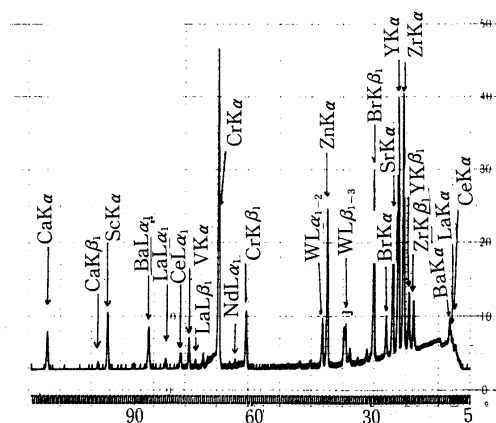


Fig. 1 Spectrum of standard samples (50mg)

Table 6 Relationship between analytical line and X-ray intensity

No	Standard (50mg)	Anal. line	Intensity	Anal. line	Intensity
1	ZrO ₂	ZrK α SrK β_1	102	ZrK β_1	20
2	Y ₂ O ₃	YK α	100	YK β_1	23
3	Sr(NO ₃) ₂	SrK α	54	SrK β_1	—
4	ZnO	ZnK α	61	ZnK β_1	15
5	H ₂ WO ₄	WL α_1	20	WL β_1	16
6	Nd ₂ O ₃	NdL α_1	44	NdL β_1	3
7	V ₂ O ₅	VK α	12	VK β_1	—
8	CeO ₂	CeL α_1	6	CeL β_1	—
9	La ₂ O ₃	LaL α_1	4	LaL β_1	3
10	BaO	BaL α_1 ScK β_1	16	BaL β_1	6
11	Sc ₂ O ₃	ScK α	23	ScK β_1	—
12	CaO	CaK α	14	CaK β_1	3

されているが、試料中に少量のストロンチウムを含有していることがあり、また、ジルコニウムでは共存する元素の影響が考えられる。これらを考慮し、ストロンチウムを含有している場合には亜鉛を内部標準として使用することとした。

セリウム、ランタン、ネオジウムを定量する場合、内部標準物質としてバナジウムを使用した。また、バナジウムを内部標準物質として使用すると、希土類金属中に含まれているバリウム及びカルシウム等の不純物も同時に定量することができる利点がある。

2・5 分析線の選択

イットリウム、セリウム、ランタン等を定量する場合に使用した特性X線をTable 7に示す。

Table 7 Analytical line for measurement

No	Component	Anal. line	LiF (2 θ)
1	Y ₂ O ₃	YK α	23.81
2	Sr(NO ₃) ₂	SrK α	25.15
3	ZnO	ZnK α	41.81
4	Nd ₂ O ₃	NdL α_1	65.06
5	V ₂ O ₅	VK α	76.92
6	CeO ₂	CeL α_1	78.96
7	La ₂ O ₃	LaL α_1	82.85
8	BaO	BaL α_1	87.13
9	CaO	CaK α	113.06

3 結果及び考察

3・1 イットリウムの検量線

試料中に不純物としてストロンチウムを含有している場合もあるので、内部標準物質に酸化亜鉛を用いることにした。ほう酸ナトリウムに酸化イットリウム 10～50mg、酸化亜鉛 100mg、硝酸ストロンチウム 50mgを加えた場合のイットリウムの濃度に対する YK /ZnK の値は、Fig. 2 のとおりで原点を通る直線性を示す。

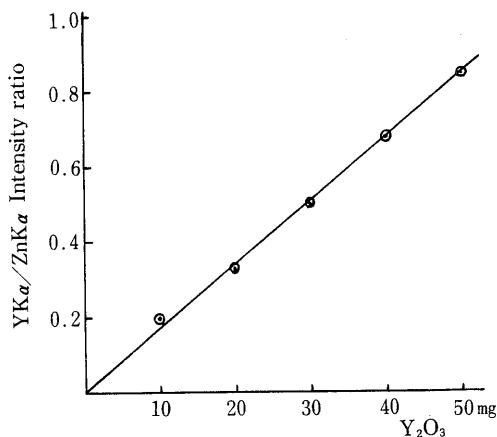


Fig. 2 Calibration curve for Yttrium

イットリウムに対する共存元素のマトリックス効果を検討するために、酸化セリウム 100mg、酸化ランタン 100mg 及び五酸化バナジウム 50mg を加えた時の影響をみると、検量線は原点を通る直線となり、さらにイットリウムの濃度に対する YK /ZnK の値も変わらないことから、これらの影響はないものと認められる。この場合の相対誤差は 2 % 程度であった。しかし、イットリウムが低濃度のものでは、管球による連続X線の影響が多少みられるので、ストロンチウムを含有していない試料については、ストロンチウムを内部標準物質として使用した方が良好である。

3・2 セリウムの検量線

ほう酸ナトリウムに酸化セリウム 20～100mg 及び五酸化バナジウム 50mg を加えた場合のセリウムの濃度に対する CeL /VK の値は、Fig. 3 のとおりで原点を

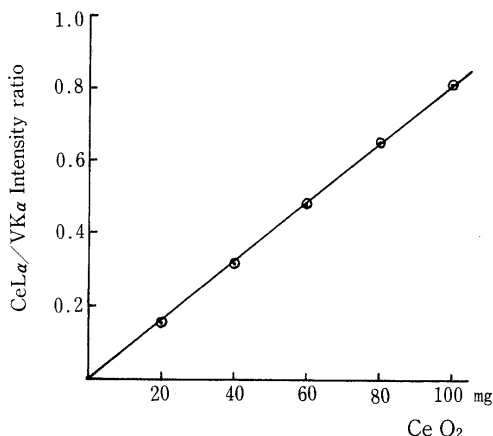


Fig. 3 Calibration curve for Cerium

通る直線となる。さらに、共存元素として酸化ランタン 100mg を加えた場合のセリウムの検量線は変化せず、ランタンによる影響はないと考えられる。この場合の相対誤差は 2 % 程度であった。

3・3 ランタンの検量線

ほう酸ナトリウムに酸化ランタン 20~100mg 及び五酸化バナジウム 50mg を加えた場合のランタンの濃度に対する LaL / VK の値は, Fig. 4 のとおりで原点を通る直線となる。また、共存元素として酸化セリウム

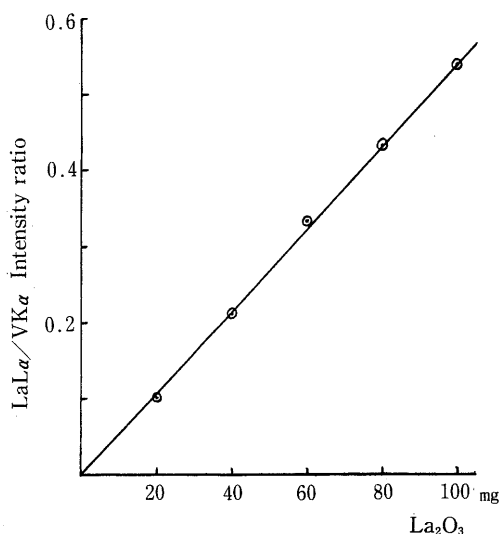


Fig. 4 Calibration curve for Lanthanum

100mg を加えた場合、ランタンの検量線は変化せず、セリウムによる影響はないものと考えられる。この場合の相対誤差は 1 % 程度であった。

3・4 ネオジムの検量線

ほう酸ナトリウムに酸化ネオジム 20~100mg, 五酸化バナジウム 50mg, 酸化セリウム 100mg 及び酸化ランタン 100mg を加えた場合のネオジムの濃度に対する NdL / VK の値は, Fig. 5 のとおりで, 原点を通る直線となる。

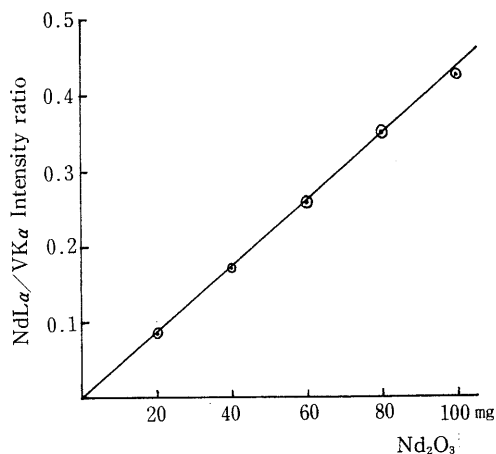


Fig. 5 Calibration curve for Neodymium

3・5 カルシウム及びバリウムの検量線

ほう酸ナトリウムに酸化カルシウム 20~100mg 及び、五酸化バナジウムを加えた場合のカルシウムの濃度に対する CaK / VK の値は Fig. 6 のとおりで、原点を通る直線となる。カルシウムに原子番号が近接した元素を内部標準物質として使用すると、測定精度は向上するが、カルシウムの特性 X 線の付近に希土類金属等の共存元素の特性 X 線が現われるため、原子番号の近接した元素は内部標準物質として使用できなかった。

バナジウムの VK は、カルシウムの CaK からはいなれた位置にあるが、(1)カルシウムについての測定結果も満足する値が得られる。(2)バナジウムは、セリウム、ランタン等の内部標準物質として使用しているので、セリウム、ランタン等とカルシウムを同時に定量

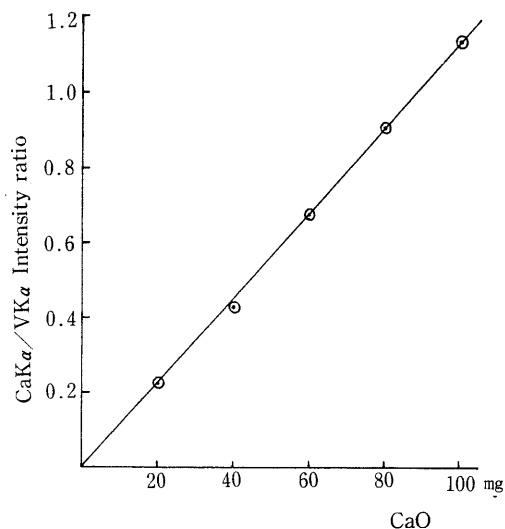


Fig. 6 Calibration curve for Calcium

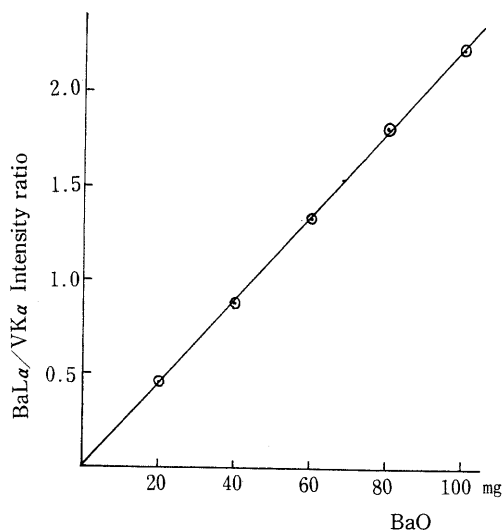


Fig. 7 Calibration curve for Barium

できる利点がある。

ほう酸ナトリウムに酸化バリウム 20~100mg 及び五酸化バナジウム 50mg を加えた場合のバリウムの濃度に対する BaL /VK の値は, Fig. 7 のとおりで原点を通る直線となる。バリウムの X 線強度は, 再現性がよく, 良好な結果が得られた。

3・6 実際試料への応用

本実験で作成した検量線を用いて, 実際に輸入された混合希土について定量した結果は, Table 8, 9, 10 のとおりで, 他の分析法による定量値とよく一致した。

Table 8 Analytical results of sample

A. Cerium oxide

Sample	Component(%)	Y ₂ O ₃	CeO ₂	La ₄ O ₃	Nd ₂ O ₃	SrO	CaO	BaO
1	Cerium oxide 90FA	0.3	90.7	2.2	4.5	0.0	0.4	0.0
2	Cerium oxide cerox	0.0	97.5	2.2	0.0	0.0	0.6	0.0
3	Cerite 419	0.1	52.2	4.1	13.5	2.1	8.9	5.5
4	Cerium oxide	0.2	57.9	25.0	8.7	0.2	1.0	1.6
5	Cerium oxide	0.6	59.2	23.8	8.5	0.2	1.1	1.5
6	Cerium oxide	0.5	49.1	22.0	27.2	0.0	0.9	0.0
7	Regipol 119	0.1	43.0	31.8	11.1	0.5	1.9	3.3

Table 9 Analytical results of sample

B . Rare earth fluoride

Sample	Component (%)	Y ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	SrO	CaO	BaO
8	Leached bastnasite	0.2	37.0	27.4	8.5	0.0	1.0	1.3
9	Rare earth fluoride	0.3	44.3	22.0	19.2	0.0	2.2	0.4
10	Cerium concentrate	0.1	79.3	4.8	0.5	1.6	5.7	5.0
11	Rare earth fluoride	0.2	12.2	36.0	3.8	2.0	7.6	11.4
12	Rare earth fluoride	0.2	18.5	39.1	7.0	1.4	6.5	11.0
13	Rare earth fluoride	2.5	43.2	22.2	22.3	0.0	1.7	0.1
14	Regipol 500 ST	0.5	67.4	3.9	0.0	3.2	6.6	5.2

Table 10 Analytical results of sample

C . Cerium hydrate , Rare earth chloride etc .

Sample	Component (%)	Y ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	SrO	CaO	BaO
15	Hydroxyde de cerium	0.0	88.1	11.4	0.0	0.0	0.6	0.0
16	Hydroxyde de cerium 85	0.0	77.5	15.2	0.0	0.0	0.6	0.0
17	Cerium hydrate	0.8	90.2	1.3	2.7	0.0	0.9	0.0
18	Cerium hydrate concentrate	0.0	72.9	3.2	0.0	2.5	6.8	4.8
19	Para earth chloride	0.0	48.1	24.1	16.8	0.5	6.2	0.0
20	Para earth chloride	0.0	46.0	24.7	14.0	0.0	4.3	1.4
21	Monazite residue	1.8	48.8	22.3	17.5	0.0	3.3	0.0
22	Monazite	20.2	2.1	0.9	0.0	0.0	1.8	0.0
23	High yttrium raw eath	72.7	0.0	1.3	3.3	0.0	2.3	0.0
24	Zenotime	6.0	17.2	8.6	7.0	0.0	2.3	0.0

4 要 約

希土類金属鉱石の中で主成分であるイットリウム，セリウム，ランタン，ネオジム等を蛍光 X 線で定量することについて検討した。分析試料の調製には，ガラスビート法を利用し，内部標準物質として酸化亜鉛及び五酸化バナジウムを使用することにより，迅速に定量できた。

また，検量線作成用の試料は，長期保存ができるため再分析に利用できる。

イットリウムを定量する場合，一般にストロンチウムを内部標準として使用しているが，試料中にストロ

ンチウムが含まれている場合には，酸化亜鉛を内部標準物質として使用し，良好な結果が得られた。

セリウム，ランタン，ネオジム，カルシウム及びバリウムを定量する場合に，五酸化バナジウムを内部標準物質として使用すると，これらの元素が同時に定量できるので分析時間を大幅に短縮できる。これらの検量線を用いて，実際に輸入された希土類金属含有物品について定量した結果，他の分析法で得られた値とよく一致し，従来分析が困難とされていたネオジムも迅速，簡便に定量できた。

これらの結果から，蛍光 X 線法は希土類金属の分析法として有効な方法であることがわかった。

文 献

- 1) N . E . Topp (塩川二郎，足立吟也訳) 希土類元素の化学，化学同人，(1974)
- 2) 分析化学便覧，丸善 (1971)
- 3) 提健一：X 線工業分析 (化学の領域 増刊 60 号)，南江堂 (1964)
- 4) 提健一：X 線工業分析 (化学の領域 増刊 66 号)，南江堂 (1965)