

ノート

誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法による希土類の定量

水 城 勝 美^{*}, 伊 那 英 彦^{**}, 陳 志 敏^{***}Determination of Rare Earth Elements in Sample by Inductively Coupled Plasma
Atomic Emission SpectrometryKatsumi MIZUKI^{*}, Hidehiko INA^{**} and Zhimin CHEN^{***}^{*}Moji Customs Laboratory 1 - 3 - 10, Nishikaigan, Moji - ku, Kitakyusyu - shi,
Fukuoka - ken, 801 Japan^{**}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan^{***}Guangzhou Customs Laboratory No.29,
Yanziang west road, Guangzhou, China

A rapid method for simultaneous determination of some rare earth elements in rare earth metal products used in Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP - AES) was described.

This procedure allows rare earth metal products to be decomposed with nitric acid and hydrogen peroxide within about ten minutes. The linear relationships between the concentration of elements (Ce, La, Nd, Sm and Y) and the intensity of analytical lines was linear the range of 0.1 ~ 10 ppm.

Recoveries of each element measured with a prepared standard solution were about 98%.

It was found that the ICP - AES analysis is useful for the rapid determination of Ce, La, Nd, Sm and Y in rare earth metal products.

1. 緒 言

最近, 希土類金属は希土類金属元素の分離技術や工業的資源の開発に伴い, その特性を利用した用途が広まり, 光学工業, 電子工業, 触媒工業, 金属工業, 化学工業等に使用されている。希土類金属は, 輸入される物品の組成や化合物の種類によって, 關税率表上の取扱いが異なることから, これらの輸入に際しては成分の確認が必要となる。

従来, 希土類金属の定量分析は, 重量法, 容量法, 吸光度法, 分光分析法, 放射化学法, 原子吸光法, 蛍光 X 線法¹⁾等があるが, これらは分析操作が煩雑な上に, 分析時間が長く, 定量できる元素が限られている。特に著者らは, 希土類金属元素を定量する方法について, 酸化亜鉛と酸化バナジウムを用いた内部

標準法と, ほう酸ナトリウムを融剤に用いたガラスピード法を組み合わせた蛍光 X 線法を, 本稿に報告したが, この方法は, 試料の調製が煩雑なことや内部標準物質の検量線の作成に長時間を要することから, 正確性や迅速性に問題があった。そこで今回, 誘導結合高周波プラズマ (ICP) を光源とする液体試料の発光分光分析法について検討した。誘導結合高周波プラズマ発光分光分析法 (ICP - AES) は, 従来の分析法よりも感度が高い上に, 共存元素の影響を受けにくく, 多元素を同時に迅速に定量することができるから, 主な希土類金属の定量分析について, 基礎的な実験を行った。

試料の調製方法は, 試料を分解する時に硝酸溶液に少量の過酸化水素水を添加すると, 硝酸, 塩酸, 王水等よりも分解時間が大幅に短縮できた。この試料溶液を用いて ICP - AES によ

^{*}門司税關分析室 801 福岡県北九州市門司区西海岸1 - 3 - 10^{**}大蔵省關稅中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬531^{***}中国広州海關化驗室 中国広東省広州市沿江西路29号

り、希土類金属元素を定量する際の各波長、主な希土類金属元素の直線性、共存元素の影響等を調べ、定量性について検討した。さらに、実験試料として、輸入された希土類金属化合物中の希土類金属元素の定量に応用したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び試料

試薬

各種希土類金属；原子吸光分析用金属標準液、和光純薬工業試料

輸入品：希土類金属化合物 9種

2.2 装置

ICP 発光分光分析装置：SPS 1500VR セイコー電子工業(株)

蛍光 X 線分析装置：SYSTEM 3270 株式会社 リガク

X 線管球 ロジウム

蛍光 X 線分析装置は、試料に用いた輸入品の希土類金属化合物の定性分析に使用した。

2.3 分析条件

ICP 発光分光分析装置の分析条件を Table 1 に示した。

Table 1 Operating Conditions of Analytical lines for ICP - AES

Generating equipment	
oscillation method	Crystal control oscillation
Frequency	27. 12 MHz
Maximum output	1. 8 kW
Observation height	8 mm
Argon flow	
Plasma gas	1.6 l/min
Nebulizer gas	0.4 l/min
Carrier gas	2.2 kg/cm ²
Integration time	1.0 s
Main spectrometer (Monochromator)	
Mounting	Czerny-Turner
Focal length	100 mm
Diffraction grating	3600/mm
Range of wavelength	160~500 nm
Reciprocal linear dispersion	0.22 nm/mm

2.4 試料の調製

希土類金属元素及び希土類金属化合物の試料 0.1g をトールビーカーにはかり取り、希硝酸 (1+1) 10ml 及び過酸化水素水 3ml を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し完全に分解する。室温まで放冷した後、分解液をろ過し、ろ液を 100ml メスフラスコに移し入れて、水で定容する。この溶液を各濃度にそれぞれ 100ml メスフラスコに分取した後、水で定容したものを試料溶液とした。

2.5 各希土類金属の分析線(波長)

各測定元素の第 1 分析線、第 2 分析線及び第 3 分析線を Table 2 に示した。

本法では輸入される希土類金属化合物に多く含有している Ce, La, Nd, Sm 及び Y を定量する場合の分析線について、検討した。

Table 2 Analytical Lines of Rare Earth Elements by ICP - AES

Z	E	1. Anal. line(nm)	2. Anal. line(nm)	3. Anal. line(nm)
21	Sc	357. 253	361. 384	363. 075
39	Y	324. 228	360. 073	371. 030
57	La	333. 749	379. 478	408. 672
58	Ce	413. 380	413. 765	418. 660
59	Pr	390. 844	414. 311	417. 939
60	Nd	401. 225	406. 109	430. 358
62	Sm	359. 260	360. 949	442. 434
63	Eu	381. 967	412. 970	420. 505
64	Gd	335. 047	336. 223	342. 247
65	Tb	350. 917	367. 635	384. 873
66	Dy	340. 780	353. 170	364. 540
67	Ho	339. 898	345. 600	—
68	Er	323. 085	337. 271	349. 900
69	Tm	313. 128	346. 220	484. 802
70	Yb	289. 138	328. 937	369. 419
71	Lu	218. 554	261. 542	291. 139

Z: Atomic number, E: Element, Pm(z,61): Radioactive isotope

1. Peak accumulation : 1 time, 2. Scan speed : 40.0nm/min,

3. Sample concentration : 10ppm

Ce の第 1 分析線は 413.380nm が最も強いが、第 2 分析線の 413.765nm が近接しているためにお互いに影響があり、この実験では、他の分析線が影響しない第 3 分析線の 418.660nm を用いた。

La の第 1 分析線は 333.749nm が最も強いが、Gd の第 1 分析線の 335.047nm が近接しているために、La の第 2 分析線の 379.478nm を用いた。

Nd 及び Sm は第 1 分析線の 401.225nm 及び 359.260nm を用いた。

Y の第 1 分析線は 324.228nm が最も強いが、Er の第 1 分析線の 323.058nm が近接し、第 2 分析線の 360.073nm は、Sm の第 2 分析線の 360.949nm が近接しているために、第 3 分析線の 371.030nm を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 各種濃度のCe, La, Nd, Sm及びYの定量

Ce, La, Nd, Sm 及び Y の標準溶液を 0.1ppm, 1ppm, 10ppm の濃度に調製し, Table 1の測定条件に従い, 10回繰り返し測定した。

Ce 及び La の測定結果を Table 3に示した。

Table 3 Analytical Results of Ce and La Standard Solutions

Ce			La				
10ppm	1ppm	0.1ppm	10ppm	1ppm	0.1ppm		
1 10.08	0.9803	0.10210	1 10.08	0.9812	0.1007		
2 10.16	0.9980	0.09553	2 10.11	1.0010	0.1004		
3 10.10	0.9938	0.09960	3 10.03	0.9948	0.1015		
4 10.15	1.0020	0.09809	4 10.03	0.9904	0.1009		
5 10.09	0.9899	0.09995	5 10.02	0.9949	0.1011		
6 10.20	0.9971	0.09954	6 10.13	0.9918	0.1005		
7 10.11	1.0000	0.10740	7 10.10	0.9907	0.09978		
8 9.934	0.9993	0.10200	8 10.07	0.9954	0.09989		
9 9.999	0.9996	0.09807	9 10.09	0.9890	0.09990		
10 10.04	0.9971	0.10720	10 10.02	0.9906	0.09925		
x 10.0863	0.9957	0.10095	x 10.068	0.9920	0.10039		
s 0.0790	0.0064	0.00385	s 0.0405	0.0052	0.00069		
R. S. D. %	0.78	0.64	3.81	R. S. D. %	0.40	0.52	0.69

R. S. D. : Relative Standard deviation

Ce の相対標準偏差 (R. S. D.) は, 0.1ppm が 3.81% とわずかにバラツキがみられるが, 1ppm 及び 10 ppm では, 0.8% 以下で良好な結果が得られた。この条件での検出限界は 0.03ppm であった。

La では, いずれも R. S. D. が 0.8% 以下であり, この条件での検出限界は 0.01ppm で精度良い結果が得られた。

Nd 及び Sm の測定結果を Table 4 に示した。

Table 4 Analytical Results of Nd and Sm Standard Solutions

Nd			Sm				
10ppm	1ppm	0.1ppm	10ppm	1ppm	0.1ppm		
1 9.963	0.9836	0.09988	1 9.918	1.0090	0.09963		
2 9.961	1.0000	0.09931	2 9.911	0.9948	0.10130		
3 9.921	0.9920	0.09943	3 9.986	0.9933	0.10030		
4 10.07	0.9913	0.09931	4 10.01	0.9900	0.10100		
5 10.07	0.9943	0.10160	5 9.915	0.9920	0.09976		
6 9.907	0.9899	0.10060	6 9.929	1.0010	0.10030		
7 9.907	0.9964	0.09975	7 9.968	1.0070	0.09976		
8 9.889	1.0020	0.10070	8 10.03	1.0150	0.09936		
9 9.903	0.9972	0.10280	9 9.916	1.0100	0.10000		
10 9.903	0.9918	0.10270	10 9.979	1.0150	0.09877		
x 9.9494	0.9939	0.10061	x 9.9562	1.0027	0.10002		
s 0.0681	0.0053	0.00134	s 0.0440	0.0097	0.00075		
R. S. D. %	0.68	0.53	1.33	R. S. D. %	0.44	0.97	0.75

R. S. D. : Relative Standard deviation

Nd の R. S. D. は, 0.1ppm が 1.33% とややバラツキがみられるが, 1ppm 及び 10 ppm では, 0.7% 以下で, この条件での検出限界は 0.02ppm であった。

Sm の R. S. D. はいずれも 1% 以下であり, この条件での検出限界は 0.02ppm であった。Y の測定結果を Table 5 に示した。

Table 5 Analytical Result of Y Standard Solutions

Y	10ppm	1ppm	0.1ppm
1 9.931	0.9991	0.09940	
2 10.01	0.9982	0.09970	
3 9.946	0.9957	0.10010	
4 10.09	0.9967	0.09950	
5 10.01	0.9953	0.10020	
6 9.975	0.9901	0.09945	
7 10.09	0.9992	0.10020	
8 10.06	0.9954	0.10040	
9 9.973	0.9977	0.09987	
10 10.03	0.9951	0.09977	
x 10.115	0.9963	0.09986	
s 0.0564	0.0027	0.00035	
R. S. D. %	0.56	0.27	0.35

R. S. D. : Relative Standard deviation

Y の R. S. D. は, いずれも 0.6% 以下で精度よい値が得られた。この条件での検出限界は 0.002ppm であった。

3.2 共存元素の影響

Ce, La, Nd, Sm 及び Y の標準溶液 1ppm を混合し, それ 10 回繰り返し測定した結果を, Table 6 に示した。ICP - AES で元素を測定する場合は, 共存する元素による分光干渉や励起干渉等の影響が考えられる。特に標準元素の濃度が 10

Table 6 Determination of Rare Earth Elements in Standard Mixture Solution

	Ce (1ppm)	La (1ppm)	Nd (1ppm)	Sm (1ppm)	Y (1ppm)
1 1. 0 1 6	1. 0 0 5	1. 0 1 8	1. 0 4 2	0. 9 8 5 4	
2 1. 0 0 9	1. 0 0 0	1. 0 1 8	1. 0 6 6	0. 9 9 4 1	
3 1. 0 0 9	1. 0 0 4	1. 0 1 6	1. 0 5 0	0. 9 8 8 3	
4 1. 0 0 5	1. 0 1 1	1. 0 2 7	1. 0 5 2	0. 9 8 8 5	
5 1. 0 0 5	1. 0 1 9	1. 0 2 0	1. 0 5 4	0. 9 8 7 9	
6 1. 0 1 0	1. 0 1 2	1. 0 2 0	1. 0 5 5	0. 9 9 1 2	
7 1. 0 1 0	1. 0 0 6	1. 0 1 8	1. 0 5 1	0. 9 9 2 3	
8 1. 0 1 0	1. 0 1 3	1. 0 2 8	1. 0 5 8	0. 9 8 6 7	
9 1. 0 1 5	1. 0 1 1	1. 0 1 9	1. 0 5 8	0. 9 8 1 7	
10 1. 0 1 1	1. 0 0 7	1. 0 1 9	1. 0 5 7	0. 9 9 0 8	
x 1. 0 1 0	1. 0 0 9	1. 0 2 0	1. 0 5 4	0. 9 8 8 7	
s 0. 0 0 3 6	0. 0 0 5 5	0. 0 0 3 6	0. 0 0 6 3	0. 0 0 3 6	
R. S. D.	0. 3 6	0. 5 5	0. 3 5	0. 6 0	0. 3 6

R. S. D. : Relative Standard Deviation (%)

Mixture solution : Mixture solution content 1ppm of all five elements

ppm 以上の混合溶液では、Ce が約10%及び La が約2%低くなる傾向があったことから、標準溶液1ppm の混合について検討した。

Sm の 10 回平均の値は 1.054ppm と僅かに高い値を示す。一方、Y の値は 0.9887 と僅かに低い値を示す。これらの値は共存元素に与える影響は少ないものと考えられる。各測定元素の R. S. D. は 0.36% ~ 0.60% で精度よく、再現性の良い結果が得られた。

3.3 蛍光 X 線分析による試料の定性分析

輸入された希土類金属化合物の試料を、蛍光 X 線法により定性分析した結果を Table 7 に示した。各試料中の希土類金属元素は、Ce, La 及び Nd が主体であった。

Table 7 Qualitative Analysis of Major Element in Import Samples by Fluorescent X-ray method

	Sample	Element
1	Cerium concentrate (1)	Ce, La, Nd, Y, Pr, Ba, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Sr, Th
2	Cerium carbonate	Ce, La, Nd, Y, P, S, Cl, Ca, Sr
3	Bastnesite	Ce, La, Nd, Sm, Y, Pr, Pb, Ba, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Sr
4	Cerium concentrate (2)	Ce, La, Nd, Y, Pr, Ba, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Ni, Sr, Th
5	Cerium concentrate	Ce, La, Nd, Y, Pr, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Mn, Fe, Cu, Pb
6	Rare earth oxide (Sm, Gd)	Ce, La, Nd, Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe
7	Leached Bastnesite conc.	Ce, La, Nd, Y, Pr, Ba, Sm, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Ni, Sr, Pb, Th
8	Cerium carbonate 95%	Ce, La, Nd, Y, Pr, P, S, Cl, Ca, Sr
9	Gadolinite concentrate	Ce, La, Nd, Y, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Na, Al, Si, S, Cl, Ca, Fe, Zn, Sr

3.4 ICP - AES による試料の測定結果

ICP - AES による輸入試料の定量結果を、Table 8 に示した。

Table 8 Analytical Results of Rare Earth Element in Import Samples by ICP - AES

	sample	Ce (%)	La (%)	Nd (%)	Y (%)	Sm (%)
1	Cerium concentrate (1)	50.82	8.00	2.15	0.02	—
2	Cerium carbonate	75.72	0.67	0.73	0.02	—
3	Bastnesite	28.13	18.97	7.06	0.08	0.01
4	Cerium concentrate (2)	51.17	8.68	2.31	0.09	—
5	Cerium hydroxide	64.41	0.35	5.52	0.06	—
6	Rare earth oxide (Sm, Gd)	5.03	0.24	11.08	3.20	36.21
7	Leached Bastnesite conc.	29.91	18.66	7.89	1.02	0.34
8	Cerium carbonate 95%	59.29	2.53	0.93	0.02	—
9	Gadolinite concentrate	3.11	1.51	10.86	31.05	12.85

本法は試料の分解及び各測定元素の検量線用標準液の調製から ICP - AES 測定まで、測定元素の数にもよるが 4 ~ 5 元素であれば 4 ~ 5 時間程度で終了することが可能である。また、本法は、希土類金属元素の定量方法として、煩雑な操作もなく、正確で迅速に多数の元素を定量するために、他の分析方法よりも大幅に分析時間が短縮できた。

4.要 約

輸入される希土類金属化合物の商品の中で、主な組成成分である Ce, La, Nd, Sm 及び Y を ICP - AES で定量する方法について検討した。分析試料の調製に希塩酸 (1+1) と過酸化水素水を用いると、迅速に分解された。また、Ce, La 及び Y の第 1 分析線は共存元素の影響をうけることから、分析線の選択が必要である。Ce, La, Nd, Sm 及び Y の各 1ppm 混合溶液では、共存元素の影響が Sm 及び Y に極くわずかにみられるが、関税分類上の定量分析にはほとんど影響がないものと考えられる。繰り返し 10 回測定した各元素の濃度の相対標準偏差 (R. S. D.) は、精度よい結果が得られた。

本法は目的の希土類金属元素を同時に多元素が定量でき、従来の重量法や蛍光 X 線法よりも精度よく、迅速で、操作も簡単であり、輸入される希土類金属化合物の分析時間を大幅に短縮できることがわかった。

文 献

1) 水城勝美, 八丁直義: 本誌, 22, 37 (1981)