報 文 2

X線励起ルミネッセンス法による希土類元素の分析 (第1報) 測定装置および酸化ランタン中の希土類元素の定量

中島篤之助*・河口 広 司*・高島教一郎*・大内 義 彦*

(昭和44年6月30日受理)

Analytical Applications of X-ray Excited Optical Fluorescence Spectra.
I. Apparatus and Direct Determination of Rare Earths in Lanthanum Oxide

Tokunosuke NAKAJIMA*, Hiroshi KAWAGUCHI**,
Kyoichiro TAKASHIMA* and Yoshihiko OUCHI*

* Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Ibaraki-Ken, Japan

** Present address; Faculty of Engineering, University of Nagoya, Chikusa-ku, Nagoya-City

A rapid, quantitative analytical technique for the analysis of rare earth impurities is described. The method, X-ray excited optical fluorescence, uses high-energy X-rays to excite the rare earth impurities in appropriate matrices. The excited rare earth impurities fluorescence with simple line emission spectra which can be used for quantitative measurements.

The experimental equipment employed is similar to that described by Linares *et al.*⁴⁾ and also Sasaki⁵⁾. In the present study the X-ray source is a Machlett OEG-60 tungsten-target X-ray tube driven by a ARL power supply. A sample chamber is shown in Fig. 2. The fluorescent radiation is made monochromatic by a Hitachi Perkin-Elmer Model 139 scanning spectrophotometer equipped with a 1440 lines/mm grating blazed at 2000Å, and detected with an photomultiplier (HAMAMATSU TV Co., Ltd. R106) having S-19 response, and a fused silica-envelope. An amplifier equipped in the spectrophotometer and a chart recorder (TOA Electronics Ltd., EPR-2T) complete the system.

Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm have been determined by this method with detection limits ranging from 0.2ppm to 20 ppm in La₂O₃.

Appreciable amounts of Pr, exceeding 500 ppm in some cases was found in commercial La₂O₃, which had been used as the raw material for optical glass.

Spectrum patterns obtained for each rare earth element in La₂O₃ are also presented. The detection limits in other oxide systems are surveyed and discussed.

1. は し が き

希土類元素の陰極線ルミネッセンスについては、すでに古く Crookes, Lecoq de Boisbaudran, Urbain¹⁾ により詳しい研究がなされていた²⁾。最近希土類けい光体やレーザー材料の進歩に伴って、ふたたびこの方面の研究が復活しつつある。陰極線ではなくX線励起の有効性は Low *et al.*³⁾ により指摘され、Linares *et al.*⁴⁾ はそれを酸化イットリウム中の希土類の検出定量に適用し

ている。本邦でも佐々木⁵⁾による酸化イットリウム中の希土類元素のスペクトルについての報告がある。

希土類元素に属するガドリニウム、サマリウム、ユーロピウムおよびジスプロシウムは熱中性子に対する吸収断面積がきわめて大きいので、核燃料あるいは原子炉材料中では極微量の存在も忌避される。また吸収断面積測定のために用いられる材料中の微量のこれらの元素の存

* 日本原子力研究所東海研究所(茨城県那珂郡東海村)

1) G. Urbain: Annales de Chimie et Physique (1909) 222.

2) 柴田雄次: 分光化学, 前編.

3) W. Low, J. Makovsky and S. Yatsiv: Quantum Electronics, III. Columbia University Press (1964) p. 655.

4) R.C. Linares, J.B. Schroeder and L.A. Hurlbat: *Spectrochimica Acta* 21, 1915 (1965).

5) 佐々木直久: 分析化学 17, 1387 (1968).

在は、核データに大きな影響を及ぼすはずである。われわれはこの方面への応用を目的としてX線励起ルミネッセンス法の検討を行なっている。本報ではこのために組み立てたX線ルミネッセンスの測定装置、操作方法について述べ、それを高純度酸化ランタン中の希土類元素の分析に応用した例について述べる。

2. X線ルミネッセンス測定装置

2.1 装置

われわれが組み立てた装置のブロック・ダイアグラムをFig. 1に示しておく。次にFig. 1の記号に従って装置各部について説明する。

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus.

A. X線発生装置 (電源部)

Applied Research Laboratories 社製の X-ray Industrial Quantometer* の電源部をそのまま流用した。電源容量は 4kVA, 両波整流方式で $0.10\mu\text{F}$ のコンデンサーによりリップル率は 10% 以下に抑えられている。

B. X線管

Machlette 社製の OEG-60 で、対陰極物質はタンダステンである。管の最大定格は 60kV, 30mA. End-window 型で 1mm の厚さのベリリウム窓を備えている。

C. 試料励起室

その詳細は Fig. 2 に示す通りで、上部にX線管球が取り付けられる。①で示した Sample drawer は装置に向かって左側から出し入れでき、同時にX線シャッターを開閉するようになっている。この部分はいけい光X線用の試料室を改造したもので、ソーラースリットを取り付ける部分を⑤で示すように単に円筒型のアパーチュアに変え、励起されたけい光が分光系に達するようにした。粉末試料はガラス製の

Fig. 2. Cross-sectional view of X-ray compartment.

Photo. 1. Sample drawer.

Photo. 2. Outside view of the equipment.

試料ホルダーに充填し、Sample drawer に取り付け。その状況を示す写真が Photo. 1 である。

E. モノクロメーター

日立 139 型分光光度計を用いた。F は自製の波長駆動機構である。この分光光度計につないだ場合、40 nm/分、10 nm/分、および 2.5 nm/分の走査速度が得られる。光電管はこの分光光度計に組み込まれていた浜松テレビ社製 R106 型光電子増倍管である。光電子増倍管用電源および増幅器等はすべて附属のものをそのまま使用した。

* 中島, 高橋: 分析化学 8, 142 (1959).

I. 記録計

東亜電波製 EPR-2T 型記録計を用いた。電圧感度最高 $\pm 5\text{mV}$, ($\pm 100\text{V}$ まで 14 レンジ) 平衡速度 300 mm/秒である。

全体の外観を Photo. 2 に示しておく。

2.2 操作条件

励起源である X 線管に与える電圧・電流と、発生するルミネッセンス強度との関係は Fig. 3 に示すように、管電圧・管電流が大きい程大きい。それで管球の寿命も考慮し、50 kV, 30 mA で操作することに定めた。

分光光度計のスリットは二、三の予備実験ののち 1 mm を用いることとした。これは 1.8 nm のスペクトル幅に対応する。

試料の保持方法はペレットにしたり⁶⁾、あるいはスコ

Fig. 3. Luminescence intensity versus current or voltage of the X-ray tube. Curve A illustrates that the luminescence intensity is proportional to the tube current at a fixed tube voltage (50 kV). Curve B illustrates that the proportionality does not hold for the applied tube voltage at a tube current (30 mA) fixed.

Fig. 4. Shape and dimensions of the sample holder.

ッチテープの上に広げたり⁷⁾する方法が報告されている。著者らは X 線回折用の粉末試料ホルダーにそのまま充填する方法をとった。ホルダーは Fig. 4 に示すような形状のガラス製で、寸法は $16 \times 20 \times 0.5\text{ mm}$ 、その一部に浅い皿状のくぼみを作ったものである。試料粉末をこのくぼみに盛りあげ、スパチュラーでならし、パラフィン紙でおさえ固定する。このようにして容易に平滑な照射面を得ることができる。

波長走査速度は、スペクトル全体の様子をを知る目的の時は 40 nm/分 を多く用いた。ピーク強度を定量的に測定するためには 10 nm/分 を使う必要がある。

3. 種々の酸化物系について

Jaworowski *et al.* はガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、サマリウムおよびユーロビウムを種々の酸化物にそれぞれ 1000 ppm レベルで dope させ、ルミネッセンス・スペクトルが得られるかどうかを調べている。著者らは原子炉材料として用いられる可能性のある白色酸化物を主として選び、対象元素としては中性子吸収断面積の大きいガドリニウム、サマリウム、ユーロビウムおよびジスプロシウムについてルミネッセンスが得られるかどうかを調べた。良いホスト物質であることがわかった物質については必要に応じて対象元素の範囲を広げた。現在までの結果をとりまとめたものが Table 1 である。

Table 1. Oxide systems.

	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	La	Y	U
ThO ₂	S	W	S	S	S	S	S	S	S				×
La ₂ O ₃	M	W	M	S	S	M	M	M	M	M			
Y ₂ O ₃	S	×	S	S	S	S	S	M	M	S			
ZrO ₂	×	×	×	×	W	W	M	×	×	×			
Al ₂ O ₃	×	S	M	M	S	S	S	×	M	S	×	×	
CaO			M	M	S	S	S						
MgO			M	M	M		×						
SiO ₂			×	×	M		×						
TiO ₂					×								
BaO			×	×	×		×						
BeO			×	×	×		×						
Ho ₂ O ₃			×	×	×		×						

S = <1 ppm M = 1~20 ppm
W = 20~100 ppm × = n. d

- E. L. Dekalb, V. A. Fassel, T. Taniguchi and T. R. Saranathan: *Anal. chem.*, **40**, 2082 (1968).
- R. J. Jaworowski, J. F. Cosgrove, D. J. Braeco and R. M. Walters: *Spectrochimica Acta*, **23B** 751 (1968).

Fig. 5. X-ray luminescence spectrum of some commercial La_2O_3 .

a. Nippon Yttrium Co.

b. Pechiney-Saint Gobain.

c. Lindsay Chemicals Co.

d₁, d₂. Johnson & Mathey Co.

試料の調製は、各酸化物を希土類元素の硝酸塩溶液で湿らせたのち、 110°C で乾燥し電気炉中で 1000°C で2時間加熱後、ミキサーミルで十分混合する方法によった。

Table 1 の結果は、どこまでも定性的、経験的なものであることに注意する必要がある。けい光体である以上、試料の調製法、加熱処理条件などにより、ルミネッセンス強度は大きく変化する。たとえばアルミナ中の希土類元素については第2報で詳しく述べられるように、加熱温度によりほとんど発光しなかったと思われた元素を発光させることができるようになった。したがって今後の研究により Table 1 で×印、すなわちルミネッセンスを示さないとされている酸化物系についても、ルミネ

Fig. 6. X-ray luminescence spectrum of the purest $\text{La}_2\text{O}_3(\text{NYC})$ measured at the maximum sensitivity of the equipment used.

ルミネッセンスを得る可能性は残されていると考えるべきであろう。全くルミネッセンスを示さない酸化物を、良いルミネッセンスを与えるような他の host material で希釈して分析を行なうことは可能であって、これについての取り扱いの例は第3報で述べられる。したがって Table 1 中に示したルミネッセンス強度 S, M, W, X は一つの酸化物系内での相対的比較の場合にのみ意義があるこ

とを注意しておく。しかしこの表は、分析方法の開発を行なうに当たっての目安にはなり得るものである。

4. 酸化ランタン中の希土類元素の定量

ランタンは $^{138}_{57}\text{La}$ および $^{139}_{57}\text{La}$ の二つの核種から成り、その天然の存在比はそれぞれ 0.089% および 99.911% である。その中性子吸収断面積は 9.3 ± 0.3 バ

Fig. 7. X-ray luminescence spectra of rare earth elements in La_2O_3 .

ーンと報告されている. このように中性子に対して透明であるため, 正確な吸収断面積測定のためには混在する希土類元素, とくにガドリニウム, サマリウム, ユロビウム, ジスプロシウムなどの存在量を測定しておく必要がある.

また酸化ランタンは光学ガラスとして用いられているが, その中にどんな希土類元素が存在するかは余り知られていない. この点からも興味があった.

酸化ランタンが良い host material になり得ることはすでに指摘されている*. 著者らは前節で述べた装置を用い, 入手できた各種の酸化ランタンのルミネッセンス・スペクトルを調べた.

4.1 市販酸化ランタンのルミネッセンス・スペクトル

Fig. 5 に手許にあった4種類の酸化ランタンのルミネッセンス・スペクトルを示す. これらはいずれも 99.9 あるいは 99.99% 以上と称せられているものである. ペシネー社のものは我国で光学ガラス原料として使用するために輸入されているものである.

Fig. 5 の b, c, d. に現われている高いピークはプラセオジムの存在によるもので, 後述するようになり多量に存在することが推定された. 日本イットリウム社製のものはこの4種中では最も純度が高い. この試料について装置の測光感度を最大にあげて得られたスペクトルを Fig. 6 に示す. この試料でもガドリニウム, プラセオジウム, テルビウム等が存在することがわかる. しかし以後の実験ではこの試料を基体物質として使用することにした.

4.2 希土類元素特有のスペクトル・パターン

X線励起ルミネッセンス・スペクトルにおける各希土類元素それぞれに特有な波長や, パターン全体の状況は host material によりかなり変化する場合がある. また不純物希土は必ずといって良いほど共存する場合が多いので, 定量的な分析を行なう前に, 各元素のスペクトルの相互の重なり合いなどをあらかじめ調べておかなくてはならない.

この目的のために 4.1 で選択した日本イットリウム社製の酸化ランタンを基体物質として用い, それぞれの希土類元素を 100 ppm (Sm, Nd の場合 200 ppm) ずつ添加したもののについてルミネッセンス・スペクトルを調べた. それを Fig. 7 に示しておく.

試料の調製は後述の方法と同じ硝酸塩の熱分解法による.

4.3 定量分析結果および感度

前に述べたように多量のプラセオジウムが含まれている

ことが明らかとなったので, 先ずその定量を行なってみた. また同時に中性子吸収断面積の大きいガドリニウム, サマリウム, ユロビウムそしてジスプロシウムの定量を行なった. また Johnson Matthey 社のあるロットにトリウムが含まれていることがわかったので, その定量も行なった.

4.3.1 定量法

基体物質にそれぞれの元素を添加して標準系列を作り, それから含有量を決定する. 処方は次の通りである.

- (1) 酸化ランタンを 1000°C で 1 時間灼熱した後ランタンとして 250 mg 秤量する.
- (2) これを磁製ルツボ (11ml) に入れ HNO₃ で溶かす
- (3) 溶解したのち標準用希土類元素を添加する
- (4) サンドパス上で蒸発乾固させた後パーナーで加熱し硝酸を分解し電気炉で 1000°C 1 時間灼熱する

4.3.2 検量線

プラセオジウムについての検量線を Fig. 8 に示す.

これからわかるように微量では良い直線性を示すが, 濃度が高くなるにつれて彎曲してくる. したがってこの場合 300 ppm 以上の定量を行なうのは避けるべきである.

他の元素の場合には微量領域であったので, すべて直線な検量線が得られた. その例を Fig. 9 に示しておく.

Fig. 8. Calibration curve of praseodymium in La₂O₃. Illustrated concentration is based on Pr in La. Numbers given in the abscissas denote the ratio of praseodymium to lanthanum.

* R. C. Ropp: *J. Electrochem. Soc.*, 111, 311 (1964).

Fig. 9. Calibration curves of Gd, Eu, Dy and Tm in La_2O_3 . (Illustrated concentration is based on each element in La.)

4.3.3 検出限界

ピーク付近のバックグラウンドの振れの約3倍の振れがあった時を検出限界と考えて求めた値を、それぞれの元素と波長について示したものが Table 2 である。この検出限界は host crystal の作り方、共存する消光物質等により当然変化するであろう。これらの影響についての実験はまだ不十分であるが、高純度酸化ランタンであればこの表に示した程度の検出限界を得る事はそれほど困難ではないと考えられる。

4.3.4 分析結果

市販酸化ランタンについての分析結果をとりまとめて Table 3 に示しておく。ランタンに隣接する希土類元素

Table 2. Wavelengths and detection limits.

R E	Wavelength (m μ)	Detection limit in La (ppm)
Pr	510	0.2
Nd	425	20
Sm	567	3
Eu	539	1
Gd	312	0.2
Tb	542	0.5
Dy	575	3
Ho	(542 545)	2
Er	(545 547)	1
Tm	458	1

Table 3. Analytical results (ppm).

Element Sample	Gd	Eu	Sm	Dy	Pr	Tm
A	0.5	1	<3	<2	0.2	<1
B	0.7	2	<3	<2	92	<1
C	0.4	<1	<3	<2	>500	<1
D 1.	0.8	3	<3	<2	2.5	<1
D 2.	21	<1		50	84	12

はセリウムであるが、セリウムは4価の原子価を持っているために分離は容易である。したがってその次の隣接元素であるプラセオジムがかなり残存している結果は妥当であると考えられる。

JM 社製のものは、ロットによりかなり変わっている。表から知られるように光学ガラス用ランタンに比べてプラセオジムは少ないが、希土類元素の列の中間の元素がかなり含まれていることがわかる。この原因はもちろん不明であるが、おそらくは小規模生産のために同一の分離装置を、種々な希土類元素標品製造に共用することから生ずるクロス・コンタミネーションによるものではないかと推察される。

5. 考 察

X線励起ルミネッセンスの励起機構については、明らかでない事が多い。Fig. 10 は Low, Makovsky, Yativ が考えられる可能なメカニズムとして述べたものを図示したものである。分析法とくに定量分析法としてX線励起ルミネッセンス法を使う場合には、励起過程は現状では“black box”と考えて対処するよりないと思われる。

希土類イオンを発光中心とするケイ光体が、カラーテレビ用に開発されて以来、その発光特性について多くの研究が行なわれている*。3価希土類イオンは $4f^n5s^25p^6$

Ref: W Low, J. Makovsky, S. Yativ: "Quantum Electronics—Paris 1963 Conference", p.655(1964).

Fig. 10. Some possible mechanisms of X-ray excited optical fluorescence.

* 塩谷繁雄: 化学と工業 21, 1554 (1968).

の電子配置をもち、固体内で $f \leftrightarrow f$ 遷移による線状スペクトルの吸収, 発光を示す. 4f 電子殻はその外側の 5s5p 殻によりしゃへいされているので, 固体内でもそのエネルギー準位は結晶場の影響を受けることが少なく, 自由イオンの状態とあまり変わらない. また母体を変えてもあまり変わらない. それで Dieke* らにより自由イオンについて求められた 3 価希土類イオンのエネルギー準位図を, 固体の場合にも用いることができる.

また 4f 電子殻がしゃへいされているために, 電子状態と格子振動との相互作用が小さい. それで希土類ケイ光体の発光スペクトルは温度によりあまり変化しない. これは分析法としての利点となる.

結局もっとも問題なのは, けい光体の純度の管理であろう. とくに管理できない不純物の混入に基づく, 増感あるいは減感効果をどのように制御するかが重要であると思われる. この点で Dekalb *et al.*** も指摘するように内標準元素を用いることはかなり有効な場合がある. しかしこの場合も, その有効性は実験的に求めておかね

ばならない.

著者らの経験によれば試料の調製の条件を一定になるように注意すれば, 必ずしも内標準を用いなくとも, 再現性のある測定を行なうことができる場合も多かった. また増感あるいは減感などの効果, あるいはもっと一般的に元素間の相互干渉効果は Jaworowski *et al.** も述べているように, 一般的に言って 100 ppm 以下のレベルであれば, ルミネッセンス強度に影響は及ぼさない. それで X線励起ルミネッセンス法を高純度物質の分析に用いる限り, これらの効果が分析法の重大な欠点になると考えなくとも良いように思われる.

またこの方法は試料調製が終わった後は, 非破壊分析法であり, したがって測定試料の保存も容易であることも一つの長所であると考えられる.

終わりに希土類の標品について御協力を惜しまれなかった日本イットリウム社の金子修常務, 田辺晴雄氏および野呂勝己氏に感謝する.

* G. H. Dieke and H. M. Crosswhite: *Applied Optics*, 2, 675 (1963).

** 前出し *Anal. chem.*

* R. J. Jaworowski and J. F. Cosgrove: *Spectrochimica Acta*, 23B, 765 (1968).