X線励起ルミネッセンス法による酸化イットリウムおよび 酸化ガドリニウム中の希土類元素の定量*

佐藤 松次， 松 井 博， 松原 忠雄**

(1970 年 6 月 27 日受理)

X線励起ルミネッセンス分析法による酸化イットリウム，酸化ガドリニウム中の微量希土類元素の分析の基礎的な諸条件，(1) 基物質の精製法，(2) 焼成温度，焼成時間，(3) 共存元素の相互干渉，(4) 内部標準法の適用性などについて検討した。

基物質は EDTA を溶離剤として使用するイオン交換法で精製された 7 nines (希土類元素をベースとして) の酸化イットリウムおよび酸化ガドリニウムを，さらにこれらの酸化物中に含有される非希土類元素をシュウ酸ジエチルを沈殿剤とする均質沈殿法で除去して使用した。焼成温度，焼成時間は 1200°C，4 時間に設定した。発光ルミネッセンスは共存希土類元素により自己消光現象を伴い，特にテルビウム，プラセオジウムが共存すると顕著に減少した。内部標準元素として，酸化イットリウムに対してプラセオジウム，酸化ガドリニウムに対してジスプロシウムを添加して共存元素の影響を補正することができた。酸化イットリウム中のテルビウム，ユーロピウム，ジスプロシウムの変動係数は，6.6~8.6%，酸化ガドリニウム中のユーロピウム，テルビウム，プラセオジウムの変動係数は 5.2~8.9% で実用的な分析精度が得られた。

1 緒 言

光学的な測定法として電子線あるいはX線励起によるルミネッセンス法が提案されて以来その有用性が認められ，ここ数年希土類元素に関するけい光体，レーザー材料の光学的物性研究が盛んに行なわれており，それにともない品質面で極微量の不純物希土類元素の分析が要求されている。

電子線またはX線励起によるルミネッセンス法が，非常に感度のよいことから，分析化学的な見地から極微量の希土類元素の分析に応用され，その研究報告は多数に及んでいる。しかしながら，ルミネッセンス法で励起して発光スペクトルを生ずるホストマトリアルは特定元素で，希土類元素に関してはランタン，ガドリニウム，ルテチウム，イットリウムおよびスカンジウムの 5 元素に限られている。

Makovsky ら¹⁾は希土類元素を添加した希土類元素酸化物のルミネッセンスを励起するのに高エネルギーX線の用途を指摘し，この現象を適用できる可能性を示した。Linares ら²⁾はX線励起ルミネッセンス法により酸

化イットリウム中のテルビウム，ユーロピウム，ガドリニウムを，Walter ら³⁾，Jaworowski ら⁴⁾，Shand⁵⁾はさらにサマリウム，ツリウム，プラセオジウム，イッテルビウム，ネオジウムを含めた分析法を報告しているが，これらの方法は，共存元素による相互干渉を考慮すると，いずれも定性的な分析法にとどまっている。Dekalb ら⁶⁾は共存元素の影響を補正するために内部標準法を適用し，この方法のすぐれていることを述べている。

本邦でも，砂原ら⁷⁾，佐々木⁸⁾，中島ら⁹⁾の日立 139 型分光光度計を用いたX線ルミネッセンス分析法の一連の報告がある。

そのほか，ホトルミネッセンス分析法¹⁰⁾，電子線励起ルミネッセンス法^{11)~13)}などの報告がある。電子線励起ルミネッセンス分析法は，希土類元素酸化物のように電気抵抗の大きい試料表面に加速電子を照射すると，当然のことであるが，電子が試料表面に飽和して発光スペクトル強度を弱めるステッキング現象を示す傾向があり，したがって試料の表面から試料ホルダーへ電子が移動する速度が試料ホルダーに使う材質の導電性の大小（たとえば銅，ステンレス鋼）の違いによって，発光スペクトル強度が左右されるため試料ホルダーの製作にくふうを要する問題点がある。

その点，Low ら¹⁴⁾はX線励起ルミネッセンス法のす

* 希土類元素の分析法の研究 (第 1 報)

** 信越化学工業株式会社武生工場：福井県武生市東元町 3 丁目

がれている点をいくつか指摘している。著者らは、酸化イットリウム、酸化ガドリニウムの品質管理は、通常発光分光分析法で行なっているが、発光分光分析の定量下限以下の不純物希土類元素の分析を要求されることがしばしばある。その必要性から今回、X線励起ルミネッセンス分析法の基礎的な諸条件を検討し、内部標準元素を加えて補正することにより精度よく分析することができたのでその詳細を報告する。

2 X線ルミネッセンス測定装置

理学電機 K-3 型けい光X線分析装置を改良してX線ルミネッセンス装置を試作した。

分光光度計は日立 139 型回折格子分光光度計を取り付けた。本装置を試作するにあたり、最も問題となるのはX線装置と分光器を結ぶ結合レンズであるが、プッシュの式より、レンズ $f=60\text{ mm}$ を使用しスリットに結ぶ光量が最大になるように調節した。

記録計(東亜電波製)が感度 5 mV フルスケールであるので D. C. micro volt meter (東亜電波製, 増幅器兼用)をプリアンプとして記録計と接続した。

3 試 薬

硝酸, エチルアルコール, シュウ酸ジエチル, およびシュウ酸は試薬特級を用いた。

酸化イットリウム, 酸化ガドリニウムは 7 nines (希土類元素ベースとして)を使用した。

酸化プラセオジウム, 酸化サマリウム, 酸化ユーロピウム, 酸化テルビウム, 酸化ジスプロシウムはいずれも信越化学製 4 nines を使用した。

Table I Operating conditions for the determination of rare earths in yttrium oxide and gadolinium oxide

Tube	: W target X-ray tube
Power supply	: 45 kV 30 mA
Photomultiplier sensitivity	: 10—8
Preamplifier range	: 1 mV or 300 μV full scale
Slit width	: 0.5 or 1.0 mm
Recorder range	: 5 mV full scale
Scan speed	: 25 mm/min
Chart speed	: 20 mm/min
Wavelength of emission line	: Tb 544.0 nm, Dy 573.2 nm, Eu 611.2 nm, Pr 630.0 nm

4 標準試料の調製

標準物質に用いる酸化イットリウムおよび酸化ガドリニウムは, EDTA を溶離剤とするイオン交換法で特別に精製した 7 nines 品を, さらに微量の非希土類元素を除去するために, シュウ酸ジエチルを用いる均質沈殿法で精製した。

5 焼成温度, 焼成時間による影響

シュウ酸ガドリニウムの焼成温度を $700\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で焼成時間 4 時間に設定し, テルビウム, ユーロピウムのルミネッセンス強度の関係を調べたところ, Fig. 1 に示すような結果が得られた。焼成温度が高いほどルミネッセンスピークプロファイルが明らかに大きくなるのがわかる。これは酸化ガドリニウムの格子に, ユーロピウム, テルビウム原子がじゅうぶんに拡散したためと考えられる。しかし, 焼成温度が高いほどルミネッセンス強度が大きくなっているが, 実際には 1200°C 以上になるとつぼ(石英)と内容物との反応による汚染, るつぼが破損しやすくなること, および得られる酸化物があらかるためブリケットの成型性が劣化すること, などの難点があったので, じゅうぶんに検討することができなかった。

焼成時間 2~24 時間の範囲で, 1200°C で焼成した結果を Fig. 2 に示す。この結果より 4 時間以上焼成すればよいことがわかった。ホストマテリアルが酸化イットリウムの場合も同様の結果が得られた。

Fig. 1 Effect of ignition temperature of the luminescence peak profile of terbium and europium in gadolinium oxide

Fig. 2 Effect of ignition time at 1200°C on terbium and dysprosium in yttrium oxide

—○— Eu 611.2 nm; —●— Tb 544.0 nm; —□— Eu/Dy ratio; —▲— Tb/Dy ratio

また、炉内の温度分布により同一試料でも、ルミネッセンス強度に差が生ずるので、炉内の温度は均一に保つ必要があった。

なお、ルミネッセンス強度は、試料の表面の状態により左右されるからけい光X線分析用のアルミニウム製リング (40 mmφ) を用いて 40 ton/40 mmφ で加圧成型した。

6 共存希土類元素および非希土類元素の影響

酸化イットリウム、酸化ガドリニウム中に希土類元素

Fig. 3 Effect of the addition of dysprosium on the luminescence emissions of 5 ppm of terbium and europium as oxide in yttrium oxide

—○— Eu 611.2 nm; —●— Tb 544.0 nm

が共存する場合のルミネッセンス強度の影響を検討した。測定スペクトルに対して他の希土類元素が共存すると自己消光現象を示し、その結果を Fig. 3~8 に示す。ホストマテリアルが、酸化イットリウムの場合に比べて酸化ガドリニウムの場合には発光ルミネッセンス強度は、共存希土類元素による自己消光現象が著しいことがわかる。特にテルビウムまたはプラセオジムによる相互干渉によりルミネッセンス強度が減少した。

Fig. 4 Effect of the addition of terbium on the luminescence emissions of 5 ppm of europium and dysprosium as oxide in yttrium oxide

—○— Dy 573.2 nm; —●— Eu 611.2 nm

Fig. 5 Effect of the addition of praseodymium on the luminescence emissions at 5 ppm of dysprosium, terbium and europium as oxide in yttrium oxide

—○— Dy 573.2 nm; —●— Tb 544.0 nm; —□— Eu 611.2 nm

Fig. 6 Effect of the addition of europium on the luminescence emissions at 1 ppm of terbium and dysprosium as oxide in gadolinium oxide

—●— Tb 544.0 nm; —○— Dy 573.2 nm

Fig. 7 Effect of the addition of samarium on the luminescence emissions of 1 ppm of dysprosium, terbium and europium as oxide in gadolinium oxide

—○— Dy 573.2 nm; —●— Tb 544.0 nm; —○— Eu 611.2 nm

また非希土類元素 (アルミニウム, ケイ素, カルシウム, マンガン, 鉄, 銅および亜鉛など) を添加してルミネッセンス強度を測定した. その 1 例としてカルシウムと銅についての測定結果を Fig. 9, 10 に示す. Bekalb ら⁶⁾の結果と多少異なっているが, これは基物質の純度に問題があると考えられる. すなわち, 一般的に希土類元素酸化物中には上述のような非希土類元素が 0.1~50 ppm 含まれているが, 本法で使用了した基物質中のそれらの元素の含有率が 0.1 ppm 以下であったので, 不純物による影響を問題にする必要はなかった. Burke ら¹⁵⁾が内部標準元素を加えて定量することが最もよい方法で

Fig. 8 Effect of the addition of terbium on the luminescence emissions at 1 ppm of dysprosium and europium as oxide in gadolinium oxide

—○— Dy 573.2 nm; —●— Eu 611.2 nm

Fig. 9 Effect of the addition of copper on the luminescence emissions of terbium, europium and dysprosium in yttrium oxide

—●— Tb 544.0 nm; —○— Eu 611.2 nm; —○— Dy 573.2 nm

あると述べており, Dekalb ら⁶⁾も酸化イットリウム, 酸化ガドリニウム中の希土類元素の定量にサマリウムを内部標準元素として用いている.

著者らも, 共存希土類元素および非希土類元素の影響を除くために, 内部標準元素を用いるのが最も効果的な方法であると認めた.

7 内部標準元素の適用性

X線ルミネッセンス分析法は試料の調製工程, 共存希土類元素, 非希土類元素, 測定条件などにより, ルミネッセンス強度が影響を受けることから, 内部標準元素を

Fig. 10 Effect of the addition of calcium on the luminescence emissions of terbium, europium and dysprosium in yttrium oxide

—○— Eu 611.2 nm; —●— Tb 544.0 nm; —○— Dy 573.2 nm; —■— Eu/Pr; —▲— Tb/Pr; —●— Dy/Pr

加えて補正する必要があるとその適用性を検討した。

Dekalb ら⁶⁾はサマリウム 607.3 nm を内部標準線として用いているが、ホストマテリアルが酸化イットリウムの場合はサマリウムスペクトルの感度が低いため多量に添加する必要があること、およびサマリウムとジスプロシウムのスペクトルが重複するため、これを避けるためにプラセオジウムを、また酸化ガドリニウムの場合は、サマリウムは多量に添加する必要があることおよびサマリウムが隣接元素であるため、共存する可能性が最も強いことなどが問題になったのでジスプロシウムを使用することにした。

進士ら¹⁶⁾は、ホストマテリアルが酸化イットリウムの

ときに内部標準線としてイットリウムの broad band spectrum を使用して、試料の表面状態、充てん密度が変わっても強度比をとれば補正できることを指摘しているが、共存希土類元素が変わると内部標準線としては適当でなかった。しかし、単一元素のみ含有する試料、たとえばテルビウムまたはジスプロシウムの発光スペクトルの分析に対してすぐれた内部標準線となることを確かめた。したがって、ルミネッセンススペクトルの感度や共存元素の妨害とならないこと、および基物質の精製工程における汚染などを考慮すると、酸化イットリウムに対してプラセオジウム、酸化ガドリニウムに対してジスプロシウムが内部標準元素として有効であると考えられる。これらの元素の内部標準元素としての妥当性について検討した。

焼成温度と焼成時間の影響については Fig. 2 に、希土類元素の影響については Table II, III に、非希土類元素の影響については Fig. 9, 10 に示す。いずれの場合

Table II Internal standard compensation of inter-element effects for yttrium oxide

No.	Tb ₄ O ₇ (ppm)	Pr ₆ O ₁₁ (ppm)	Sm ₂ O ₃ (ppm)	Eu ₂ O ₃ (ppm)	Dy ₂ O ₃ (ppm)	Tb/Pr ratio
1	5	10	0	0	0	1.9
2	5	10	20	0	0	1.9
3	5	10	20	20	0	1.9
4	5	10	20	20	20	1.9
5	5	10	40	40	40	1.8
	Dy ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy/Pr ratio
1	5	10	0	0	0	1.7
2	5	10	20	20	20	1.6
3	5	10	40	40	40	1.6
	Eu ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Eu/Pr ratio
1	5	10	0	0	0	0.8
2	5	10	20	20	20	0.8
3	5	10	40	40	40	0.8

Table III Interelement effects at terbium -2 ppm level in gadolinium oxide

Tb ₄ O ₇ (ppm)	Peak height (mm)	Tb/Dy ratio	Eu ₂ O ₃ (ppm)	Peak height (mm)	Eu/Dy ratio	Dy ₂ O ₃ (ppm)	Peak height (mm)	Pr ₆ O ₁₁ (ppm)	Peak height (mm)	Pr/Dy ratio
2	110									
2	101		1	23.5						
2	100		1.5	34.5						
2	92.5		2	40						
2	96.4		5	130.4						
2	97.2	3.7	1	17.4	0.7	1	26.5			
2	103	3.7	1.5	27.1	1.0	1	27.1			
2	108	3.8	2	38.9	1.4	1	27.4			
2	98.2	3.9	5	132.3	5.1	1	26.1			
2	57.4	3.9	1.5	11.2	0.8	1	14.7	5	28.9	2.0
2	58.5	3.9	1.5	16.4	1.1	1	14.8	5	29.6	2.0
2	56.7	3.8	2	24	1.6	1	14.7	5	29.9	2.0
2	55.0	3.8	5	80	5.5	1	14.5	5	29.9	2.1

合においても分析元素と内部標準元素とのルミネッセンスの強度比をとれば, それらの影響はじゅうぶんに補償されていることがわかる。

8 検量線の作成

酸化イットリウム 1g をとり, 硝酸 (1:1) を加えて加熱溶解し, 希土類元素不純物についてそれぞれ 30 μg 以下の濃度域に対して内部標準元素としてプラセオジウム溶液を 10 μg 相当量を添加して, シュウ酸を加えて pH 1.3~1.5 に調整して沈殿, 熟成させたのちろ過し, 沈殿を石英のつぼに移し 400°C で 1 時間仮焼し, 1200°C で 4 時間焼成した。

酸化ガドリニウムについては希土類元素の不純物の濃度が 10 μg 以下の場合に, 酸化ジスプロシウム溶液を 1 μg 相当量を添加して同様に操作した。

これらの標準試料を Table I の条件に基づいて得られた検量線を Fig. 11, 12 に示す。この結果ホストマテリアルが異なっても検量線のこう配はほとんど同じであった。基物質に用いた酸化イットリウム中に微量のジスプロシウムが含まれていたのを標準添加法を用いて残量補正した結果を Fig. 13 に示す。この結果, 基物質として使用した酸化イットリウム中にジスプロシウムが 0.035 ppm 含まれていることがわかった。

Fig. 11 Calibration curves with Pr as an internal standard for terbium and europium in yttrium oxide

—○— Tb/Pr; —●— Eu/Pr

Fig. 12 Calibration curves with Dy as an internal standard for terbium, europium and praseodymium in gadolinium oxide
—○— Tb/Dy; —○— Eu/Dy; —●— Pr/Dy

Fig. 13 Calibration curve of standard addition method with praseodymium as an internal standard for dysprosium in yttrium oxide
—○— Not corrected; —○— Corrected

9 分析例および分析精度

X線励起ルミネッセンス分析法により, 合成試料をくりかえし 10 回分析した結果を Table IV, V に示す。また, 実際試料の本法による分析値と発光分光分析法による分析値と比較した結果を Table VI に示す。なお,

Table IV Analytical results of synthetic sample in yttrium oxide

Element	Known (ppm)	N	Mean value (ppm)	Coefficient of variation (%)
Eu ₂ O ₃	2	10	1.9	8.4
Tb ₄ O ₇	2	10	2.1	6.6
Dy ₂ O ₃	2	10	2.1	7.1

Table V Analytical results of synthetic sample in gadolinium oxide

Element	Known (ppm)	N	Mean value (ppm)	Coefficient of variation (%)
Eu ₂ O ₃	2	10	2.1	8.6
Tb ₄ O ₇	2	10	2.0	5.2
Pr ₆ O ₁₁	2	10	1.8	8.9

発光分光分析法はアルゴン-酸素混合ガスふんい気中における直流アーク法によるもので、詳細は次報¹⁷⁾に報告する予定である。

10 考察および結語

(1) X線励起ルミネッセンス分析法はきわめて高感度であるから、微量の希土類元素および非希土類元素の相互干渉を検討する際に高純度の基物質を得ることが最も重要であり、本法の成否は基物質の純度によって左右されるといっても過言ではない。X線励起ルミネッセンス分析法に関する文献は多数あるが、基物質の調製法(特に非希土類元素の除去法)について報告されている例は見あたらない。著者らはまずEDTAを溶離剤とするイオン交換法で7 nines(希土類元素をベースとして)の酸化イットリウムおよび酸化ガドリニウムを分離し、さらに非希土類元素を除去するためにシュウ酸ジエチルを沈殿剤とする均質沈殿法で精製した。

(2) 焼成温度は電気炉の最高許容温度が1400°Cであること、1200°C以上の温度で焼成すると試料容器が破損しやすいこと、およびプレス成型する際に割れやすくなることなどの難点があった。そのため700~1200°C

の焼成温度について検討し、最高感度が得られた1200°C、4時間を採用することにした。この温度で焼成すれば、ホストマテリアルの結晶格子に不純物元素が拡散し、結合力が完全になるとともに結晶粒子がじゅうぶんに成長すると考えられる。このことはX線回折法によって確認されている。

分析元素が数ppm以上含まれる試料の分析において焼成条件は1000°C、2時間でじゅうぶんな感度が得られた。またホストマテリアルが酸化イットリウムの場合にyttrium broad band spectrumの強度を測定すれば焼成条件の均一性を確かめることができる。300~650 nmの波長域をくりかえし測定すると時間が経過するにしたがってルミネッセンス強度が徐々に減少する傾向が認められたが、試料をデシケーター中に保存しておけばもとのルミネッセンス強度に回復することがわかった。また試料を大気中で2~3日間放置しておくともルミネッセンス強度が著しく減少するので再焼成する必要があった。

(3) Jaworowski¹⁴⁾および中島ら⁹⁾は希土類元素が100 ppmまで共存しても相互干渉による増感、減感効果はないと指摘しているが、本報では共存元素により異なった効果を示し、ホストマテリアルが酸化イットリウムの場合はユーロピウムおよびジスプロシウムが50 ppmまで共存してもルミネッセンス強度にあまり影響を及ぼさないが、テルビウムおよびプラセオジウムが10 ppm以上共存するとルミネッセンス強度は減少した。

酸化ガドリニウムの場合は不純物元素のルミネッセンス強度はテルビウムおよびプラセオジウムが数ppm共存しても顕著に影響を受けた。これを避けるためには現状では内部標準法によらなければならず、酸化イットリウムに対してプラセオジウム、酸化ガドリニウムに対してジスプロシウムを内部標準元素として使用した。

ユーロピウムが10 ppm以上共存する場合には430~630 nmの波長域に複雑なルミネッセンススペクトルを生じ、スペクトルが重複するために0.5 ppm以下のテ

Table VI Analytical results of Eu, Tb and Dy in yttrium oxide (ppm)

Sample no.	Dy ₂ O ₃		Tb ₄ O ₇		Eu ₂ O ₃	
	XOL†	Em. spegy.††	XOL	Em. spegy.	XOL	Em. spegy.
205	3	2	20	19	0.1	<1
208	8	10	10	10	0.5	<1
211	0.8	<1	3	<5	4	2
305	0.2	<1	15	13	0.08	<1
340	15	17	0.07	<5	0.1	<1
355	0.07	<1	<0.01	<5	<0.05	<1
356	0.8	<1	0.5	<5	7	5

† X-Ray excited optical luminescence analysis; †† Emission spectrographic analysis

ルビウム, ジスプロシウムおよびプラセオジウムを分析することができなかった (Fig. 14)。

Fig. 14 X-Ray luminescence spectra of inter-element effects of coexistent terbium and praseodymium in gadolinium oxide

(a) Tb_4O_7 0 ppm, Eu_2O_3 20 ppm, Dy_2O_3 10 ppm;
(b) Tb_4O_7 40 ppm, Eu_2O_3 10 ppm, Dy_2O_3 10 ppm, Pr_6O_{11} 5 ppm

(4) ルミネッセンス強度は焼成条件および共存元素の影響を受けるが、内部標準法によれば容易に補償することができた。内部標準元素は添加量が少量ですみ、適当なルミネッセンス強度が得られること、分析元素とスペクトル線が重複しないこと、および基物質の精製工程からの汚染などを考慮して酸化イットリウムに対してプラセオジウム、酸化ガドリニウムに対してジスプロシウムを選定した。

(5) 本法は酸化イットリウム中のユーロピウム、テルビウムおよびジスプロシウム、酸化ガドリニウム中のプラセオジウム、ユーロピウムおよびテルビウムの分析に関してすぐれた分析感度を示し、その特徴をじゅうぶんに生かすことができるが、試料の調製操作が複雑なこと、その他の希土類元素の分析感度、スペクトル線の妨害、などの諸点を考慮すると日常の分析法としての実用性は少なく、特に高純度の試料に対する特殊の分析法として活用すべき方法であろうと判断される。

終わりに、本研究の発表を許可された信越化学工業株式会社取締役田中久元氏、ならびに実験にあたり終始激

励をいただいた同社武生工場開発室長大段健治氏に深謝いたします。

文 献

- 1) J. Makovsky, W. Low, S. Yatsiv : *Phys. Lett.*, **2**, 186 (1962).
- 2) R. C. Linares, J. B. Schroeder, L. A. Hurlbut : *Spectrochim. Acta*, **21**, 1915 (1968).
- 3) R. M. Walter, J. F. Cosgrove, D. J. Bracco : Paper 24, Symp. Trace Characterization, Gaithersburg, Maryland, Oct. (1966).
- 4) R. J. Jaworowski, J. F. Cosgrove, D. J. Bracco, R. M. Walters : *Spectrochim. Acta*, **23B**, 751 (1968).
- 5) W. A. Shand : *J. Mater. Sci.*, **3**, 344 (1968).
- 6) E. L. Dekalb, V. A. Fassel, T. Taniguchi, T. R. Saranathan : *Anal. Chem.*, **40**, 2082 (1968).
- 7) 砂原広志, 進士公厚 : 第5回X線工業分析討論会講演要旨集, p. 7 (1968).
- 8) 佐々木直久 : 本誌, **17**, 1387 (1968).
- 9) 中島篤之助, 河口広司, 高島教一郎, 大内義彦 : 分光研究, **18**, 210 (1969).
- 10) L. Ozawa, T. Toryu : *Anal. Chem.*, **40**, 187 (1968).
- 11) S. Larach : *Anal. Chim. Acta*, **41**, 189 (1968).
- 12) S. Larach : *ibid.*, **42**, 407 (1968).
- 13) R. N. Kniseley, F. C. Laabs, V. A. Fassel : *Anal. Chem.*, **41**, 50 (1969).
- 14) W. Low, J. Makovsky, S. Yatsiv : "Quantum Electronics", III, p. 655 (1964), (Columbia University Press).
- 15) W. E. Burke, D. L. Wood : "Advances in X-ray analysis", 11, p. 204 (1968), (Plenum Press).
- 16) 進士公厚, 松井佳子, 砂原広志, 石塚紀夫 : 第6回X線工業分析討論会講演要旨集, p. 50 (1969).
- 17) 佐藤松次, 松井 博, 松原忠雄 : 本誌, 投稿中。

☆

X-Ray excited optical luminescence analysis of trace rare earths in high purity yttrium and gadolinium oxides. Matsuji Satō, Hiroshi Matsui and Tadao Matsubara (Takefu Factory, Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd., Takefu-shi, Fukui-ken)

Analysis by X-ray excited optical luminescence was applied to the determination of trace amounts of rare earths as impurities in yttrium and gadolinium oxides. In order to establish fundamental conditions, studies were made on the method of purification of base materials, the effects of temperature and time of ignition of test specimens and mutual interferences of different rare earths and (or) non-rare earth metals. An internal standard was employed for the compensation of the self-quenching of emission spectra. Yttrium and gadolinium oxides used for the base materials were purified by ion exchange to 7-nines purity with respect to the rare earth contents. They were further purified twice by homogeneous precipitation to remove non-rare earth impurities. The ignition of the oxalates into oxides were done at 1200°C for 4 hours. The self-quenching effect in emission spectra of rare earth impurities increased with the amounts of co-existent

other rare earths, especially of terbium and (or) praseodymium. The effect was much larger in gadolinium oxide than in yttrium oxide. The use of praseodymium and dysprosium as the internal standard elements respectively for the analyses of yttrium and gadolinium oxides eliminated the influences of those impurities.

The coefficients of variation in the results of analysis were 6.6~8.6% for 2 ppm of terbium, europium and dysprosium in yttrium oxide and 5.2~8.2% for 2 ppm of terbium, europium and praseodymium in gadolinium oxide.

(Received June 27, 1970)

二層二次元薄層クロマトグラフィーによるフタロジニトリルとその代謝関連物質の分離

松下 秀鶴*, 嵐谷 奎一**

(1970 年 6 月 30 日受理)

二層二次元薄層クロマトグラフィーにより、フタロジニトリルとその代謝関連物質を分離する条件を調べた。吸着剤や展開剤の選定、移動速度の調整などを検討した。

薄層プレートは (a) 下部をくし状に削ったシリカゲル層の両側にアセチル化セルロース層をもつもの、または (b) シリカゲル-微結晶セルロース (1:1, w/w) 層の両側にアセチル化セルロース層を有するものを用いる。110°C, 1 時間加熱活性化し、試料をシリカゲルまたはシリカゲル-微結晶セルロース層上に塗布する。そしてシリカゲル層またはシリカゲル-微結晶セルロース層上、四塩化炭素-酢酸エチル-酢酸 (7:2:0.5, v/v) を用いて一次元展開を行なったのち、メタノール-エーテル-水 (7:2:0.5, v/v) を用いてアセチル化セルロース層上で二次元展開を行なう。スポットの検出は短波長紫外線照射下で行なう。以上の方法によりフタロジニトリルとその代謝関連物質は比較的良好に分離することを認めた。

1 緒 言

フタロジニトリルは染料、プラスチックおよび農薬の中間体として使用されているが、そのなかには取り扱い作業にてんかん様発作をおこさせたり、実験動物に対して神経性障害を与えるものがある。しかもその毒性は異性体の種類によりかなり異なっている¹⁾。一方、フタロジニトリルの定量法に関する報告はきわめて少なく、比色法による *o*-フタロジニトリルの分析法の記載²⁾があるだけである。またフタロジニトリル異性体相互間の分離に関する報告も見あたらない。そこで著者らはフタロジニトリルとその代謝関連物質の微量迅速分析法を確立する目的で二層二次元薄層クロマトグラフィーによる分離を試みた。

二層二次元薄層クロマトグラフィーとは A, B 2 種の吸着剤薄層を有するガラス板を用い、一次元展開は A 薄層上、二次元展開は B 薄層上で分離を行なわせる方法で

ある。つまり、分離特性を異にする二つの吸着剤-展開剤系の組み合わせにより試料を分離する方法であるから、異性体混合物のような類似混合物の分離や多種混合物の分離に適している。またよく用いられているカラムクロマトグラフィーと薄層またはペーパークロマトグラフィーとの併用というような多種混合物分離法より、操作が簡易で分離時間も短い。分離能も良好な場合がしばしばある³⁾。したがって、フタロジニトリル異性体とその代謝関連物質の迅速分離には二層二次元薄層クロマトグラフィーが適していると思われる。

なお、フタロジニトリルの代謝過程は不明であるため、ベンゾニトリルやトルニトリルの代謝過程⁴⁾から推定されるフタロジニトリルの代謝物、またはその類縁物質をここでは代謝関連物質と呼ぶことにした。

2 実 験

2.1 器 具

アプリケーション：既報のアプリケーション⁵⁾を用いた。これはスラリーを入れるそうが 2 枚のステンレス製仕切

* 労働省労働衛生研究所：神奈川県川崎市木月住吉町

** 東京理科大学理学部：東京都新宿区神楽坂