希土類元素・ガリウムガーネット型結晶の化学分析法

矢島 祥行・小林 美智子・永長 久彦*

(無機材質研究所
* 筑波大学 物質工学系)

Determination of Rare Earth Elements, Gallium and Chromium in Rare Earth-Gallium Garnet Crystals

Yoshiyuki YAJIMA, Michiko KOBAYASHI and Hisahiko EINAGA*

(National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)
* Institute of Materials Science, University of Tsukuba)

Gallium garnet crystals containing rare earth elements were decomposed in a sealed teflon vessel either with sulfuric acid at 200°C for 16 h or with hydrochloric acid at 140°C for 16 h. Gallium was separated chromatographically by anion exchange resin from other elements in the sample solution, and determined by titration with EDTA. Gadolinium, scandium, yttrium, lanthanum and lutetium in the sample solution were determined by direct or back titration with EDTA, and neodymium and chromium by spectrophotometry. Analytical results of eight samples are presented.

[Received September 29, 1986; Accepted June 16, 1987]

Key-words: Quantitative analysis of garnet, Complexometric determination of rare earth elements and gallium, Colorimetric determination of rare earth element and chromium

1. 緒 言

レーザー光はコヒーレント性、光集束性、単色性、高輝度性等の独特の性質を有するために、それを利用して医療、通信、材料加工等種々の分野での利用技術開発が進んでいる。それに伴い複合酸化物セラミックス（特に単結晶材料）が、固体レーザー材料として積極的に研究開発されている。当研究所においても波長可変レーザー材料を目的として、新しい組成を持つガーネット型結晶の育成とそれに微量イオンを導入する結晶育成技術の研究がなされているが、このように新しい組成を持つ物質の開発研究においては、目的物質を精度良く分析できる化学分析法の確立が必要不可欠である。しかし、現在までのところ、希土類を含むガリウムガーネット結晶試料についての化学分析法に関した具体的な報告例は見られなかった。

そこで、希土類元素とガリウムを主成分とするガーネット結晶の分析法の検討を行い、標準的な分析法を確立したので報告する。

2. 分 析 法

2.1 試 薬

強塩基性陰イオン交換樹脂：三菱ダイヤイオン

CA-08 P (75-120 メッシュ)

EDTA 標準液：0.01 mol・dm⁻³ 水溶液

亜鉛標準液：0.01 mol・dm⁻³ 水溶液

亜鉛の加水分解を防ぐために少量の塩酸を加えた後、20% 酢酸アンモニウム水溶液を加えて pH 5.5 に調整する。

XO 指示薬：キシレノールオレンジ 0.1% 水溶液

銅-PAN 指示薬：ピリジリアゾナフトール・銅-EDTA 混合指示薬（市販品、例えばドータイト Cu-PAN）1 g を 50% ジオキサン 100 cm³ に溶解する。

ジフェニルカルバジド溶液：0.25% エタノール溶液
そのほかの試薬、酸、アルカリ、pH 調節用試薬は、試薬特級品をそのまま用いた。また水は蒸留後ミリポア製“ミリ Q システム”でイオン交換したものを用いた。

2.2 装 置

分光光度計：日本分光 Uvidec 405 型

2.3 分析操作

2.3.1 試料の溶解

(A) Gd₃(Sc, Cr)₂Ga₃O₁₂, La_{2.5}Lu_{2.4}Ga_{3.1}O₁₂ の場合
粉碎した試料約 0.1 g を正確にはかり取り、(1+1)

硫酸溶液 5 cm³ とともにテフロン製 (23 cm³ 容量) の密閉加熱分解容器に移し、200°C で 16 時間加熱して分解する。放冷後容器の内容物をガラスビーカー (100 cm³ 容量) に移し、砂浴上で蒸発乾固する。6 mol・dm⁻³ 塩酸溶液 10 cm³ を加え、水浴上で加熱溶解する。室温に戻した後、メスフラスコ (50 cm³ 容量) に移し 6 mol・dm⁻³ 塩酸溶液で定容とする。

(B) (Y, Nd)₃Ga₅O₁₂ の場合

粉碎した試料約 0.1 g を正確にはかり取り, 11.6 mol·dm⁻³ 塩酸 5 cm³ とともに上記テフロン製密閉加熱分解容器に移し, 140°C で 16 時間加熱し分解する。放冷後メスフラスコ (50 cm³ 容量) に移し, 6 mol·dm⁻³ 塩酸溶液で定容する。

2.3.2 ガリウムの分離

6~6.6 mol·dm⁻³ 塩酸溶液となっている試料溶液から 20.00 cm³ を正確に分取し, あらかじめ 0.5 mol·dm⁻³ 塩酸溶液 100 cm³ で, 更に 11.6 mol·dm⁻³ 塩酸 80 cm³ で調整した強塩基性陰イオン交換樹脂カラム(樹脂量: 10 cm³) に通し, ガリウムを樹脂柱に吸着させ, 他成分と分離する。6 mol·dm⁻³ 塩酸溶液 80 cm³ を流し, 流出液はすべてガラスピーカー (200 cm³ 容量) に受け, 各々ガドリニウム-スカンジウム, ランタン-ルテチウム及びイットリウム-ネオジウムなどの定量用試料とする。

次に 0.5 mol·dm⁻³ 塩酸溶液 100 cm³ でガリウムを分離する。流出液はガラスピーカー (200 cm³ 容量) に受け, ガリウム分析用試料とする。

2.3.3 定 量

(A) ガリウムの定量

ガリウムを含む 0.5 mol·dm⁻³ 塩酸溶液をピーカーに受け 50% 酢酸溶液 5 cm³ を加えた後, 少量の (1+1) アンモニア水と酢酸ナトリウム飽和溶液を用いて pH 3.2 に調節する。銅-PAN 指示薬を加え 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液を終点近くまで加え煮沸後, 熱時に 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液で終点まで直接滴定を行う (A cm³)。 (終点: 赤→黄色)

$$\text{Ga}(\%) = \frac{174.3 f(\text{EDTA}) \cdot A}{S}$$

$f(\text{EDTA})$: 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液の補正係数

S : 試料採取量 (mg)

(B) スカンジウム及びガドリニウムの定量

スカンジウムとガドリニウムを含む流出液 (6~6.6 mol·dm⁻³ 塩酸溶液) を, 砂浴上で乾固近くまで蒸発濃縮した後, 水を加えて全量を約 100 cm³ の希塩酸溶液とする。飽和酢酸ナトリウム溶液を加えて pH 2.0±0.05 に調節し, XO を指示薬として 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液で滴定し (B cm³), スカンジウムの量を求める。 (終点: 赤→黄) スカンジウムの滴定終了後ヘキサミンを加え, 溶液を pH 5.4~5.8 に調節し, 引き続き 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液で滴定して (C cm³), ガドリニウムを定量する。

(終点: 赤紫→黄)

$$\text{Sc}(\%) = \frac{112.4 f(\text{EDTA}) \cdot B}{S(1)}$$

$$\text{Gd}(\%) = \frac{393.1 f(\text{EDTA}) \cdot C}{S(1)}$$

$f(\text{EDTA})$: 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液の補正係数

$S(1)$: 試料採取量 (mg)

(C) ランタン及びルテチウムの定量

6~6.6 mol·dm⁻³ 塩酸流出液を砂浴上で加熱濃縮した後, 水を加えて希塩酸溶液とする。0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液 25.00 cm³ を加え, ヘキサミンを固体のまま加えて pH 5.4~5.8 に調節し, ランタンとルテチウムの EDTA 錯体を形成させる。XO を指示薬として 0.01 mol·dm⁻³ 亜鉛標準液で逆滴定し (D cm³) ランタンとルテチウムの含量を求める。滴定が終わった溶液に 0.1 mol·dm⁻³ リン酸二水素ナトリウム溶液 5 cm³ を加え, ランタン-EDTA 錯体から遊離した EDTA を続けて 0.01 mol·dm⁻³ 亜鉛標準液で滴定し (E cm³), ランタンの濃度を求める。終点は, 黄から赤紫の変色で 2 分以上かきまぜても赤みが消えない点とする。求めたランタンの濃度を, ランタンとルテチウムの含量より差し引いてルテチウムの量を算出する。

$$\text{La}(\%) = \frac{347.3 f(\text{Zn}) \cdot E}{S(2)}$$

$$\text{Lu}(\%) = \frac{437.4 [25 \cdot f(\text{EDTA}) - (D + E) \cdot f(\text{Zn})]}{S(2)}$$

$f(\text{EDTA})$: 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液の補正係数

$f(\text{Zn})$: 0.01 mol·dm⁻³ 亜鉛標準液の補正係数

$S(2)$: 試料採取量 (mg)

(D) イットリウム及びネオジウムの定量

イットリウムとネオジウムを含む 6~6.6 mol·dm⁻³ 塩酸流出液を砂浴上で乾固近くまで加熱濃縮する。水を加え全量を 100 cm³ 程度とし, ヘキサミンを加え pH 5.4~5.8 に調節する。XO を指示薬として 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液で滴定して (F cm³), イットリウムとネオジウムの含量を求める。新たに試料 0.1 g をはかり取り, 2.3.1 項 (B) と同様にして分解後, 50 cm³ 容量のガラスピーカーに移し, 水浴上で蒸発乾固する。0.1 mol·dm⁻³ 塩酸溶液を加えて加温溶解し, メスフラスコ (10 cm³ 容量) に移し 0.1 mol·dm⁻³ 塩酸溶液を用いて定容とする。光路長 10 mm のセルにとり, 水を対照液として波長 575 nm で吸光度を測定する。モル吸光係数も試料と同様の処理を行って求める。

$$\text{Y}(\%) = \frac{222.3 f(\text{EDTA}) \cdot F}{S(3)} - \frac{88905 A(\text{Nd})}{S(4) \cdot \epsilon(\text{Nd})}$$

$$\text{Nd}(\%) = \frac{1.442 \times 10^5 A(\text{Nd})}{S(4) \cdot \epsilon(\text{Nd})}$$

$f(\text{EDTA})$: 0.01 mol·dm⁻³ EDTA 標準液の補正係数

$A(\text{Nd})$: 測定したネオジウムの吸光度

$\epsilon(\text{Nd})$: 波長 575 nm でのネオジウムのモル吸光係数

$S(3)$: 試料の採取量 (mg)

$S(4)$: ネオジウムを測定した試料の採取量 (mg)

(E) クロムの定量

30 µg 以下のクロムを含む試料溶液 (G cm³) を正確

にガラスピーカー (50 cm³ 容量) に分取し, 200°C 以下に保ったホットプレート上で蒸発乾固する. 6 mol·dm⁻³ 硫酸溶液 2 cm³ と水で器壁を洗浄し加熱して溶解する. 水を加え液量を約 30 cm³ とし, 0.02 mol·dm⁻³ 過マンガン酸カリウム溶液 0.5 cm³ を加え 10 分間煮沸し, クロム (Ⅲ) をクロム (Ⅵ) に酸化する. 放冷後 20% 尿素溶液 5 cm³ を加えた後, 10% 亜硝酸ナトリウム水溶液を溶液が無色透明になるまで加えて過剰の過マンガン酸カリウムを分解する. メスフラスコ (50 cm³ 容量) に移し溶液の温度を 15°C とする. ジフェニルカルバジド溶液 1 cm³ を加え, 水で標線まで薄めてから 15°~20°C の液温に 5 分間保った後, 光路長 10 mm のセルを用いて波長 540 nm で吸光度を測定する. モル吸光係数はクロムが 0~30 μg (0~0.58×10⁻⁶ mol·dm⁻³) の範囲で試料と同様の処理をして求める.

$$\text{Cr}(\%) = \frac{1.30 \times 10^7 A(\text{Cr})}{G \cdot \epsilon(\text{Cr}) \cdot S}$$

$A(\text{Cr})$: 試料溶液中のクロムの吸光度 (波長 540 nm)

$\epsilon(\text{Cr})$: 波長 540 nm でのクロムのモル吸光係数

S : 試料採取量 (mg)

3. 検 討

3.1 希土類元素・ガリウムガーネット型結晶の分析法について

希土類元素とガリウムからなるガーネット型結晶のうちの典型的な物は Gd₃Ga₅O₁₂(GGG) であるが, ガーネットの一般組成式 ($M^{\text{II}}_3M^{\text{III}}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; M^{II} : Ca, Mg, Fe, Mn, M^{III} : Al, Fe, Cr) から予測されるように, 希土類元素 (RE: Sc, Y, La~Lu) を含むガリウムガーネットについては RE₃Ga₅O₁₂ と RE₆Ga₅O₁₂ の両者が考えられる. 実用材料の立場からは, RE として 2 種類の希土類元素を含む物が注目されており, 本報告では Sc-Gd, Y-Nd, La-Lu の組み合わせを選んで検討した.

一般に希土類元素はキレート滴定が容易であること¹⁾, La (Ⅲ), Pm (Ⅲ), Lu (Ⅲ) を除くランタノイドイオンは, 波長が 200~1000 nm の間でモル吸光係数が 1~1000 に渡る半値幅の狭い吸収スペクトル (主に $4f_{n-1}5d_1 \leftarrow 4f_n$ 遷移に起因) を与え吸光度定量に利用しうること^{2), 3)}, 更に希土類元素の相互分離は通常著しく困難であることなどから, 2 種類の希土類元素を含む系の分析に際しては, 錯体安定度定数の差を利用して分別滴定を行う方法 (特に Sc や Y と La~Lu との組み合わせの場合) や, 含まれる希土類元素の含量をキレート滴定で求めた後, 一方の成分をランタノイドイオンに固有の光吸収特性を利用して吸光度定量で求め差し引く方法が, 標準分析法として望ましいものと思われる.

本報告では前述の 3 種類の組み合わせに限定して分析

操作を確立したが, この考え方をいけば任意の組み合わせの希土類元素を含むガリウムガーネットの分析を行うことができると判断される.

また希土類元素の定量法として ICP 発光分光法が用いられることが多くなっているが, 組成決定には化学分析法に比較して精度が不十分であることやマトリックスの影響等の問題も大きく, 適切な方法とは言えない. 簡便法として利用する場合も, 本試料のような多成分系では, 試料の分析に先立って化学分析法を用いて組成を決定した物質を標準として測定しておくことが必要である.

以上の観点から, 本報告ではまずガリウムを希土類元素 (及びクロム) から陰イオン交換分離した後, 既報⁴⁾ に準じてキレート滴定を行い, 希土類元素については, クロムのドーブ量が少ないこととキレート滴定時における反応速度が小さいことを考慮し, 前述のように分別滴定法とキレート滴定-吸光度併用法を用いて定量することとした. また微量のクロムについては, その反応機構 (酸化還元反応に続く錯形成反応)⁵⁾ から希土類元素やガリウムがクロムの定量に影響を及ぼさないものと予測され, かつ定量感度が高いことも考慮してジフェニルカルバジド吸光度法⁶⁾ を用いた.

3.2 試料溶解について

ガーネット型結晶は試料溶解がかなり困難な部類に属するが, 普通微粉砕が十分であれば, ホウ酸ナトリウムで融解が可能である. 本報告の場合には, 粉砕時の不純物の混入を避けるために微粉砕を行わずに溶解した. そのため, 通常の鉱酸はもとより, 炭酸カリウムナトリウム, 炭酸ナトリウムと硝酸カリウム, 炭酸ナトリウムとホウ酸, 水酸化ナトリウムなどのアルカリ融解では分解することができなかった. そこでテフロン製密閉加熱分解容器⁷⁾ を用いて, 加熱 (加圧) 分解を試みたところ, (Y, Nd)₃Ga₅O₁₂ は 11.6 mol·dm⁻³ 塩酸中で 140°C, 16 時間の加熱により溶解し, La_{2.6}Lu_{2.4}Ga_{5.1}O₁₂ は塊状でも (1+1) 硫酸中で 200°C, 16 時間の加熱により溶解した. Gd₃(Sc, Cr)₂Ga₅O₁₂ は, 試料が粉体であれば (1+1) 硫酸中で 200°C, 16 時間の加熱により分解するが, るつばの底に白色の固体沈殿物が残った. この白色沈殿物は希土類元素の硫酸塩と思われ, テフロン容器の内容物をピーカーに移しそのまま砂浴上で加熱すると溶解するので, 分析操作上は全く問題とはならなかった. しかし La-Lu 系ガーネットの分解操作時には見られず, また通常硫酸塩が可溶性であるはずのガドリニウムの系に見られる理由は不明である.

一方試料のアルカリ融解と酸分解では, 酸分解の方が分解後の加熱濃縮により酸濃度は低くできるので, 溶液の塩濃度を低く抑えられ滴定や吸光度測定等における妨害が少なく, 分析操作上優位であると考えられる.

3.3 ガリウムの分離及び定量

ガリウムは、 $6\sim 7\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液中でクロロアニオン錯体を作り陰イオン交換樹脂に定量的に吸着されて、他金属イオンと簡単に分離され、更に $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液で溶離し収率良く回収され定量することができる⁸⁾。このため、ガリウムのみを陰イオン交換分離し、定量することとした。図1 (A) にスカンジウム(クロム)-ガドリニウム-ガリウム系の溶出曲線を示す。スカンジウム、クロム、ガドリニウムは $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液 30 cm^3 で定量的に回収され、ガリウムも $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液 50 cm^3 で定量的に回収された。ランタン-ルテチウム-ガドリニウム、イットリウム-ネオジウム-ガリウムの各共存系の場合も図1 (B) 及び (C) に示すように、図1 (A) のスカンジウム(クロム)-ガドリニウムの系と同様に $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液 30 cm^3 でランタン-ルテチウム-イットリウム-ネオジウムが99%以上溶出し、いずれの場合にもガリウムと非常に良く分離された。

ガリウムのキレート滴定法は、直接滴定、逆滴定ともに良く研究され、様々な方法で行われているが⁹⁾、常温ではEDTAとの錯体の生成速度が遅いために熱時滴定を行う必要がある。また、EDTAとの錯体生成定数の対数値は20.3と高いが、アルミニウムより加水分解しやすく¹⁰⁾、全量を直接滴定すると時間とともに水酸化ガリウムの沈殿を生じ、EDTAを加えるごとにいったん生じた沈殿がEDTA錯体を作って再溶解するため、指示薬の変色に戻りが生じ滴定に非常に時間がかかることや、結果の再現性が低下するなどの不都合が生じる。こ

Fig. 1. Separation of Ga (III) from other rare earth elements on a strong-base anion exchanger.

- (A) Gd (III), Sc (III), Cr (III) with 6 M-HCl and Ga (III) with 0.5 M-HCl
(B) La (III) and Lu (III) with 6 M-HCl
(C) Y (III) and Nd (III) with 6M-HCl

のため、あらかじめEDTA標準液を等量点近くまで添加して煮沸して大部分のガリウムをEDTA錯体とした後、残りのガリウムを熱時に直接滴定し終点を求めた。この方法によれば、ガリウムの加水分解による沈殿が生じることもなく、滴定終点を容易に再現性良く検出できた。

ガリウムを陰イオン交換分離し、2.3.3項 (A) の方法に従って定量した回収率は、スカンジウム-ガドリニウム系で $99.9\pm 0.1\text{ wt}\%$ 、ランタン-ルテチウム系で $100.2\pm 0.0\text{ wt}\%$ 、イットリウム-ネオジウム系で $99.9\pm 0.0\text{ wt}\%$ あった。

なお、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶出液を 200°C 以上に加熱した砂浴上で蒸発乾固すると、乾固の際にガリウムが塩化ガリウムとして失われ、5%程度の誤差を生じるので注意が必要である。

3.4 希土類元素のEDTA滴定

希土類元素の定量法には、従来重量法が良く使われたが、最近ではキレート滴定法によるものが一般的である。しかし希土類元素のキレート滴定の際のpH条件は、種々異なった値が報告されており^{11), 11), 12)}、このため本実験に先立ちイットリウム、ランタン、ガドリニウム、ルテチウムについて各々のEDTA滴定時の最適pH条件を検討した結果を表1 (A) に示す。この結果からは希土類金属のEDTA滴定はpH 5.0~6.0の間で可能であると言えるが、先の種々の報告^{11), 11), 12)}、と併せて検討しpH 5.4~5.8で滴定を行うこととした。

また希土類元素の直接滴定の際の金属指示薬としては、XOが最も鋭敏で精度の高いものの一つとされており¹³⁾、本報でもXOを指示薬として使用することとした。

3.5 スカンジウム及びガドリニウムの定量

スカンジウムとガドリニウムはEDTA錯体の生成定

Table 1. Influence of pH on the titration of rare earth elements.

A)

Element	5.0	5.2	5.4	pH 5.5	5.6	5.8	6.0
added (mg)	found (mg)						
Y	7.54	7.54	7.54	7.54	7.54	7.55	7.55
La	9.30	-	9.30	9.30	-	9.30	9.31
Gd	12.30	12.31	12.31	12.30	12.31	12.30	12.29
Nd	12.15	12.15	12.15	12.14	12.15	12.14	12.15
Lu	10.69	-	10.70	-	10.69	-	10.69

B)

Element	1.8	1.9	pH 2.0	2.5	3.0
added (mg)	found (mg)				
Sc	4.60	4.61	4.60	4.60	4.61

数の対数値が 23.1 と 17.4 でその差が十分大きく、スカンジウムを pH 2.0~2.5 において XO を指示薬として EDTA 標準液で滴定し、引き続きガドリニウムを pH 5~6 で滴定することができる¹⁾とされている。また本実験に先立って希土類元素の EDTA 滴定の検討でも、表 1 (B) に示されるようにスカンジウムは単独であれば pH 2~3 の範囲で定量性良く滴定できた。しかしスカンジウムとガドリニウムが共存する場合に、滴定時の pH によってはスカンジウムとともにガドリニウムが一部滴定されるなどの誤差が生じる恐れがある。そこでスカンジウムの滴定の最適 pH 範囲を検討し、その結果を表 2 に示した。表 2 から、スカンジウムの EDTA 滴定の際の最適 pH 範囲はガドリニウムの共存により非常に狭くなり 2.0 ± 0.05 であることが分かる。またスカンジウムとガドリニウムの滴定時に加熱すると共存のクロムが EDTA とキレートを生成し誤差を与えるので加熱してはならない。

2.3.3 項 (B) の方法に従って定量した回収率は、スカンジウムが 100.0 ± 0.0 wt%, ガドリニウムが 100.2 ± 0.1 wt%, であった。

3.6 ランタン及びルテチウムの定量

希土類元素相互の分別と定量¹⁴⁾には、イオン交換法、液体クロマトグラフ法、キレート滴定法と吸光光度法の併用法、マスキング剤を使用したキレート滴定法、プラズマ発光法等数々の方法が試みられているが、本報告では 3.1 節に述べた理由から、以下の方法を用いた。

ランタンとルテチウムは、EDTA イオンに対する錯生成の安定度定数に差があるためオルトリン酸イオンとの反応性に違いが生じる¹⁵⁾。したがって、オルトリン酸イオンをランタンのマスキング剤として使用すれば両者の分別キレート滴定法が可能であると判断され、これを利用して両者を定量することとした。試料に一定過剰量の $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ EDTA 標準液を加え、ランタンとルテチウムの含量を亜鉛標準液で逆滴定して求めた後、小過剰量のリン酸を加えるとランタンのリン酸塩の沈殿が定量的に生じ、ランタンと当量の EDTA が遊離する。遊離した EDTA を、引き続き亜鉛標準液で滴定してランタンを定量するが、肉眼による滴定では若干の慣れが必要であった(光度滴定装置の併用が望ましい)。またこの滴定は、2.3 節での検討結果に従い pH 5.4~5.8 で行った。

Table 2. Influence of pH on the titration of Sc (III) when Gd (III) coexisted.

pH	2.70	2.20	2.03	1.93
Recovery (%)	103.6	100.3	100.0	99.9
Color change of XO at the end point	sluggish	fine	fine	fine

2.3.3 項 (C) の方法で求めたランタンとルテチウムの回収率は 100.5 ± 0.1 wt% 及び 100.4 ± 0.1 wt% であった。

3.7 イットリウム及びネオジウムの定量

イットリウムとネオジウムの共存系では EDTA との錯生成定数にあまり差がなく、また適当なマスキング剤もないため、2.3.3 項 (B) 及び (C) の方法は利用できない。そこで本実験では、既述のようにネオジウムの特性吸収帯を利用して定量し¹⁶⁾、イットリウムとネオジウムの含量をキレート滴定法で定量することとした。ネオジウムの特性吸収帯を利用する方法は広く用いられているが、定量感度が低く、(λ_{max} : 575.5 nm, $\epsilon(\lambda_{\text{max}})$: 6.34)²⁾ 精度の面でも劣る。しかしイットリウム-ネオジウム相互の重量法やイオン交換方法による分離はかなりの困難を伴うのでばらつきが多いため、上述の方法を簡便でほぼ満足できる方法として採用した。

定量の際には、試料溶液を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液とし波長 575 nm で測定した。またガリウムとイットリウムの波長 575 nm での光吸収は、ガリウムが $3.9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} / 10 \text{ cm}^3$ の存在で透過率が 99.8~99.9 T%, イットリウムが $1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} / 10 \text{ cm}^3$ の存在で透過率が 99.9 T% と、共存のガリウムとイットリウムの影響はないと考えて良い。また、ネオジウムが $2.37 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} / 10 \text{ cm}^3$ の存在する場合のガリウム $3.9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、イットリウム $1.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3} / 10 \text{ cm}^3$ の共存は、ネオジウムの透過率に変化を与えず、繰り返し測定による定量値のばらつきもほとんどなかった。

2.3.3 項 (D) の方法によって求めたイットリウムの回収率は 100.0 ± 0.0 wt% であった。

3.8 クロムの定量

クロムはガーネット型結晶の活性化イオンとして添加される微量成分であるため、既述のようにジフェニルカルバジドを用いる吸光光度法を利用した。ジフェニルカルバジドによるクロムの定量条件については既に多くの検討結果がある^{5), 6)}。これらの結果に基づいて 2.3.3 項 (F) に述べた定量操作を確立した。

$0 \sim 30 \mu\text{g} / 50 \text{ cm}^3$ のクロムに対して、ガリウム、スカンジウム、ガドリニウムが各々 2.5 mg, 0.9 mg, 5 mg/50 cm³ 共存する場合にはクロム単独の場合に比べ、モル吸光係数が 1.5% 程度低値を示したが再現性は良好であった。ガリウム、スカンジウム及びガドリニウムがこの条件下で呈色作用を示さないことを考慮すると、このわずかな低値の本質的な原因となるものではないと思われる。クロム単独の検量線でも、差し支えないと考えてよい。また一般的にクロムは $0 \sim 50 \mu\text{g} / 50 \text{ cm}^3$ の範囲で測定されることが多いが、クロム単独の場合でもガリウム、ガドリニウム、スカンジウム共存の場合でも、クロムが $30 \mu\text{g} / 50 \text{ cm}^3$ より多くなると直線からはずれてく

Table 3. Analytical results.

A) $Gd_3(Sc,Cr)_2Ga_3O_{12}$

Sample No.	Gd_2O_3	Sc_2O_3	Ga_2O_3	Cr_2O_3
1.	56.13	8.01	36.07	0.11
	55.94	7.98	36.03	0.11
	av. 56.02	8.00	36.05	0.11
2.	56.11	13.10	30.78	0.336
	55.82	12.98	30.73	0.336
	av. 55.96	13.04	30.76	0.34
3.	56.43	12.67	30.96	0.132
	55.99	12.67	30.82	0.133
	av. 56.21	12.67	30.89	0.13

B) $La_{2.5}Lu_{2.4}Ga_{3.1}O_{12}$

Sample No.	La_2O_3	Lu_2O_3	Ga_2O_3
1.	34.16	41.28	24.76
	34.46	41.55	24.84
	av. 34.31	41.42	24.80
2.	38.76	35.04	26.76
	38.49	34.98	26.62
	av. 38.63	35.01	26.69
3.	34.03	43.11	24.10
	33.92	42.94	24.02
	av. 33.98	43.03	24.02

C) $(Y,Nd)_3Ga_5O_{12}$

Sample No.	Y_2O_3	Nd_2O_3	Ga_2O_3
1.	21.17	26.06	52.69
	21.07	26.03	52.68
	av. 21.12	26.04	52.68
2.	25.13	21.66	53.08
	25.02	21.60	53.49
	av. 25.08	21.63	53.29

る現象が見られたため 0~30 μg の範囲で測定することとした。

以上の結果に基づき、希土類を成分とする幾つかのガーネット型結晶について 2.3.3 項に定めた定量操作に従って得た分析値を表 3 に示す。不純物の混入を避けるために微粉碎を行わずに分析を行ったため、分析結果のばらつきは結晶の製法の違い—引き上げ法、メルティングゾーン法—や結晶中の場所の違い—焼結体部分、結晶部分、融体部分—に起因する均一、不均一性と良く相関していたが、標準的な分析法として満足し得るものと判断される。

4. 結 言

希土類元素を主成分とするガーネット型結晶の標準的な分析方法の確立を目的として定量方法を検討し、先に述べた方法を確立した。この方法により上記結晶試料の定量分析を精度・再現性良く行うことができる。

謝 辞 本実験を行うに当たり、試料及び資料を御提供頂いた無機材質研究所・木村茂行総合研究官、北村健二主任研究官に謝意を表する。

文 献

- 1) 上野景平, “キレート滴定法” 南江堂 (1962) pp.410-17.
- 2) D. C. Stewart and D. Kato, *Anal. Chem.*, 30, 164-72 (1958).
- 3) C. V. Banks, J. L. Spooner and J. W. O'Laughlin; *Anal. Chem.*, 30, 458-62 (1958).
- 4) 小林美智子, 竹之内 智, 永長久彦, 窯協, 94, 1099-105 (1986).
- 5) 石井 一, 永長久彦, 小野田研究報告, 18, 111-17 (1966).
- 6) E. B. Sandell, “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, 3rd ed., interscience, New York (1959) pp.390-98.
- 7) 内田哲夫, ふんせき, 9-15 (1986).
- 8) K. A. Kraus and F. Nelson, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 7, 113 (1956).
- 9) 1) の p.318.
- 10) G. シャルロー (曾根, 田中訳), “定性分析化学・II”, 共立出版 (1974) p.290, p.339.
- 11) 小林美智子, 一ノ瀬昭雄, 永長久彦, 窯協, 84, 513-20 (1976).
- 12) S. J. Lyle and M. D. M. Rahman, *Talanta*, 10, 1177-82 (1963).
- 13) M. M. Woyski and R. E. Harris, “Treatise on Analytical Chemistry” 2nd ed. by I. M. Kolthoff, P. J. Elving and E. B. Sandell, Wiley-Interscience (1963) Part. II, Vol. 8, pp.56-58 及びその引用文献
- 14) 日本化学会編 “新実験化学講座 9, 分析化学 (1)”, 丸善 (1976) pp.432-39.
- 15) R. Pribil and V. Vesely, *Chemist-Analyst*, 54, 100-01 (1965).
- 16) 14) の pp.438-39.