合金および金属化合物中の希土類元素の濃縮分離分析*

高 田 九二雄** 広 川 吉之助**

Kunio Takada and Kichinosuke Hirokawa: Concentrations and Chemical Analysis of Rare Earth Elements in Various Sample. Recently, various samples containing rare earth elements have actively been studied from standpoints of metallurgy, solid state physics and non-stoichiometric chemistry. As the vehicle for these investigations, effective analytical methods of those elements are required. Determination of rare earth elements in various samples by the X-ray fluorescence method and those of impurity levels in high pure rare earths by the d.c. arc emission spectrographic method have been studied. In the X-ray fluorescence method, rare earth elements were precipitated as fluoride. Compared with the rare earth oxide, the rare earth fluoride precipitate absorbed little moisture and carbon dioxide in atmosphere. Furthermore, its preparation procedure was easier rather than the glass bead technique. Detection limits of rare earth elements were extended by this fluoride procedure because of no dilution with the fusing agent. Detection limits for Y(YK α) and Yb(YbL α_1) were about 5 μ g, for Ce(CeL β_1) and Gd(GdL α_1) about 20 μ g, and those elements of about 50 μ g were analyzed with the coefficient of variation less than 2%, respectively. Many reports have been published for the chemical analysis of high-purity rare earths by the d.c. arc emission method. Most of those reports were concerned with the determination of impurity rare earths in pure rare earths (e.g. Y, La, Eu, Yb, etc.) which gave simple spectra with rather less lines and low background. The satisfactory results were obtained by d.c. arc emission for 10 ppm Eu in Yb and for 10 ppm Y in La. On the other hand, few have been reported on the determination of high pure rare earths (e.g. Ce, Pr, Nd, Sm, etc.) with multi-component emission spectral lines of strong intensity and high background. Therefore, the determination of 10~500 ppm Y₂O₃ in Sm₂O₃ was investigated by the d.c. arc emission spectrographic method. Yttrium was separated from samarium as double salt with saturated sodium sulfate solution. The determination of trace yttrium in high-purity Sm₂O₃ became possible by the separation procedure. The best yttrium spectrum line for determination in the range of 3100~4700 Å was Y II 3633.123 Å and other lines could not be employed because of weak line intensity and high interference by samarium spectra. By the method proposed, trace amounts of Y₂O₃ in Sm₂O₃ were determined, and the coefficient of variation of sample containing 108 ppm Y₂O₃ in Sm₂O₃ was about 10%.

(Received February 18, 1974)

I. 緒 言

ここ数年、希土類元素添加合金ならびに希土類元素を含む不定比化合物の研究が盛んとなり、それらの物質に含有される希土類元素あるいは高純度希土類中の不純物としての希土類元素の検出・定量が要求されてきている。希土類元素分析の研究歴史は古いが、現在まで研究されてきた分析法の多くは、単一の希土類元素、イットリウム族とセリウム族の族別の総量または全希土類元素含量を定量するのである。それらの分析法の中で、混合希土類の分析法としては発光分光法と蛍光X線法が、各希土類元素がそれぞれ分析に利用できるスペクトル線を持つこと、検出感度が良く操作が比較的簡便である等の理由から注目されている。特に蛍光X線法は再現性が良いなどの理由で最適と考えられる。一方、発光分光分析法に関する報告^{(1)~(9)}はスペクトル線の数が少なくバックグラウンドの低いY, La, Eu,

Yb などの中の不純物希土類元素を定量した例が多く、強度が強く、数多い線スペクトルを持つCe⁽¹⁰⁾, Pr, Nd⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ Sm⁽¹¹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾などの中の共存希土類元素に関する分析法の研究は極めて少ない。一方、蛍光X線法は希土類元素の酸化物をそのまま⁽¹³⁾か、酸化物を溶融してガラスビード⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾にしたもの、または固化した融解物を砕きペレットに成型⁽¹⁶⁾した試料が測定に供されている。酸化物試料の場合はその吸湿・吸炭酸ガス性が、また溶融試料の場合はガラスビードの機械的強度、測定試料の均一性、などが試料作製技術上の問題としてあげられている。

本研究では、試料として、鉄鋼、各種合金、希土類元素を主体とした合金、希土類元素を含む化合物ならびに高純度希土類を考えた。そして、まず、高純度希土類中の不純物希土類元素の定量を発光分光分析法により検討した。その際、希土類元素の硫酸アルカリ複塩の溶解度差を利用してイットリウム族とセリウム族を分離することによりスベ

** 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1973年7年第34回分析化学討論会(室蘭)に発表

クトルの重なりによる妨害を除くことも合わせて検討し、良好な結果を得た。一方、そのほかの試料に対しては、操作の簡便さから、希土類元素をフッ化物沈殿分離する方法を検討し、フッ化物のまま蛍光X線分析法で分析する方法が良好であることを確認した。

II. 試薬および装置

標準均質としてのセリウムは CeO_2 (純度 99.99%, Johnson, Matthey 社製) を熱過塩素酸に、他の希土類元素は酸化物(純度 99.99%, 三津和化学薬品社製または和光純薬工業社製)を硝酸に溶解し、必要に応じて希釈して用いた。塩酸、硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムはそれぞれ市販特級品をそのまま用いた。

装置としては、島津 3.4 m エバート型回折格子分光器(分解能 2.5 Å/mm, プレーズ波長 3000 Å), 島津投影式測微光度計 7 A 型, 島津高性能発光装置, 島津-ARL 蛍光 X 線分析装置(分光結晶はフッ化リチウム, 対陰極はタンダステン)などを使用した。

III. 実験および結果

1. 希土類元素のフッ化物沈殿分離法

一般に、希土類元素の沈殿法として、フッ化物法、シュウ酸塩法、水酸化物法がある。フッ化物沈殿はシュウ酸塩沈殿に比較して溶解度が小さく、生成条件の規定が容易であり、水酸化物沈殿に比べ、希土類元素に対する選択性が高いなどの利点を認めてフッ化物分離を操作に取り入れた。分離条件はすでに報告⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾されているように、全液量 100 ml 中過塩素酸 20~25 ml, フッ化水素酸 10 ml 以上で実施した。アルカリ土類金属, Al, Cr, In, Pb など、フッ化物としての溶解度が小さいとの記述⁽¹⁹⁾がある。Table 1 に、これら金属元素の添加量と試料処理に採用し

た操作と同じ操作によりフッ化物として沈殿してきた量の関係を示した。Al, Cr(III), Cr(VI), In は 10~100 mg までの添加でフッ化物としての沈殿は得られなかった。しかし、Table 1 から、希土類元素(La)共存下で Mg は沈殿率が増し、Sr, Pb は沈殿してくるようになることがわかった。このことから、Pb または一定量以上のアルカリ土類金属が含まれている試料を除けば、ほとんどの試料に希土類元素のフッ化物沈殿分離法が適用可能であると認められた。さらに $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ は難溶性との報告⁽²⁰⁾⁽²¹⁾があるので、試料として入手した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ガラス, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ガラスをピロ硫酸ナトリウムで溶解して溶液とし、Y, Nd をフッ化物沈殿として分離し、その状態を検討した。この結果、沈殿量は秤取した試料の 2~4 倍となり、この沈殿を蛍光分光法で定性分析した結果、Al, Na が多量に含まれていることが確かめられた。そして、それに加えて、二、三の実験結果からアルミニウムイオンとナトリウム塩が共存している場合にはフッ化物沈殿分離は不適当であることが明らかとなり、このために、アルミニウムとナトリウムの共存で希土類元素を分離する場合はフッ化物分離でなく、カセイソーダによる水酸化物分離が適当であった。また、試料の酸溶解残渣を溶液化するために溶解を必要とするならばカリウム塩を使用することによりフッ化物沈殿分離法がそのまま応用できた。この時の沈殿条件で過塩素酸溶液のため沈殿に入ってくる KClO_4 は希土類元素の沈殿生成に影響はなく、沈殿後、この過塩素酸カリウムを口紙上から温水で溶出させても希土類元素の沈殿の回収率には影響をおよぼさなかった。さらに、Al と Cr(III) が共存する溶液からは Al-Cr-F 系沈殿⁽²¹⁾が生じることが確かめられ、このような場合、クロムはクロミルクロライドとして揮散して除去する必要がある。Al と Cr(VI) 共存では Al 100 mg に対して、Cr(VI) 50 mg までは Al-Cr-F 系の沈殿の生成は認められなかった。

Table 1 Precipitation behaviour of some ions with lanthanum.

Ions studied	Without lanthanum		With lanthanum 10.0 mg	
	Added (mg)	Precipitate (mg)	Added (mg)	Precipitate (mg)
Mg	10.0	0	10.0	0
	50.0	0	50.0	11.6
	100.0	36.1	100.0	49.9
Ca	9.8	7.5	12.3	9.9
	49.0	48.1		
	99.5	98.8	98.6	95.1
Sr	10.0	0	10.0	0
	50.0	0		
	100.1	0	100.1	28.8
Pb	10.1	0	10.1	4.8
	50.4	0	50.4	13.7
	100.8	0	100.8	21.5

2. 硫酸アルカリによるイットリウム族とセリウム族のグループ別分離法

硫酸アルカリによる希土類元素の分離法は、発光分光分析用試料処理法として検討した。これは、セリウム族中のイットリウム族を、または逆にイットリウム族中のセリウム族の分析を行なう場合、族ごとに分離し、マトリックスからのスペクトルの妨害を小さくするためである。この分離法は古い方法⁽²²⁾⁽²³⁾の一つであるが、10 mg 程度の少な

Table 2 Separations of rare earth elements by alkali sulfate-double salt method.

Yttrium subgroup added (mg)	Sat.alkali sulfate added (ml)	Soluble double salt yielded (%)	Insoluble double salt yielded (%)
Y, 9.88	Na ₂ SO ₄ 10 20	108 108	0 0
	K ₂ SO ₄ 10 20	94.0 101	0 0
Eu, 12.0	Na ₂ SO ₄ 10 20	52.4 23.0	55.2 83.9
	K ₂ SO ₄ 10 20	101 99.1	0 0
Gd, 9.50	Na ₂ SO ₄ 10 20	63.9 97.7	42.0 13.7
	K ₂ SO ₄ 10 20	101 105	0 0
Yb, 10.5	Na ₂ SO ₄ 10 20	106 106	0 0
	K ₂ SO ₄ 10 20	101 105	0 0
Cerium subgroup added (mg)	Sat.alkali sulfate added (ml)	Soluble double salt yielded (%)	Insoluble double salt yielded (%)
La, 8.96	Na ₂ SO ₄ 10 20	21.9 11.4	84.7 94.2
	K ₂ SO ₄ 10 20	14.3 0	81.8 101
Ce, 10.0 (as Ce ⁴⁺)	Na ₂ SO ₄ 10 20	39.1 32.6	64.3 71.7
	K ₂ SO ₄ 10 20	5.7 4.1	94.5 98.5
Nd, 9.00	Na ₂ SO ₄ 10 20	47.6 19.0	53.3 77.1
	K ₂ SO ₄ 10 20	72.4 34.3	31.4 64.8
Sm, 10.0	Na ₂ SO ₄ 10 20	15.5 19.0	86.2 85.3
	K ₂ SO ₄ 10 20	94.8 102	7.8 5.2

い希土類元素試料を取り扱ったデータは見当らない。そこでつぎのような操作により分離状態を検討した。希土類元素約 10 mg を含んだ濃硫酸溶液 3~4 ml に、30±1°C で飽和している飽和硫酸ナトリウムまたは飽和硫酸カリウム溶液を 10 および 20 ml 加え室温で一昼夜放置し、5 c ロ紙でろ過する。不溶性複塩ならびに溶解性複塩中の希土類元素はフッ化物沈殿重量法で測定した。Table 2 におおの希土類元素の分離結果を表示した。これは 2 回の実験の平均値である。Table 2 から、イットリウム族はほとんど溶解し、セリウム族の複塩の溶解性は小さいことがわかりイットリウム族とセリウム族の相互分離の可能性が認められた。本分離法を発光分光分析法によるサマリウム(セリウム族)中の 10 ppm 程度のイットリウム(イットリウム族)の定量に応用した。これについては、3 で述べる。

3. 発光分光分析法

発光分光法での希土類元素の励起法として、検出感度が高く、希土類元素の分析法としてすでに多くの報告^{(1)~(7)}⁽¹¹⁾⁽¹²⁾がある直流アークを採用した。著者らも従来の実験報告に見られるように酸化ランタン中の約 10 ppm のイットリウム、酸化イッテルビウム中の約 10 ppm のユーロビウムの定量を試み、非常に満足すべき結果を得たが、これは、ランタン、イッテルビウムのスペクトルが単純でバックグラウンドも低いからである。しかし、ここでは、スペクトル線の数が非常に多くかつバックグラウンド強度が高い希土類元素であるセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムなどの中の不純物希土類元素の定量法を確立する一つの例として酸化サマリウム中の 10 ppm 程度の酸化イットリウムの定量を試みた。Fig. 1 の (a) に酸化サマリウム中のイットリウムのスペクトルを図示した。Fig. 1 の (a) からわかるように、10~100 ppm 程度のイットリウムのスペクトル強度は共存するサマリウムからのスペクトルに妨害されて測定はできなかった。そのため、今まで高純度サマリウム⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ およびセリウム、プラセオジウム、ネオジウム⁽¹¹⁾ などの中の微量希土類元素の直流アークによる発光分光分析法の報告は非常に少ない。しかし、2 で述べた分離法を適用することにより Fig. 1 の (b) の如く、サマリウムからのスペクトルの影響がきれいに除去できた。なお、波長範囲 3100~4700 Å で Y II 3633.123 Å 以外のイットリウムスペクトルはサマリウムの妨害を強く受けるか強度が非常に弱いなどの理由で使用可能なものはなかった。分析操作は次のとおりである。

酸化サマリウム試料をサマリウムが 25 mg となるように取り、飽和硫酸ナトリウム溶液 20 ml を使用し、2 による分離操作を実施した。溶液の方に内標準物質かつ共沈剤としてランタン 10.0 mg を添加し、フッ化物として沈殿させた。沈殿物を灼熱して酸化物とし、塩化ナトリウム 50 mg、黒鉛粉末(SP-1) 50 mg と混合し、径 6.15 mm、長さ 30.0 mm の黒鉛電極の径 4.5 mm、深さ 2.5 mm の穴に

Fig.1 Interference of samarium spectra on YII 3633.123 line.

(a) before separation with sodium sulfate
(b) after separation with sodium sulfate
Yttrium oxide content in samarium oxide
(1) 0.00108%, (2) 0.00546%, (3) 0.0108%

約1.1~1.5 mg を入れ正極とした。対極に長さ25.0 mm, 先端を90°の円錐形にした黒鉛電極を使い、アルゴン4 l/min-酸素1 l/minの混合雰囲気中でアーク間げき3 mm とし直流アーク10 A で発光した。Fig.2に、このようにして得られた酸化サマリウム中の酸化イットリウムの定量のための検量線を図示した。Fig.2から、2の分離法で、酸化サマリウム中の10 ppmの酸化イットリウムを充分に定量できることがわかった。なお、酸化サマリウム中の0.0108%酸化イットリウムの合成試料についての7回の実験による変動係数は9.7%であった。

Fig.2 Calibration curve for Y_2O_3 in Sm_2O_3 .
D.C.arc: 10A, Atmosphere: Ar 4 l/min. - O_2 1 l/min.

4. 蛍光X線分析法

蛍光X線測定のための試料は次のように作製した。1の

操作法に従い希土類元素をフッ化物とし、ポアサイズ0.2 μ のメンブランフィルター(東洋ロ紙製)上に吸引口過し、フッ化水素酸(1+100)で洗浄し、次いで少量の水で洗浄後デシケーター中で乾燥し、これをそのまま測定試料とし、検討をおこなった⁽²⁴⁾。希土類元素は酸化物の形で放置すると、空気中の水分や炭酸ガスを吸収するため蛍光X線の測定に誤差を与える⁽¹³⁾。フッ化物として測定した場合、デシケーター中で乾燥直後、また乾燥後空气中に放置したものについて蛍光X線強度を測定したが測定強度に変化は認められなかった。内標準物質かつ共沈剤としてランタン以外の希土類元素測定の場合はランタンを添加し、ランタン測定には必要に応じて他の希土類元素を添加した。測定条件は管電圧30 kV ないし55 kV, 管電流15 mA ないし20 mA で、計測時間60 secの定時計数法を採用した。この条件で検出限界⁽²⁵⁾を求めた結果イットリウム($YK\alpha$)とイッテルビウム($YbL\alpha_1$)は5 μ g, セリウム($CeL\beta_1$)とガドリニウム($GdL\alpha_1$)は約20 μ gで、ガラスビード法⁽¹⁵⁾に比べ検出限界が良好であることが認められた。そして、これら希土類元素の約50 μ g量の定量の変動係数は2%以下におさえることが可能であった。Fig.3に合成試料によるイットリウムの検量線とEu(60~72%)-Gd(0.8~6.3%)-Se(36~40%)3元系合金中のガドリニウム定量のための検量線を図示した。また、Table 3にガドリニウムとセリウムの分析結果を表示した。

Fig.3 Calibration curves for yttrium and gadolinium.
(a) 55 kV, 20 mA, (b) 30 kV, 15 mA

Table 3 Determinations of gadolinium and cerium by X-ray fluorescence method.

Sample	X-ray fluorescence method (%)	Chemical method* (%)
Eu _{0.98} Gd _{0.02} Se	1.52	—
Eu _{0.96} Gd _{0.04} Se	2.86	—
Eu _{0.92} Gd _{0.08} Se	6.30	—
Fe-Ce	0.129	0.128
Fe-Ce-Ca	0.099	0.107
23Cr-1Mo-Fe	0.051	0.048

* Spectrophotometry by mean of o-tolidine (3, 3-dimethylbenzidine)

IV. 結 論

希土類元素の分離法として、フッ化物沈殿分離法はほとんどの試料に適用でき、かつ希土類元素を選択的に沈殿できるので、二、三の例外を除いて広く応用できることが認められた。また、希土類元素の硫酸アルカリ複塩の溶解度差利用によるイットリウム族とセリウム族の分離法は高純度希土類の発光分光分析用試料の前処理法として非常に有効であることを示した。

また、分析法としての発光分光分析法は感度が良好である反面、一般的に希土類元素相互間のスペクトルの妨害が大きいこと、蛍光X線法に比べ試料処理が多少煩雑になり精度がおちることなどの難点があった。これに対して、蛍光X線分析法は、フッ化物分離した希土類元素がそのまま測定に用いることができガラスビード法などに比較し非常に操作が簡便で、酸化物のままの測定に比べ空気中の湿気や炭酸ガスの影響がないこと、希土類元素のスペクトルが単純で選びやすいこと、希土類元素相互間の質量吸収の影響をほとんど考えなくとも良いこと、測定精度が良く検出感度も良好であるなどの利点の多いことが確かめられた。

文 献

- (1) R. N. Kniseley, V. A. Fassel, B. B. Quinney, C. Tremmel, W. A. Gordon and W. J. Hayles: *Spectrochim. Acta*, **12** (1958), 332.
- (2) R. N. Kniseley, V. A. Fassel, R. W. Tabeing, B. G. Hurd and B. B. Quinney: *Spectrochim. Acta*, **13** (1959), 300.
- (3) D. L. Nash: *Appl. Spectroscopy*, **22** (1968), 101.
- (4) R. L. Slyusareva, L. I. Kondrateva, Sh. I. Reizulaev and O. N. Nikolaeva: *J. Anal. Chem. USSR*, **26** (1971), 790.
- (5) 佐藤松次, 松井 博, 松原忠雄: *分析化学*, **20** (1971), 215.
- (6) Y. Osumi, Y. Miyake and K. Imahara: *Z. Anal. Chem.*, **256** (1971), 182.
- (7) Y. Osumi, A. Kato and Y. Miyake: *Z. Anal. Chem.*, **255** (1971), 264.
- (8) 大角泰章, 加藤明彦, 三宅義造: *分析化学*, **19** (1970), 1404.
- (9) Y. Osumi, A. Kato and Y. Miyake: *Anal. Chem.*, **42** (1970), 664.
- (10) Y. Osumi, A. Kato and Y. Miyake: *Z. Anal. Chem.*, **251** (1970), 7.
- (11) Y. Osumi and Y. Miyake: *Z. Anal. Chem.*, **260** (1972), 97.
- (12) A. Gatter und J. Junkes: *Spectrochim. Acta*, **1** (1941), 31.
- (13) F. W. Lytle, J. I. Botsford and H. A. Heller: *Reports of Investigations*, 5378 (1957/2), United States Department of the Interior Fred, A. Seaton, Secretary, Bureau of Mines.
- (14) C. Plowman: *Analyst* (London), **96** (1971), 776.
- (15) 松村哲夫, 諸岡錬平, 小谷直美, 五藤 武: *鉄と鋼*, **59** (1973), 1159.
- (16) 俣野宣久: *分析化学*, **21** (1972), 1187.
- (17) 後藤秀弘, 武山主郎, 須藤恵美子: *金属学会誌*, **23** (1959), 267.
- (18) 後藤秀弘, 武山主郎, 須藤恵美子: *金属学会誌*, **23** (1959), 270.
- (19) 日本化学会編: *化学便覧基礎編 I*, 丸善, (1966), 114.
- (20) G. シェルロー, 曾根興三・田中元治訳: *定性分析化学 II*, 新しい理論と方法, 共立全書 513, 共立出版, (1967), 236.
- (21) 学振 19 委 9586 (1973・7), 川鉄技研.
- (22) 中井敏夫: *製法, 無機化学全書 IX-1 希土類元素*, 柴田雄次監修, 丸善, (1948), 258, 331.
- (23) JIS M 8406 (1966).
- (24) K. Hirokawa: *Z. Anal. Chem.*, **260** (1972), 4.
- (25) R. Jenkins and J. L. de Vries: *Analyst* (London), **94** (1969), 447.

CaO-SiO₂-TiO₂ 融体の電気伝導度

森永健次* 杉之原幸夫** 柳ヶ瀬 勉*

Kenji Morinaga, Yukio Suginoara and Tsutomu Yanagase: Electrical Conductivity of CaO-SiO₂-TiO₂ Melts. Measurements of electrical conductivity (K) of CaO-SiO₂-TiO₂ melts have been carried out in order to find out the effects of TiO₂ in the CaO-SiO₂ system. The results show that the electrical conductivity depends mainly upon the SiO₂ content, that is, the contribution of TiO₂ to the electrical conductivity is almost equal to that of CaO in the melts. The Ti ions in the silicate melts are considered to be located in the center of both octahedral and tetrahedral structures for oxygen. Provided that the ratio of Ti(oct.)/Ti(tetr.) can be determined by the CaO/SiO₂ ratio and Ti(oct.)/Ti(tetr.) is equal to unity when the CaO/SiO₂ ratio is unity, the distribution of Ti(oct.) and Ti(tetr.) present in the melts can be estimated for the entire composition range. The calculated parameter for electrical conductivity was introduced and the effects of TiO₂ was discussed.

(Received February 25, 1974)

* 九州大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州工業大学金属工学教室 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)