ケイ光X線による鉱物中のジルコニウムの定量

(昭和41年7月12日受理)

舟 阪 渡・安 藤 貞 一・富 田 与 志 郎^{*1}

鉱物中のジルコニウムを迅速に定量するためにケイ光X線法を試み、内部標準としてストロンチウムを用いる検量線法が適当であることを認めた。すなわち、試料 100~500 mg に炭酸ストロンチウム 100 mg を加え、融剤としてフッ化水素ナトリウム 5 g およびリン酸水素二ナトリウム 5 g を用い、さらに硫酸カリウム 5 g を添加して融解し、融成物について ZrK_{α} (SrK_{β} を含む) および SrK_{α} の強度を測定し、標準酸化ジルコニウムを用いて同様な処理によって得た検量線を使って定量値を求めた。 ZrK_{α} に対する ThL_{β} の重なりは $I_{ThL_{\beta}}/I_{ThL_{\alpha}}=0.446$ を用いて ThL_{α} により補正した。諸種の共存元素の影響はほとんどなく、模擬試料 (3 種) および実試料 (2 種) について満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

ジルコニウムは天然にパデライト、ジルコンとして産出するが、このほか苗木石、山口石などの変種ジルコンも存在し、これらは希土類、トリウム、ウラン、ニオブ、タンタル、リン等をかなり含んでいる。またリン酸希土鉱物中にジルコニウムが著量認められることもある。しかもジルコニウムはかならずごくわずかのハフニウムを伴うので、このためジルコニウムの化学分析は一層やっかいなものになっている。

一方、ケイ光X線によるジルコニウムの定量に関してはすでに若干の報告^{1,2,3)}があるが、いずれも分析化学的に十分な検討を経たものとは認め難く、ジルコニウム定量法として確立されたものは存在しない。

そこで、著者らは、これらの種々の鉱物中のジルコニウムに対する画一的な迅速分析法として、ストロンチウムを内部標準とするケイ光X線法を試み、 ZrK_{α} に対してピークの重なりによる妨害を与える ThL_{β} を ThL_{α} から推定してとり除く方法を採用したところ、共存元素を除去する操作を省いても好結果が得られたので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

標準酸化ジルコニウム：市販最純品 (純度 98% 以上)

炭酸ストロンチウム：特級硝酸ストロンチウム溶液と 1 級炭酸アンモニウム溶液とを混合し、生成する沈殿をネスラー試薬による呈色が認められなくなるまで洗浄して口別し、110°C で乾燥した。

フッ化水素ナトリウム：特級品

リン酸水素二ナトリウム：特級品

硫酸カリウム：特級品

添加用試薬：特級品またはこれに準ずるもの

セリウム族希土酸化物：新日本金属化学(株)製

イットリウム族希土酸化物：JIS の方法⁴⁾にしたがってゼノタ

イム鉱から製した。

ケイ光X線によって調べたところ、これら両希土酸化物はトリウムをほとんど含んでいなかった。

2.2 装置および使用条件

島津製作所製ケイ光X線分析装置 (FX-402) をつぎの条件で用いた。

X線管球：タングステン対陰極 35 kV, 25 mA

スリット：重元素用 (通常型)

回折結晶：フッ化リチウム

検知管：G-M カウンター 1200 V

X線通路：空気

カウント数の測定方法：定時計数法 (1 分×5 回)

2θ : ZrK_{α} (SrK_{β} および ThL_{β} を含む): $22.50^{\circ*2}$

SrK_{α} : 25.16°

ThL_{α} : $27.16^{\circ*3}$

バックグラウンド測定点: 18.00° および $30.00^{\circ*4}$

3 実験および結果

3.1 検量線の作成

白金ルツボに標準酸化ジルコニウム 0, 25, 50, 75 または 100 mg と炭酸ストロンチウム (内部標準) 100 mg をとり、融剤としてフッ化水素ナトリウム 5 g およびリン酸水素二ナトリウム 5 g を加え、さらに硫酸カリウム 5 g を添加してフタをし、はじめ徐々に加熱、後に強熱して融解し、融解完了後冷却した。融解の目的は試料と内部標準物質とを均一に混合すると同時に、希釈によってマトリックス効果を減少させる点にある^{5,6)}。融剤としてピロ硫酸カリウムを用いると、融成物が不均質になりがちで、その後微粉砕することが必要になるが、上記の融剤では高温では透明になるまで完全に融解され、均質な融塊となるようである (融解をくりかえしてもX線強度の比はほとんど変わらない)。フ

*2 ZrK_{α} および SrK_{α} に対する諸元素のピークの重なりを調べたところ、 ZrK_{α} に対する SrK_{β} および ThL_{β} の重なりのはかは認められなかった。

*3 含ジルコニウム鉱物中に存在する程度の鉛では PbL_{β} はほとんど認められないが、装置に起因する PbL_{β} の重なりを避けて ThL_{α} はピークの肩で計測した。

*4 ZrK_{α} および SrK_{α} に対しては 2 点の平均値を、 ThL_{α} に対してはこの平均値と 30.00° (2θ) の値との平均値をそれぞれバックグラウンドとした。

5) E. L. Gunn, *Anal. Chem.*, 29, 184 (1957).

6) F. Claisse, *Norelco Rept.*, 4, 3 (1957).

*1 Wataru FUNASAKA, Teiichi ANDO, Yoshiro TOMIDA
京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町。

1) J. Hower, T. W. Fancher, *Science*, 125, 498 (1957).

2) D. A. Norton, *Am. Mineralogist*, 42, 492 (1957).

3) D. M. Mortimore, P. A. Romans, *J. Opt. Soc. Am.*, 42, 673 (1952).

4) JIS M 8404, 鉱石中の希土類分析方法 (1963).

ッ化水素ナトリウムのみを用いた場合には、高温でジルコニウムが沈下し、不均質化を招く傾向があったが、リン酸水素二ナトリウムを併用すると、この欠点が克服されるばかりでなく、リン酸水素二ナトリウムが冷却固化のさいに著しく収縮する性質をもつので、ルツボからの融塊のとりはずしがきわめて容易になる。硫酸カリウムを添加したのは、融成物のX線吸収を大にして酸化ジルコニウムおよび炭酸ストロンチウムの秤取量を増し、秤量誤差を減少させるためである。

徐冷後融塊を取り出し、これを図1のように試料ホルダーにおさめ、融塊の底面についてX線強度比 $(I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta})/I_{SrK\alpha}$ を測定し、この比を酸化ジルコニウムと炭酸ストロンチウムとの重量比 W_{ZrO_2}/W_{SrCO_3} に対してプロットして検量線を作成した。得られた検量線を図2に示す。

図1 融塊の装着

a: 試料ホルダー, b: アルミニウムリング, c: プラスチックリング, d: 融塊, e: モリブデン箔

図2 検量線

3.2 共存元素（トリウムを除く）の影響

上記の検量線が実試料の分析に利用できるかどうかの検討の第一段階として、実試料中に存在することが予想される種々の元素（ただしトリウムを除く）の影響について調べた。すなわち、白金ルツボに炭酸ストロンチウム 100 mg および添加試薬の一定量を取り、これに酸化ジルコニウムを加えない場合 ($W_{ZrO_2}/W_{SrCO_3} = 0$) および加えた場合 ($W_{ZrO_2}/W_{SrCO_3} = 1$) について 3.1 に記した条件のもとで融解を行ない、得られた融塊について実測した $I_{SrK\beta}/I_{SrK\alpha}$ または $(I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta})/I_{SrK\alpha}$ を期待値（検量線によ

表1 $I_{SrK\beta}/I_{SrK\alpha}$ に対する共存元素の影響^{a)} (その1)

添加試薬	強度比		
	実測値	期待値	差
SiO ₂ 100 mg	0.167	0.175	-0.008
Fe ₂ O ₃ 40 mg	0.180	"	+0.005
[Ce] ₂ O ₃ 100 mg + Ca ₃ (PO ₄) ₂ 100 mg	0.168	"	-0.007
[Y] ₂ O ₃ 100 mg	0.179	"	+0.004
U ₃ O ₈ 20 mg	0.176	"	+0.001
a) $W_{ZrO_2}/W_{SrCO_3} = 0$			

表2 $(I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta})/I_{SrK\alpha}$ に対する共存元素の影響

添加試薬	W _{ZrO₂} W _{SrCO₃}	強度比		
		実測値	期待値	差
MgO 40 mg	0.997	1.035	1.016	+0.019
Al ₂ O ₃ 40 "	0.999	1.001	1.017	-0.016
SiO ₂ 100 "	1.003	1.015	1.020	-0.005
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 100 "	0.996	1.021	1.015	+0.006
Ti 40 "	1.001	1.037	1.019	+0.018
Mn ₂ O ₄ 40 "	1.001	1.037	1.019	+0.018
Fe ₂ O ₃ 40 "	1.001	1.033	1.019	+0.014
Nb ₂ O ₅ 40 "	1.003	1.008	1.020	-0.012
SnCl ₂ ·2H ₂ O 80 "	1.004	1.030	1.021	+0.009
[Ce] ₂ O ₃ 100 "	0.999	1.042	1.017	+0.025
[Y] ₂ O ₃ 100 "	1.004	1.030	1.021	+0.009
Ta ₂ O ₅ 40 "	1.000	1.035	1.018	+0.017
Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O 5 "	1.003	1.014	1.020	-0.006
ThO ₂ 40 "	1.000	1.010	1.018	-0.008
U ₃ O ₈ 20 "	1.002	1.017	1.020	-0.003

て W_{ZrO_2}/W_{SrCO_3} から求める) と比較した。結果は表1 および 2 に示すとおりで、両者の一致は良好であった。

3.3 トリウムの影響

ZrK_α および SrK_β には ThL_β が重なるから、トリウムが共存するときには当然その影響があらわれ、定量値には正の誤差が伴うものと思われる。そこで実測される ($I_{SrK\beta} + I_{ThL\beta}$) または ($I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta} + I_{ThL\beta}$) の中の $I_{ThL\beta}$ を $I_{ThL\alpha}$ から推定することによってこの誤差を打ち消す方法を検討した。

まず酸化トリウム 20 または 40 mg のみを 3.1 と同様な操作によって融塊中にとかし込み、 $I_{ThL\beta}/I_{ThL\alpha}$ を測定したところ、平均値として 0.446 なる値を得た(表3)。そこで、炭酸ストロンチウム 100 mg に酸化トリウム 40 mg と種々の添加試薬の一定量をあわせ加え、3.1 に記した条件のもとで融解を行ない、22.50° (2θ) において実測される正味のピーク強度 ($I_{SrK\beta} + I_{ThL\beta}$) から $I_{ThL\alpha}$ の 0.446 倍をさし引いた値を真の $I_{SrK\beta}$ とみなし、これと $I_{SrK\alpha}$ との比を検量線から期待される値と比較した。結果を表4に示す。また、炭酸ストロンチウム 100 mg, 酸化ジルコニウム

表3 $I_{ThL\beta}/I_{ThL\alpha}$ の測定

ThO ₂ 20 mg	0.445	} av. 0.446
" 40 mg	0.446	

表4 $I_{SrK\beta}/I_{SrK\alpha}$ に対する共存元素の影響^{a)} (その2)

添加試薬	強度比		
	実測値	期待値	差
ThO ₂ 40 mg + SiO ₂ 100 mg	0.172	0.175	-0.003
" + Fe ₂ O ₃ 40 mg	0.173	"	-0.002
" + [Ce] ₂ O ₃ 100 mg + Ca ₃ (PO ₄) ₂ 100 mg	0.170	"	-0.005
" + [Y] ₂ O ₃ 100 mg	0.176	"	+0.001
" + U ₃ O ₈ 20 mg	0.168	"	-0.007
a) $W_{ZrO_2}/W_{SrCO_3} = 0$			

100 mg および酸化トリウム 40 mg をあわせとり、同様に融解処理して融塊となし、22.50° (2θ) において実測される正味のピーク強度 ($I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta} + I_{ThL\beta}$) から $I_{ThL\alpha}$ の 0.446 倍をさし引いた値を真の ($I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta}$) とみなし、これと $I_{SrK\alpha}$ との比を検量線から期待される値と比較した。この結果は 3.2 の結果と対比する意味から表2の中に記した。

これらの結果からみると、トリウムが共存する場合でも、上記の方法による補正を施せば、他元素の共存のいかにかわらず、トリウムの影響を打ち消すことができるものと思われる。

3.4 模擬試料および実試料の分析

上述の検討結果は検量線(図2)の両端におけるものであるか

ら、この検量線は描かれた全濃度域にわたって適用可能であると考えられる。そこで表5の No. 1, 2 および 3 に示した組成（それぞれ苗木石、菊花石およびモナズ石に近い）をもつ模擬試料について分析を試みた。

すなわち、試料 100~500 mg を 3・1 に記した条件のもとで融解し、得られた融塊について X 線強度を測定し、 22.50° , 25.16° および 27.16° (2θ) の強度からそれぞれのバックグラウンドをさし引いて、($I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta} + I_{ThL\beta}$), $I_{SrK\alpha}$ および $I_{ThL\alpha}$ を求め、さらに ($I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta} + I_{ThL\beta}$) から $I_{ThL\alpha}$ の 0.446 倍をさし引いて ($I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta}$) を算出し、($I_{ZrK\alpha} + I_{SrK\beta}$)/ $I_{SrK\alpha}$ から検量線を用いて W_{ZrO_2}/W_{SrCO_3} を推定し、これを W_{sample}/W_{SrCO_3} で除して試料中のジルコニウム含量（酸化ジルコニウムとして）を算出した。結果は表6に示すとおりで、ほぼ満足すべきものであった。

ついで、実際の試料としてジルコンおよびモナズ石を上記の方

表5 模擬試料の組成

No. 1		No. 2		No. 3	
SiO ₂	29.0%	Al ₂ O ₃	0.5%	Na ₂ HPO ₄	35.3%
Fe ₂ O ₃	1.7%	SiO ₂	9.5%	ZrO ₂	11.8%
ZrO ₂	50.0%	CaCO ₃	1.2%	[Ce] ₂ O ₃	35.3%
Nb ₂ O ₅	2.3%	Na ₂ HPO ₄	36.1%	ThO ₂	17.6%
[Ce] ₂ O ₃	4.1%	Fe ₂ O ₃	0.5%	計	100.0%
[Y] ₂ O ₃	4.0%	ZrO ₂	15.8%		
Ta ₂ O ₅	2.4%	Nb ₂ O ₅	0.5%		
ThO ₂	3.5%	[Ce] ₂ O ₃	15.9%		
U ₃ O ₈	3.0%	[Y] ₂ O ₃	15.8%		
計	100.0%	Ta ₂ O ₅	0.5%		
		U ₃ O ₈	3.7%		
		計	100.0%		

表6 模擬試料中のジルコニウムの定量

	$\frac{W_{\text{sample}}}{W_{\text{SrCO}_3}}$	X-Ray ZrO ₂ (%)	調整 ZrO ₂ (%)	
No. 1	0.996	49.9	av. 50.4	50.0
	0.996	51.3		
	0.998	51.7		
	1.906	50.2		
	1.932	49.9		
	1.914	49.5		
No. 2	2.513	15.9	av. 15.9	15.8
	3.120	16.0		
	3.810	15.9		
No. 3	1.695	11.4	av. 11.3	11.8
	3.364	11.1		
	5.068	11.3		

表7 実試料中のジルコニウムの定量

	$\frac{W_{sample}}{W_{SrCO_3}}$	X-Ray ZrO ₂ (%)	Chem. ZrO ₂ (%)	
ジルコン	0.497	68.0	av. 67.5	66.61
	1.001	67.5		
	1.503	66.9		
モナズ石	1.984	8.8	av. 9.3	9.31
	2.487	9.6		
	3.000	9.5		

法によって分析した。それぞれについて3回の実験値はよく一致し、重量分析（ただし 0~2% の酸化ハフニウムを含む）の値にも近かった。結果を表7に示す。

4 考 察

ジルコニウムに対する内部標準としては、吸収端の点だけから考えると、ストロンチウムのほかにイットリウム、トリウムおよびウランをあげることができるが、これら3元素は分析対象である鉱物中に含まれている場合があるので適当とはいえない。これに対して、ストロンチウムは、含ジルコニウム鉱物中にほとんど含まれておらず、また $ZrK\alpha$ に対する $SrK\beta$ の重なりも本報の方法によればならん障害にならないことが認められたので、内部標準としてきわめて好都合なものである。

希土類、鉄、マンガン等の多量を添加すると融解中高温で不透明な懸濁状態になるが、表 1, 2, 4 および 6 に示した実験結果からみて、特に悪影響は生じていない。実際の試料の融解においても、これらの元素を含む場合には同様な状態になるはずであるが、この場合でも試料のもとの状態は完全に破壊され、少なくともストロンチウムおよびジルコニウムはガラス状に融けて、模擬試料におけると同様の状態になるものと考えられる。したがって、実試料の分析値は十分真の値に近いものであろう。

なお、重元素の著量の共存下では X 線の強度が減少するが、障害は生じない。これは、内部標準法をとったため、マトリックス変動が電源変動、形状変動などとともに相殺されるからであろう。

（昭和 40 年 11 月、第 3 回 X 線工業分析討論会で発表）

終りにのぞみ、本研究に御援助をいただいた新日本金属化学株式会社西村新一博士に深く感謝する。