

テクニカルレター

イオンクロマトグラフ分離/中性子放射化分析法と等速電気泳動分離/
粒子励起 X 線分析法による希土類元素試料 (ジジム) の分析

竹味 弘勝^{®*}, 四俵 北斗^{**}, 伊藤 一明^{***}, 橋本 義夫^{**},
西山 文隆^{**}, 廣川 健^{**}

Analysis of a rare-earth sample, Didym by ion chromatography/neutron activation
analysis and isotachopheresis/particle induced X-ray emission method

Hirokatsu TAKEMI^{*}, Hokuto SHIDAWARA^{**}, Kazuaki ITO^{***},
Yoshio HASHIMOTO, Fumitaka NISHIYAMA and Takeshi HIROKAWA^{**}

^{*}Department of Clinical Radiology, Faculty of Health Sciences, Hiroshima International University, 555-36, Gakuendai, Kurose-cho, Hiroshima 724-0695

^{**}Department of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527

^{***}Department of Chemistry and Environmental Technology, School of Engineering, Kinki University, 1, Umenobe, Takaya, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-2116

(Received 4 March 2002, Accepted 10 September 2002)

In the history of the discovery of rare-earth elements, two elements, Pr and Nd were isolated by Brauner (1882) from a rare-earth sample (Didym) which was considered to be mono-element and their atomic numbers were also determined. In this study, the oxide sample employed in the separation processes was analyzed using two coupled analytical methods, ion chromatography/neutron activation analysis (IC/NAA) and isotachopheresis/particle induced X-ray emission method (ITP/PIXE). Four rare-earth elements were only determined by NAA of 40 µg of Didym. Whereas for IC/NAA with pre-separation process, 13 rare-earth elements containing 0.004 mass% Yb were determined when 100 µg of Didym was analyzed. For ITP/PIXE, 12 rare-earth elements were determined. The results obtained by the coupled analytical methods agreed with each other. Although the content of Ce in the sample (Didym) obtained from Cerite was very small, that of La was large, suggesting that chemical treatments to remove La had not been achieved.

Keywords : rare-earth sample (Didym); Cerite; coupled analytical methods; IC/NAA, ITP/PIXE.

1 緒 言

本研究の試料として用いたジジム (Didym) は、希土類元素の発見史において重要な意味を持つ歴史的な試料であ

る¹⁾²⁾。1841年にLaから分離され、当時は一つの元素であると思われていた。その後1885年にWelsbachがPrとNdの混合物であることを発見したと言われているが、それ以前1882年にBraunerがセル石 (Cerite)²⁾からジジムを分離し、吸収スペクトルの測定等から2成分を含むことを報告している。また分離にも成功し、PrとNdの原子量について現在使用されている値に近い値を報告している^{3)~5)}。本研究で使用したジジムはBraunerがBunsenの方法により分離した当時の試料 (酸化物) であり、Brauner

^{*} 広島国際大学保健医療学部診療放射線学科: 724-0695 広島県賀茂郡黒瀬町学園台 555-36

^{**} 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻応用化学: 739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1

^{***} 近畿大学工学部化学環境工学科: 739-2116 広島県東広島市高屋うめの辺 1 番

が研究室を構えたカレル大学（プラハ）に保存されていたものである。そのサンプルの測定は、その当時の希土類元素の分離技術、元素発見、原子量測定的一端がうかがえるものと考え、また分離過程のどの段階の試料であるかを判定するため成分分析を行った。

本試料のように組成比の大きく異なる試料を分析する際には、マトリックス効果、分光干渉などによる妨害により定量精度、検出限界に問題を生じる。このような問題を解決するため、イオンクロマトグラフ分離/ポストカラム発色分析法⁶⁾、等速電気泳動分離/粒子励起 X 線分析法 (ITP/PIXE)⁷⁾⁸⁾、高速液体クロマトグラフ分離/電熱気化/誘導結合プラズマ質量分析法 (LC/ETV/ICP-MS)⁹⁾、イオンクロマトグラフ分離/中性子放射化分析法 (IC/NAA)¹⁰⁾¹¹⁾ 等の結合分析法や、適当な前処理を経て NAA, ICP-MS, 同位体希釈表面電離質量分析法が用いられ、成果が上がっている。

本研究では、分離方法、検出方法とも異なっている二つの結合分析法、IC/NAA, ITP/PIXE を用いてジジムの希土類組成を調べたところ、良好な結果が得られるとともに、セル石由来^{3)~5)}であるジジムに関して興味ある結果が得られたので報告する。

2 実 験

2・1 イオンクロマトグラフ分離/中性子放射化分析

2・1・1 放射能イオンクロマトグラフィー装置と分離条件 放射能イオンクロマトグラフィー (RIC) のシステムは送液ポンプ CCPM (東ソー)、50 μ l サンプルループを持つカラムオープン CO-8000 (東ソー)、3 \times 3" NaI(Tl) シンチレーション検出器 (NAIG)、電気伝導度検出器 CM-8 (東ソー) から成っている。分離カラムとして IC-Cation-SW (東ソー、50 mm \times 4.6 mm i.d., 粒径 5 μ m, 交換容量 0.45 meq./g) を用いた。溶離液として希土類元素の錯形成剤である α -ヒドロキシイソ酪酸 (HIBA) を 2 種類の濃度 (A, 30 mM; B, 150 mM) で用いた。溶離液の pH はアンモニア水で 4.0 に調整した。pH 測定には堀場の F-7AD 型 pH メーターを用いた。各元素の分離のため上記システムと 2 種類の溶離液による混合高圧グラジエントを行った。濃度グラジエントは、HIBA 濃度 30 mM を 10 分間、30~76 mM の勾配溶離を 20 分間、76~83 mM の勾配溶離を 1 分間、83 mM を 4 分間、83~150 mM の勾配溶離を 5 分間であった。流量は 1 ml/min, カラムオープンは 35°C に設定した。HIBA は東京化成製である。ポストカラム発色法に用いた試薬、30% 濃アンモニア水、無水酢酸は片山化学工業の特級試薬、4-(2-ピリジルアゾ) レソルシノール (PAR) は東京化成製である。RIC では電気伝導度検出器でグラジエントの様子を確認した。また、放射能検出器で観測したピークに相当するフラクションを

Table 1 Data of rare-earth elements

Elements	Nuclides	Half-life/h	Mesurement energy/keV	Sample amount/ μ g
La	140	40.3	1596.5	0.5
Ce	143	33.1	293.3	50
Pr	142	19.1	1575.6	1
Nd	149	1.7	211.3	5
Sm	153	46.5	103.2	1
Eu	152 m	9.31	841.7	0.001
Gd	159	18.6	363.6	5
Tb	160	1735.2	879.4	5
Dy	165	2.33	361.7	0.01
Ho	166	26.8	1379.4	0.5
Er	171	7.52	308.2	0.5
Tm	170	3086	84.3	5
Yb	175	100.4	113.8	0.5
Lu	177	161.5	208.3	0.2
Y	90 m	3.19	479.5	50

採取するため、フラクションコレクターを設置した。

2・1・2 中性子照射及びガンマ線スペクトル測定 本研究の照射は京都大学原子炉実験所 (KUR) の圧気輸送管 (Pn-2) にて行った。照射において、ジジム酸化物は 0.5 M 塩酸で溶解した後、乾固したものを用いた。熱中性子束密度は 2.8×10^{13} n/cm²s であった。また、照射終了後の試料は純水で溶解し、 γ 線測定を行った。 γ 線測定には HPGe 検出器 (Cammerra) を使用した。そのスペクトル解析は解析プログラム GAMMA (セイコー EG&G) で行った。

2・1・3 標準溶液及び試料測定 照射した試料は純水で溶解した後、RIC で分離し、各ピークごとにフラクションコレクターで分取した。そして、各ピークごとのフラクションは、オフラインで Table 1 に示す条件で γ 線測定した。NAA, RIC, IC/NAA では、各元素の放射能強度はかなり大きな違いが見られるが、その化学形には依存しない。各元素の放射能強度を考慮し、Table 1 に示す標準試料を調製した。最も絶対量の大きなものは Ce, Y で 50 μ g, 小さなものは Eu で 0.001 μ g とした。標準試料の調製には関東化学製原子吸光分析用 1 mg/ml 標準液を使用した。

2・2 等速電気泳動分離/粒子励起 X 線分析

等速電気泳動分離分取装置の分離分取ユニットは、自作したものを用いた⁸⁾。分離カラムは前分離キャピラリー (40 cm \times 1 mm 内径) と主キャピラリー (16 cm \times 0.5 mm 内径) から成る。電解液条件は、リーディング電解液は 20 mM アンモニア溶液で、7.5 mM HIBA, 2 mM マロン酸を含む。電解液の pH は 2-エチル酪酸を加えて 4.8 に調整した。ターミナル電解液は 20 mM 塩酸カルニチンである。なお、両電解液とも電気浸透流抑制のため、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を 0.1% 添加した。ジジム (2 mg/ml) の分取は試料量を変えて 2 度行った。1 回目は全

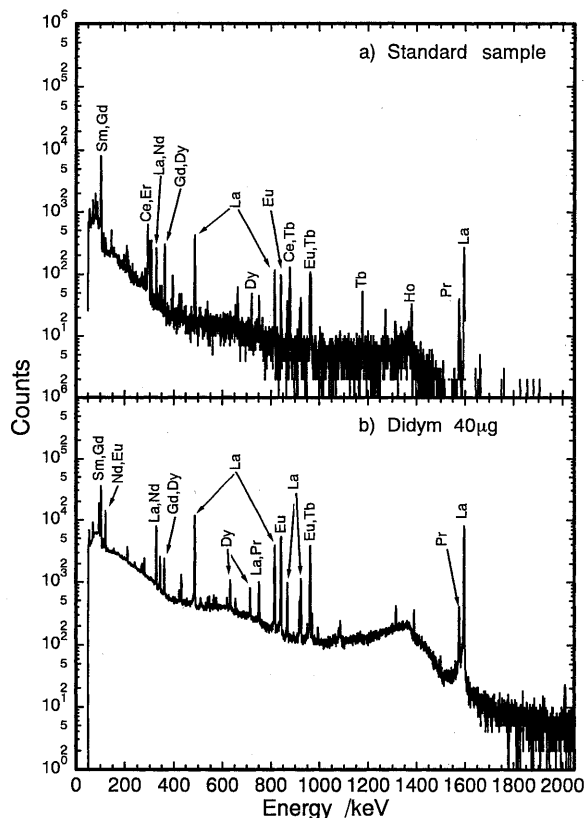


Fig. 1 Gamma-ray spectrum of (a) standard solution of rare-earth elements (0.2 times, Table 1) and (b) Didym 40 µg
Measurements were carried out at a) 343 min and b) 254 min after the end of irradiation

希土類成分を回収するため注入量を 40 µl とした。2 回目は Sm 以降の中希土類, 重希土類の測定のため 120 µl とした。

分離・前濃縮された希土類成分のゾーンは, リーディング電解液のカウンターフローによりニュクリポアフィルター上に分取し, PIXE 分析の試料とした⁷⁾⁸⁾。1 滴の体積は約 5 µl であった。PIXE 測定には, 広島大学工学部 Van de graff 型加速器 (日新ハイボルテージ, AN-2500) を用いた。H⁺ ビームエネルギーは 2 MeV, ビーム電流 50 nA, ビーム半径 6 mm であった。検出器には高純度 Ge 検出器 (オルテック, GLP-10180) を用いた。1 サンプルの測定時間は 200 秒程度である。定量は標準物質の X 線カウントとの比較により行った。波形分離には, X 線相対エネルギーデータベースを利用する著者らの解析ソフトウェア PIXS を使用した¹²⁾。

なお, 分析用には別途, 高周波非接触電導度検出器 (HFCCD) を備えた等速電気泳動装置を使用した。分離ユニットは LABECO の ZKI-001 型で, 分離カラムは前分離キャピラリー (20 cm × 0.5 mm 内径) と主キャピラリー (20 cm × 0.25 mm 内径) から成る。ゾーン検出時の泳動電

Table 2 Analytical results for Didym sample (wt%)

	NAA	IC/NAA	ITP/PIXE ^{a)}	
			40 µl	120 µl
La	8.20	10.1 (±0.1)	10.1	
Ce	*	0.26 (±0.01)	0.16	
Pr	5.40	4.83 (±0.03)	4.47	
Nd	*	17.6 (±1.2)	19.2	
Sm	*	2.26 (±0.08)	2.38	2.37
Eu	0.04	0.049 (±0.001)	0.08	0.055
Gd	*	1.19 (±0.05)	1.02	1.11
Tb	*	0.086 (±0.002)	0.11	0.082
Dy	0.23	0.21 (±0.01)	0.21	0.21
Ho	*	0.021 (±0.001)	*	*
Er	*	0.028 (±0.001)	*	0.032
Tm	*	*	*	*
Yb	*	0.004 (±0.001)	*	0.009
Lu	*	0.005 (±0.001)	*	*
Y	*	*	0.62	0.64

a) Analytical errors by ITP/PIXE were depended on the concentration of each REE: <1% for more than 10 wt% REEs, 5~10% for >1 wt% PEEs, 10~20% for 0.1~1 wt% REEs, and 30~40% for <0.1 wt% REEs.

流は 40 µA で, 等速電気泳動装置 (島津 IP-2A) の高電圧電源から供給した。測定は 25°C で行った。

3 結果と考察

3.1 ジジムの中性子放射化分析

Fig. 1, a) b) にそれぞれ希土類元素 15 種標準試料 (Table 1 の 0.2 倍), ジジム 40 µg の γ 線スペクトルを示す。スペクトル解析を行い得られた結果を Table 2 に示す。NAA の場合, 希土類元素間の感度の違いはかなり大きく, 存在率よりも感度が検出・定量精度に大きな影響を及ぼす。Eu, Dy は感度の良い核種であり, 微量成分であるにもかかわらず定量可能であった。また, スペクトル干渉を受けにくい高エネルギーにピークを持つ La, Pr が検出された。これに対して, 最も存在率の大きい Nd や Sm, Gd, Tb は S/N が小さいことや, スペクトル干渉のため良好な定量精度を得ることができなかった。これらの元素やバックグラウンドに隠れている元素を精度良く分析するために, 元素の相互分離をする必要がある。そこで IC/NAA を行った。

3.2 ジジムのイオンクロマトグラフ分離/中性子放射化分析

Fig. 2, a) に RIC 用標準試料を 1 時間照射後, 500 µl の純水に溶かし, 50 µl 注入 (絶対注入量, Table 1) したクロマトグラムを示す。また, 希土類元素の分離はポストカラム反応 (520 nm の吸光度) より確認した。ポストカラム発色試薬は, 0.2 mM PAR, 3 M アンモニア, 1 M 酢酸を含む溶液であり, pH は 10.5 であった。可視検出では,

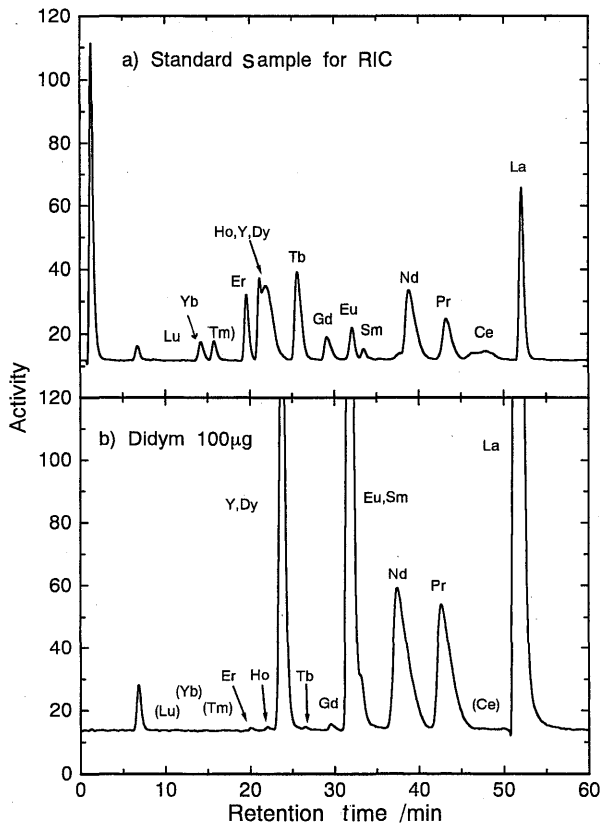


Fig. 2 Ion chromatograms of radioactive standard solution and Didym 100 µg after irradiation of neutron

発色試薬である PAR と希土類元素の錯安定度の違いが感度の違いとなる。しかし、錯安定度は化学形に依存するため大きな違いはなく、可視検出用のものとして希土類 15 種 (Y, ランタノイド) 等量のものを用いた。Y と Dy を除く希土類元素が 60 分以内で分離された。RIC 用標準試料では Tm は感度が低すぎるため、ピークを確認することができなかった。また、Y, Dy, Ho は分離されなかったので一つのフラクションに 3 元素を採取した。

Fig. 2, b) は 1 時間照射したジジム 100 µg のクロマトグラムである。ジジム中では Ce, Tm, Yb, Lu 以外のピークを確認することができた。Y, Dy, Ho, Sm 及び Eu は標準試料のときと同様に一つのフラクションとして採取した。Tm は Er と Yb の間の部分を、またジジム中の Ce, Yb, Lu は標準試料のピーク位置に対応する辺りでフラクションを採った。このようにして標準試料では 13 個、ジジムでは 12 個のフラクションについて γ 線測定を行った。

分析結果を Table 2 に示す。RIC 分離を用いることにより、Tm と Y を除く希土類元素 13 種を精度良く分析することができた。Yb, Lu はそれぞれ 0.004 重量%, 0.005 重量% であった。イオンクロマトグラフ分離/ポストカラム発色法において Nd の影響で定量精度の悪かった La, Ce,

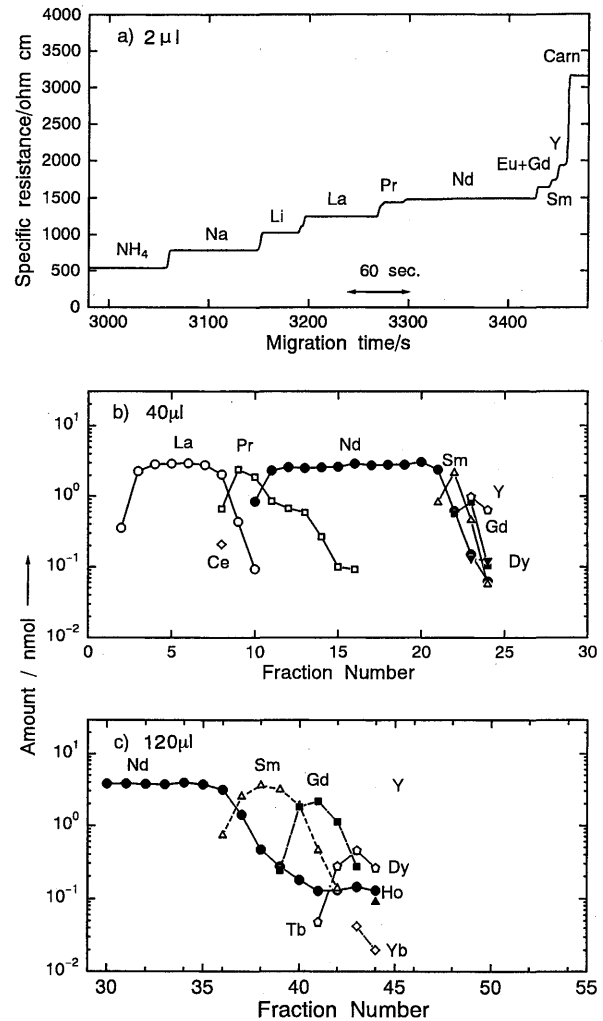


Fig. 3 ITP/PIXE analysis of Didym

a) observed isotachopherogram of the ore sample (concentration 2 mg/ml, 2 µl); b) PIXE analysis of the ITP fractions (sample volume, 40 µl); c) PIXE analysis of the ITP fractions (sample volume, 120 µl)

Pr についても問題なく分析された。Y については IC 分離で Dy と分離できず、また放射能強度の差が非常に大きく Y の γ 線ピークが Dy に隠れてしまった。更に半減期も似ているため検出されなかった。一方、Dy については十分検出できた。

このように IC/NAA では、試料内元素の存在率が非常に異なる本試料において、高感度にまた精度良く分析されている。これは NAA の高感度、スペクトル干渉を防ぐ IC による分離を結合したところによるものである。

3.3 ジジムの等速電気泳動分離/粒子励起 X 線分析

Fig. 3, a) は電導度検出器型装置で得られたジジムのイソタコフェログラムである。Fig. 3, a) 中の希土類元素は内標準の Li^+ から検出されゾーンの R_E 値からそれぞれの希土類イオンと定性され、用いた電解液系で希土類元素の

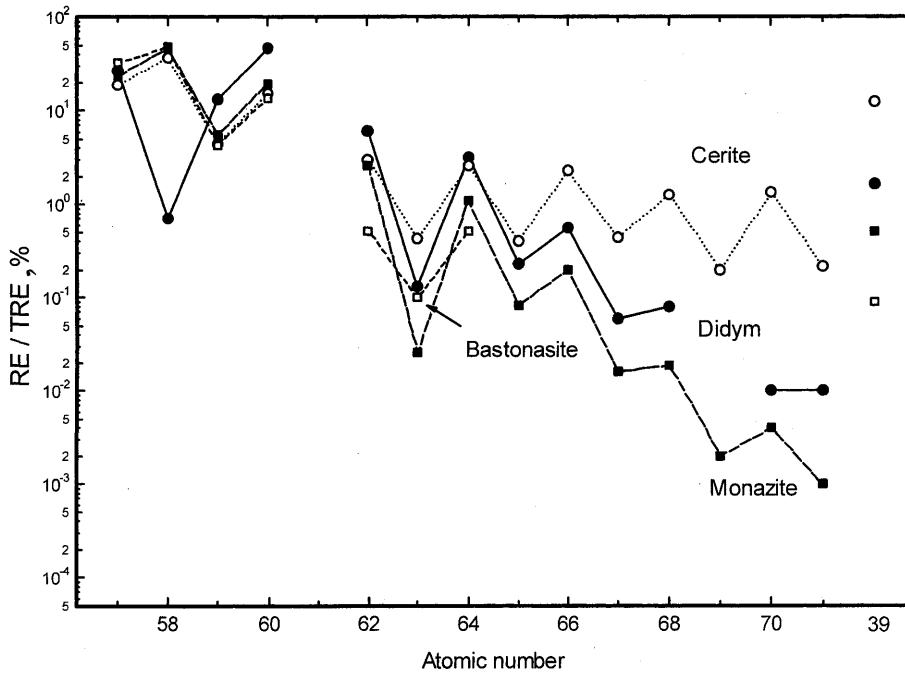


Fig. 4 Abundances of rare-earth elements in Didym, Cerite, Bastonasite and Monazite

良好な分離が確認された。分取用泳動装置でこの試料を分離分取し PIXE 法で分析を行った。Fig. 3, b), c) は PIXE による分析結果を示している。Fig. 3, b) は注入量が 40 μl のとき, Fig. 3, c) は注入量が 120 μl のときの分析結果を示している。開発した電解液により主成分の希土類イオンが分離されていることが分かる。

Table 2 にジジムの ITP/PIXE の分析結果及び他の分析法による結果を示す。ITP/PIXE の結果は注入量が 40 μl , 120 μl の二つに分けて結果を示した。数字は注入量に対する希土類元素の重量% を示す。ITP 法による前分離をした後 PIXE 分析を行うと, 0.01 重量% までの微量成分の定量が可能であることが分かる。得られた結果は IC/NAA の結果と良い一致を示した。

3.4 ジジムの由来についての考察

最後に本実験で得られたジジム中の全希土類元素に対する各元素の存在比率を, セル石¹³⁾及び類似した組成を持つバストネサイト, モナザイトの結果とともに Fig. 4 に示す。ジジムの分析結果より Ce はほとんど含まれていなかったが, これは原論文⁵⁾の記述 (3 kg のセル石から粗酸化物 1380 g を取り出し, Ce を分離して 58 g のジジム酸化物を得た) と矛盾しないことが分かった。Ce は四価水酸化物として沈殿させやすいため¹⁴⁾, 前処理によりうまく除去されているが, La がかなり残っていた。Brauner はこの試料を基に調製した塩化物溶液にアンモニアを添加し, 希土類をシュウ酸塩や硫酸塩として分画している。添加量を調整しては分画実験を繰り返し, 1~2 g の酸化物を精

ひょうし, 硫酸塩に変換し, その質量変化から原子量を求めている。最終的に Pr と Nd を単離し, 原子量をそれぞれ 141 (140.6), 145.4 と結論している。この値は現在使用されている値 (140.9, 144.2) に近いだけでなく, Pr, Nd の発見者として定着している Welsbach の論文 (1885) に記載されている Pr, Nd の原子量 (140.8, 143.6) に比肩できる高精度な値であることは興味深い。ITP/PIXE で分析した結果から計算すると本試料の平均原子量は 142.4 となった。

Brauner は, 精密分離前の試料中に次のような成分を確認している。分画の一部がオレンジ色の酸化物を与えることから Tb の存在を, 吸収スペクトルからジジム, Sm, Er, Ho, 火花放電スペクトルから Y の存在が推定されている。これらの中には, Ce, La は含まれていない。Ce (1803 年に発見) や La (1839 年に発見) は早くから単離法が確立していたことから推定すると, 今回分析した試料は, ジジム発見の過程において La を分離する前の試料であると推察された。Brauner は「希土類を周期表の中の一つの独立したグループとしておくという考え方を Mendeleev に提案した研究者」として名を残している²⁾。

本研究の一部は「京都大学原子炉実験所共同利用研究」で行った。また, 本研究に用いられた試料ジジムは B. Strauch 教授 (チェコ共和国カレル大学理学部) より提供された。文献 3)~5) の入手には O. Semenova 博士 (オーストリア共和国ウィーン大学) にお手数を掛けた。記して感謝申し上げます。

文 献

- 1) 近角聡信, 木越邦彦, 田沼静一: “最新元素知識”,

- p. 122 (1976), (東京書籍).
- 2) 日本分析化学会編: “分析化学大系, 周期表と分析化学”, p. 294 (1975), (丸善).
 - 3) B. Brauner: *Anzeiger der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe*, **18**, 207 (1881).
 - 4) B. Brauner: *Anzeiger der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe*, **19**, 131 (1882).
 - 5) B. Brauner: *Anzeiger der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Classe*, **19**, 184 (1882).
 - 6) 例えば, 清水恒夫, 黒田六郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 1 (1995).
 - 7) T. Hirokawa, W. Xia, F. Nishiyama, H. Takemi, K. Ito, E. Shoto: *Anal. Sci.*, **11**, 801 (1995).
 - 8) T. Hirokawa, J. Hu, K. Umeda, G. Kimura, H. Ikeda, F. Nishiyama, Y. Kiso: *J. Chromatogr.*, **513**, 297 (1990).
 - 9) 呉 海洲, 渡辺訓行, 塚原涼一, 伊藤隆雄, 合志陽一, 尾張真則: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 91 (2000).
 - 10) T. Tamai, S. Nishikawa, Y. Tanaka, T. Nakamura, H. Takemi: *Annu. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.*, **17**, 150 (1984).
 - 11) T. Tamai, S. Nishikawa, Y. Tanaka, T. Nakamura, H. Takemi: *Annu. Rep. Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.*, **19**, 124 (1986).
 - 12) T. Hirokawa, F. Nishiyama, Y. Kiso: *Nucl. Instrum. Methods*, **B31**, 525 (1988).
 - 13) H. Forster: *The Canadian Mineralogist*, **38**, 67, (2000).
 - 14) G. シャルロー著, 曾根興三, 田中元治訳: “定性分析化学 II”, p. 317 (1974), (化学同人).

要 旨

希土類元素の発見史において, 当時単元素と考えられていたジジム (Didym) は Brauner により現在の Pr, Nd に分離され原子量が測定されている (1882 年). 本研究では, 実際分離過程で使用された酸化物試料中の希土類元素の組成を二つの結合分析法を用いて分析した. 中性子放射化分析法 (NAA) では, 40 μg の試料で四つの元素が測定されたのに対して, イオンクロマトグラフ分離 (IC) を組み合わせた IC/NAA を用いた分析では, 100 μg のジジムを分析したとき, 0.004 重量% の Yb など 13 種の希土類元素を定量することが可能であった. 一方, 等速電気泳動分離/粒子励起 X 線分析法 (ITP/PIXE) では 12 種の希土類元素が定量できた. 二つの結合分析法による測定結果はよく一致しており, セル石 (Cerite) から分離されたジジムには, Ce はほとんどなかったが La が多量に含まれており, 今回分析した試料は La を分離する前の試料と推察された.