

昭和 45 年 3 月

原 著

## 蛍光 X 線, 分光分析法による温泉 水中の希土類元素の定量\*

九州大学温泉治療学研究所 小 田 敏 之

(昭和 44 年 11 月 30 日受理)

### Fluorescent X-ray and Emission Spectrochemical Analysis of Rare Earth Elements in Hot Spring Waters

Toshiyuki ODA

The Institute of Balneotherapeutics, Kyushu University

Determination of some rare earth elements in hot spring waters by fluorescent X-ray and emission spectrochemical analysis were studied.

Rare earth elements except Sc and Lu were coprecipitated with calcium oxalate from a slightly acid solution (pH 4.0).

The above mentioned method was applied to the detection of rare earth elements in acid hot spring waters and seven rare earth elements (yttrium, lanthanum, neodymium, samarium, gadolinium, dysprosium, ytterbium) were determined in Tatsumakijigoku and Umijigoku hot spring waters.

#### 1. 緒 言

希土類元素 17 種は互に化学的性質が相似しており相互の分離が困難なこともあってか鉱泉, 温泉中の含有量に関する報告は少ない. Goldschmidt<sup>(1)</sup> による海水, 池田<sup>(2)</sup>らによる那須, および草津温泉水, 小沼<sup>(3)</sup>による三朝温泉水の研究など 2, 3 を数えるに過ぎない.

著者は希土類元素の分析に対して高感度を有する蛍光 X 線, 分光分析法を用いて, 別府の竜巻地獄温泉, 海地獄温泉水中の希土類元素の定量を試み, イットリウム, ランタン, ネオジウム, サマリウム, ガドリニウム, ジスプロシウム, イッテルビウムの 7 元素を分光分析法で検出し, ランタン, ネオジウム, イッテルビウムを除く, 4 元素を蛍光 X 線分析法で定量したので報告する.

\* この報文を“温泉中の希土類元素の分析化学的, 地球化学的研究 (第 1 報)”とする

## 2. 試薬および装置

### 2.1 希土類元素標準液

ランタン、セリウム、ネオジム、イッテルビウム、イットリウムの硝酸塩、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウムの金属、プラセオジムの酸化物を硝酸に溶し、0.1~0.5 mg/l の溶液を作り標準液とした。全元素とも和光純薬工業 KK の純度 99.9% 表示のものを使用した。

### 2.2 試薬

塩酸、硝酸、アンモニア水、シュウ酸、炭酸カルシウム、塩化アンモニウム、などは和光純薬工業 KK 製の特級試薬を用いた。

### 2.3 装置

蛍光 X 線装置：理学電機 KK 製 Geigerflex

分光写真器：島津製作所製 QF 60 形水晶分光器

## 3. 実験

### 3.1 希土類元素の分離法

温泉水の採水量は希土類元素の推定含有量と蛍光 X 線分析法の感度を考慮し、200 l とした。この温泉水を塩酸酸性のもとに蒸発乾固させる。蒸発残留物はメノウ鉢にて、100 メッシュ程度に砕き約 5 g づつ分取する。

常法によりケイ酸を除き、ケイ酸を 5% 塩酸で洗浄する。ろ液に 2% 塩化アンモニウム 20 ml を加え、加温してから 10% アンモニア水で水酸化鉄、水酸化アルミニウムを沈殿させる。この操作を再度くり返した後ろ別する。沈殿を 10% 硝酸に溶し全量を 200 ml まで濃縮する。担体としてカルシウム（炭酸カルシウム 137 mg）と溶存する鉄の量に応じてシュウ酸を 3~10 g 含んだ水溶液を加え、加温しながら 10% アンモニア水にて、pH 4.0 に調節し、加温を続け沈殿を熟成させる。約 10 時間放置し、生じた白沈をろ別する。沈殿を再度 10% 硝酸に溶解し、同じくシュウ酸 1 g を含む熱水溶液を加え、10% アンモニア水で pH 4.0 に調節し完全に鉄を除く。担体であるカルシウムがシュウ酸カルシウムとして完全に沈殿することを重量法で確認した。シュウ酸カルシウム共沈法での希土類元素の共沈率については重松<sup>(4)</sup><sup>(5)</sup><sup>(6)</sup>らの研究がある。著者は温泉水よりシュウ酸塩としてカルシウムと共沈させるまでの一連の操作を通じての回収率の測定を蛍光 X 線分析法で行なった。その結果、スカンジウム、ルテチウムを除く、希土類元素（61 番元素を除く）は蛍光 X 線分析の精度内で 100% に近い共沈率をえた。スカンジウム、ルテチウムの 2 元素はシュウ酸塩としての沈殿が完全でないものと考えられるので本研究の対象から外した。又炭酸カルシウムのブランク値は分光分析で認められない程度のものであった。

生じた白沈はろ別して 80~90°C で乾燥すると、1 結晶水を有するシュウ酸カルシウム 200 mg が得られた。

pH の調節は“TOYO” Test paper BPB とガラス電極 pH 計を使用して行なった。

### 3.2 蛍光 X 線分析用試料

微量な粉末試料中の極微量元素の検出に際して留意すべき点は多々考えられる。その中で試料の組成状態に関してはマトリックス妨害<sup>(7)</sup>がある。定性分析のみを目的とする場合には微量成分を沈殿生成，イオン交換などの方法で他の多量に存在する成分より分離濃縮し，マイラー箔のごとき薄い膜上に X 線照射面積内で出来るだけ広げ，目的元素よりの蛍光 X 線を最高感度で検出すればよい。しかし定量をも目的とする場合は薄い膜上に微量の粉末を均一な表面密度でマウントする必要がある，この操作は至難である。従って，本研究では検出感度を多少犠牲にして，表面密度を均一になすのに必要な最少量 400 mg まで試料量を増し，定量精度の向上をはかった。

試料量 400 mg の粉末を直径 3.5 cm の X 線照射面積を持つ試料台に均一にマウントして測定を行なった。

試料 400 mg を調製する方法としてカルシウムのシュウ酸塩が総量 400 mg になるよう担体のカルシウムを加える方法と，カルシウムは X 線に対する質量吸収係数が大きいことから，担体としての必要最少量に留め不足分は軽元素化合物の粉末により増量する方法がある。前者をベース (1)，後者をベース (2) として各々の希土類元素について感度を比較したのが表 1 である。

表 1 ベース物質の違いによる蛍光 X 線強度の差異

元素	原子量	ベース (1) (cpm)	ベース (2) (cpm)
Nd	144.24	72	218
Gd	157.52	619	1940
Tb	158.92	502	1560
Ho	164.93	737	2228
Lu	174.97	708	2061

ベース (1)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdots 400 \text{ mg}$

ベース (2)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} 200 \text{ mg} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} 200 \text{ mg}$

軽元素化合物としてシュウ酸アンモニウムを用いた場合の蛍光 X 線強度は全量シュウ酸カルシウムとしたときの値の 3 倍の値を示したので本研究ではベース (2) を使用した。

試料調製に際しては機械的混合と化学的調製の間には差がない<sup>(8)</sup>とされているので前者を採用した。

### 3.3 分光分析用試料

分光分析の試料は消耗するので，蛍光 X 線で定量分析を終えた試料を約 800°C に熱して酸化物となし，その 50 mg を分光用試料とした。

3.4 結果と考察

蛍光 X 線分析では X 線管電圧 45 KVP, X 線管電流 30 mA と装置の最大定格に近い条件を用いた。定量は検量線方式を採用した。希土類元素が数種共存すると蛍光 X 線の強度に相互干渉が起こるとされており、元素別の検量線は使用しえない。従って検量線作成には、検出を予想しうる 5 元素を推定含有量混入した試料をいくつか作成して行った。

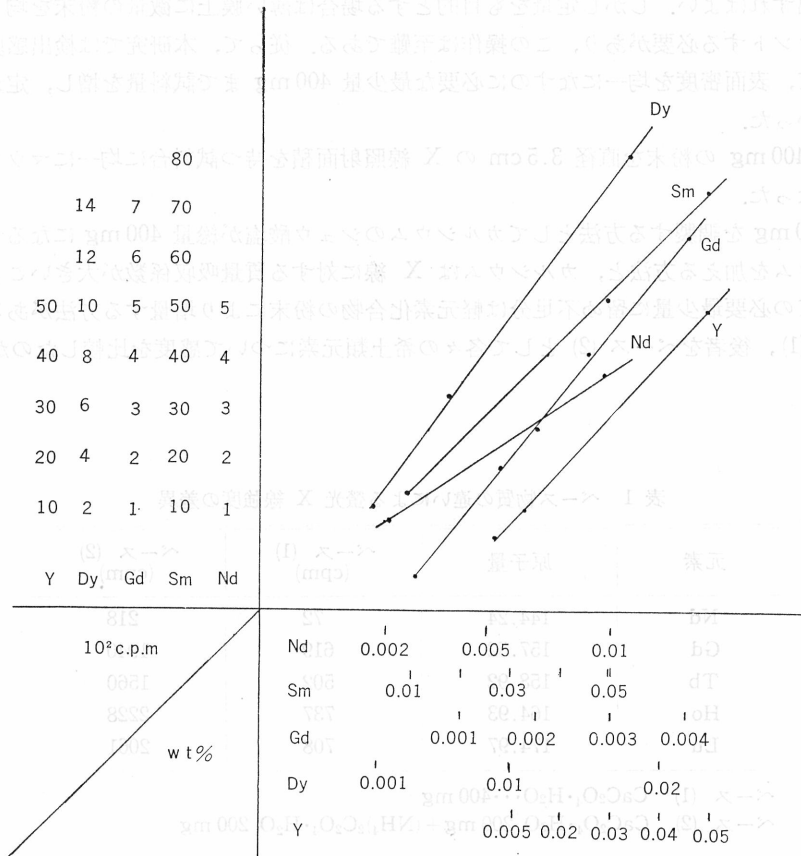


図 1. 定量に用いた希土類元素の検量線。

検量線はイットリウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウムの 5 元素共に、この濃度範囲では顕著な相互干渉、マトリックス効果もなく直線性を示している。

表 2 に別府の代表的酸性泉である海地獄、竜巻地獄両温泉水の試料につき、この検量線を用いて定量した値を示す。

イットリウムは K 線を使用しうるので、強い蛍光 X 線がえられるが、ランタニド諸元素は L 線しか使用しえず、又、鉄、マンガン、タングステンなどの妨害元素の X 線を除くた

表 2 別府温泉水中の希土類元素含有量 (蛍光 X 線分析)

温泉名	pH	Tem (°C)	Y (μg/l)	Sm (μg/l)	Gd (μg/l)	Dy (μg/l)
海地獄温泉	2.2	78.0	1.6	0.1	0.2	0.2
竜巻地獄温泉	2.6	98.2	2.2	0.2	0.6	0.7

め、波高分析器のチャンネル幅を小さくしたので蛍光 X 線強度は小さいものとなる。

定量しえた 5 元素の外にネオジムの蛍光 X 線を認めえたが、定量しうる強度はえられなかった。

分光分析の測定条件は弧光電流 5 A, 露出時間 30 秒, 乾板は Kodak の Spectrum Analysis Plate No. 3, 炭素電極は日立製作所製であった。

表 3 に本報で使用した測定条件と装置での蛍光 X 線分析, 分光分析の検出限界を示す。

表 3 蛍光 X 線分析, 分光分析法による希土類元素の検出限界

元素	原子番号	蛍光 X 線分析			分光分析	
		wt %	特性 X 線	2θ	wt %	波長 (Å)
Y	39	0.005	K <sub>α</sub>	23.75	0.1	3242.29
La	57	0.05	L <sub>α</sub>	82.85	0.01	3337.49
Ce	58	0.01	L <sub>β</sub>	66.48	0.05	3063.01
Pr	59	0.01	L <sub>α</sub>	75.39	0.5	4100.76
Nd	60	0.002	L <sub>α</sub>	72.08	0.25	4012.25
Sm	62	0.001	L <sub>β</sub>	55.71	0.5	3236.64
Eu	63	0.001	L <sub>α</sub>	63.51	0.1	4206.05
Gd	64	0.0005	L <sub>α</sub>	61.05	0.05	3422.46
Tb	65	0.0005	L <sub>α</sub>	58.76	1.0	3676.36
Dy	66	0.0005	L <sub>β</sub>	56.58	2.0	3407.77
Ho	67	0.0005	L <sub>β</sub>	45.79	0.075	3456.00
Er	68	0.0005	L <sub>α</sub>	52.61	0.5	3372.77
Yb	70	0.05	L <sub>β</sub>	49.05	0.025	3289.36

分光分析に使用した装置が紫外部用であり、希土類元素のスペクトル強度の大きい可視部で測定できないため、分光分析法としては比較的感度の悪いものとなった。

しかし、ランタン、イッテルビウムについては蛍光 X 線分析法よりも感度がよいことを知った。

表 4 は分光分析法の検出限界内で検出しえた元素を示す。

表 4 別府温泉水中に検出された希土類元素 (分光分析法)

温泉名	元素名						
海地獄温泉	Y	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Yb
竜巻地獄温泉	Y	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Yb

螢光 X 線分析法では竜巻地獄、海地獄両温泉水において 4 元素を定量し分光分析法では 7 元素を検出した。

この定量値を池田<sup>(2)</sup>らによる草津、那須両温泉水中の希土類元素と比べてみる。

ランタン含有量は別府の竜巻地獄温泉 0.04 μg/l, 海地獄 0.05 μg/l (分光分析法による定量値) に対して, 那須では 1.7 μg/l, 草津では 4.7 μg/l である。別府地区の両温泉に比して後者は約 100 倍の値を示している。

サマリウムについては竜巻地獄温泉 0.2 μg/l, 海地獄温泉 0.1 μg/l に対し, 那須では 1.2 μg/l, 草津で 2.6 μg/l であり, ランタンほどの相違はないにしてもかなり大きい差異を示している。

酸性度でみると, 竜巻地獄, 海地獄両温泉がそれぞれ pH 2.6, 2.2 であるのに対して, 那須では 1.5, 草津は 1.5 を示し共に, 別府地区の両温泉よりも酸性度が強いことから, 温泉水中の希土類元素の含有量は酸性度が大きく影響するものと考えられる。

著者は続いて放射化分析法により, 温泉水中の希土類元素を定量し, あわせて地球化学的考察を試みたい。

この論文の要旨は昭和 41 年度日本化学会九州大会及び昭和 40 年度日本温泉科学会で発表された。

稿を終了するにあたり, 御指導いただいた九大温研川上助教授に謝意を表します。

文 献

- 1) Goldschmidt V. M.: J. Chem. Soc. 666 (1937).
- 2) Ikeda N.: Radioisotopes 14, 357 (1965).
- 3) 小沼直樹: 温泉工学誌 4, 133 (1967).
- 4) 重松恒信ほか: 日化誌 84, 336 (1963).
- 5) Shigematsu T. et al.: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 40, 381 (1962).
- 6) Shigematsu T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1610 (1964).
- 7) 内川浩: X 線工業分析, 南江堂, 101 (1964).
- 8) Lytle F. W. et al.: U.S. Bur. Mines Rept. Investigation 5378 (1957).

(表 1) 別府地区の両温泉中の希土類元素の含有量 (μg/l)

海地獄温泉		竜巻地獄温泉		那須温泉		草津温泉	
元素	含有量	元素	含有量	元素	含有量	元素	含有量
La	0.05	La	0.04	La	1.7	La	4.7
Ce	0.05	Ce	0.04	Ce	1.7	Ce	4.7
Pr	0.05	Pr	0.04	Pr	1.7	Pr	4.7
Sr	0.05	Sr	0.04	Sr	1.7	Sr	4.7
Zn	0.05	Zn	0.04	Zn	1.7	Zn	4.7
Y	0.05	Y	0.04	Y	1.2	Y	2.6