

2012A1318

BL08W

高エネルギー放射光蛍光 X 線法による酸化ジルコニウム中 微量重元素の定量分析

Determination of Trace Heavy Elements in Zirconium Oxide Using High-Energy Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry

國貞 泰一^a, 寺田 昌生^a, 関 隼人^a, 野井 浩祐^a, 伊藤 真義^b
Taichi Kunisada^a, Masao Terada^a, Hayato Seki^a, Kousuke Noi^a, Masayoshi Itou^b

^a第一稀元素化学工業株式会社, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aDaiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., ^bJASRI

酸化ジルコニウムの不純物の多くは原鉱石由来であり、それら不純物は極微量である。本試験では酸化ジルコニウム中の希土類元素、トリウム及びウランについて、高エネルギー放射光 X 線法による定量分析を検討した。その結果、183 keV 入射光でトリウム、ウランについては検出下限 1~2 ppm と ICP 等と同程度の感度が得られたが、Ce など希土類元素については共存元素の影響のため検出下限 5~30 ppm であることを確認した。

キーワード： 酸化ジルコニウム、ジルコニア、不純物、希土類元素、トリウム、ウラン、
蛍光 X 線分析

1.背景と研究目的：

当社は自動車排ガス触媒用及びファインセラミックス用のジルコニウム(Zr)-希土複合酸化物を主力とするジルコニウム化合物の国内トップメーカーである。また当社はジルコニウム原鉱石から最終製品を製造する技術を有しており、大半のジルコニウム化合物の製造が可能である。あらゆるジルコニウム化合物のニーズに応えることが当社の使命と考えており、ジルコニウム化合物の詳細な特性把握は、必然の課題である。

ジルコニウム製品の主な中間体にオキシ塩化ジルコニウム結晶($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)がある。オキシ塩化ジルコニウム結晶には原鉱石であるジルコニウム由来のハフニウム(Hf)が含有されている。Hf はジルコニウムと唯一連続固溶体となると考えられており、約 1.5~2%が含有されているが、オキシ塩化ジルコニウム結晶には Hf 以外にも原鉱石由来の極微量重元素不純物が含有されていることが多い。これらの不純物はジルコニウム製品の機能に影響することがあるが、不純物の含有量は ppm オーダー以下である。製品への適用も考えると非破壊分析が望ましいが実験室の蛍光 X 線装置では高エネルギー励起光を得にくい。そのため希土類、トリウム、ウランなど重元素の検出下限は 10 ppm 以上となり、微量分析が困難である。一般的に、酸化ジルコニウム中の不純物定量は原子吸光装置、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)等も使用して行われている。ICP 等の化学分析法は溶液化や主成分の分離など煩雑な前処理操作と長時間を要する。また、これらの検出下限は ppm オーダーであり、さらなる感度向上が必要である。

そこで、高エネルギーの励起光による蛍光 X 線分析によって、非破壊でありながらも化学分析法以上の高精度分析ができる可能性を検討することとした。さらに、未知の不純物における定性分析のスクリーニングも所期した。

今回、K 線を励起することができる高エネルギー放射光を用いた蛍光 X 線分析(SR-XRF)を用いて、酸化ジルコニウムの微量重元素不純物の定量を試みた。

2.実験：

2-1.試料調製

定量には検量線法を採用した。定量を試みた元素は Ce、Pr、Nd、Ho、Er、Th、U の 7 種とした。標準試料用高純度酸化ジルコニウムは、精密分析用塩酸(キシダ化学製)を用いて中間体であるオキシ塩化ジルコニウムの再結晶を繰り返すことで得たもので、今回の分析対象元素の含有量が 1 ppm 以下となっている。調製及び希釈に用いた純水は、すべて超純水製造装置(アドバンテ

ック製) で製造した。使用器具のうち石英ビーカーと PFA(パーフルオロアルコキシアルカン)製器具は精密分析用硝酸(キシダ化学製)で洗浄し、その他の樹脂器具は不純物を含有しないディスポーザブル品を用いた。

検量線用標準試料に添加する標準液は、Ce、Pr、Nd、Ho、Er には原子吸光分析用金属標準液(1000 mg/l 和光純薬工業製)、Th、U には ICP 汎用混合液(10 mg/l SPEX 製)を用いた。Th、U の汎用混合液は Th、U 以外に K、Li、Na(0.5 mg/l)も含有しているが、軽元素のため本測定には影響しない。検量線用標準試料は、これら標準液を標準試料用酸化ジルコニウムに既知量添加し、焼成後、得られた酸化物を粉砕して得た。標準試料の各元素の添加濃度を表 1 に示す。添加濃度は金属標準液の添加量より算出した。得られた標準試料粉末をそれぞれポリプロピレンフィルム(蛍光 X 線分析用フィルム リガク製 CH425 Polypropylene 6.0 μm)にポリシーラー(富士インパルス製)を用いて封入し、試料の飛散や汚染を防いだ。それらフィルムを 30 mm 径の孔を開けた 40 mm 角、厚さ 1 mm のアクリル板に両面テープで保持し、測定に供した。

表 1. 検量線用標準試料の各元素の添加濃度

添加元素	単位	検量線用標準試料No.							
		検量①	検量②	検量③	検量④	検量⑤	検量⑥	検量⑦	検量⑧
Ce	ppm	1.5	3.5	4.9	14.7	24.5	49.0	100.6	147.6
Pr	ppm	1.5	3.4	4.9	14.6	24.4	48.7	100.0	146.8
Nd	ppm	1.5	3.5	5.1	15.0	25.1	50.1	102.9	151.0
Ho	ppm	2.0	4.7	6.6	19.7	32.9	65.8	135.2	198.3
Er	ppm	1.5	3.5	5.0	14.7	24.6	49.1	101.0	148.1
Th	ppm	1.5	3.4	6.4	14.6	24.3	48.6	97.6	146.6
U	ppm	1.5	3.4	6.4	14.6	24.3	48.6	97.6	146.6

次に、測定用試料として製造者が異なるオキシ塩化ジルコニウム 4 種を選択した。これらオキシ塩化ジルコニウムを焼成し酸化ジルコニウム粉末にした後、ICP(HORIBA 製 ULTIMA-II)により不純物分析した。ICP 検量線用標準溶液は前記の高純度化したオキシ塩化ジルコニウムと金属標準溶液を使用して調製した。表 2 にその結果を示す。

測定用試料の酸化ジルコニウム粉末 A~D においても検量線用標準試料と同様に封入処理等し、測定に供した。

表 2. 測定用試料の不純物分析値

元素	単位	測定用試料No.			
		A	B	C	D
Ce	ppm	< 2	< 2	27	13
Pr	ppm	< 5	< 5	< 5	< 5
Nd	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1
Ho	ppm	< 5	< 5	< 5	< 5
Er	ppm	< 2	< 2	27	13
Th	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1
U	ppm	< 5	< 5	< 5	< 5

2-2.測定条件

入射 X 線のエネルギーは Si(620)モノクロメーターにより 183 keV に調整した。183 keV で入射した場合、コンプトン散乱ピークは概ね 120~150 keV に出現する。よって Th、U の K 線へのコンプトン散乱による影響を抑制することができる。ビームサイズは四象限スリットにより 500 μm×500 μm とし、蛍光 X 線の検出には Ge 半導体検出器(キャンベラ製 GUL0055p)を用いた。

測定は大気中で行い、1 試料あたり測定時間はすべて 1800 秒とした。得られたスペクトルについて、目的とした元素の蛍光 X 線の自己吸収等による強度変化を Hf K_{α1} ピークによって規格化し、各元素のピークの積分面積強度を算出し、添加濃度との関係から検量線を得た。

3. 結果および考察：

3-1. 検量線と検出下限

希土類元素の検量線の相関係数は、Ce : 0.8330、Pr : 0.9578、Nd : 0.9956、Ho : 0.9848、Er : 0.9979 となった。図 1 に希土類元素の 30~60 keV 領域のスペクトル、図 2 に希土類元素の検量線を示す。Ce、Pr の K_α ピークは Zr のサムピークと重なり、相関係数が低くなったと考えられる。Nd、Ho の K_α ピークは、強度が非常に高い Hf の K_α が近接しているものの、高い相関係数が得られた。Er は、主成分である Zr 及び Hf に起因するピークの影響が小さく、検量線の相関係数は高くなったと考えられる。

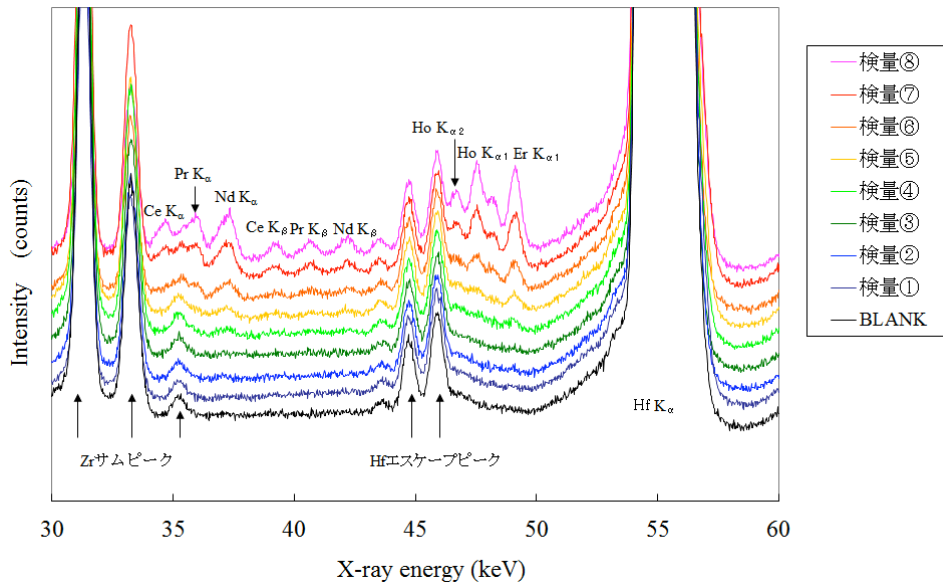


図 1. 希土類元素の 30~60 keV のスペクトル

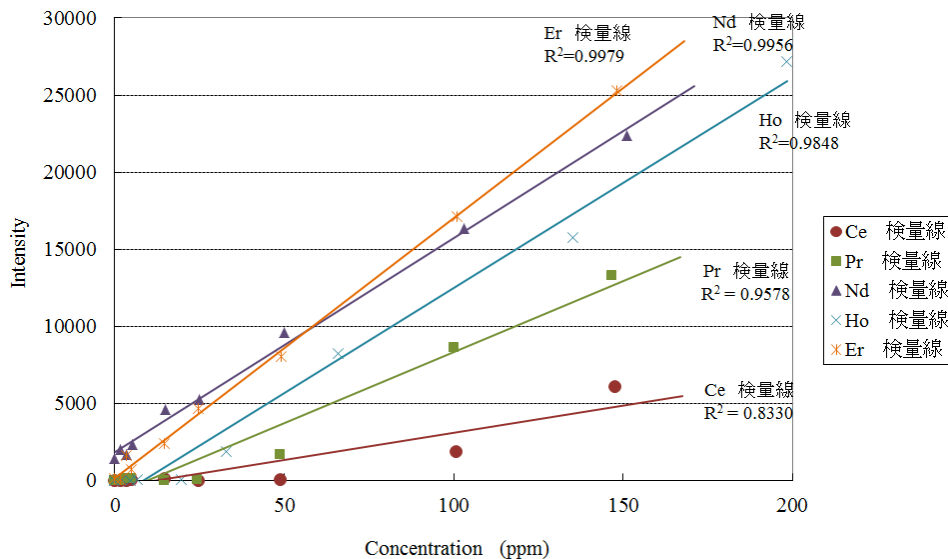


図 2. 希土類元素の検量線

Th、U の検量線の相関係数であるが、Th : 0.9951、U : 0.9973 となった。図 3 に Th、U の 80~110 keV 領域のスペクトル、図 4 に Th、U の検量線を示す。Th、U の K_α ピークについては、Zr や Hf のピーク、サムピークによる影響、及びコンプトン散乱の直接の影響を受けない励起光エネ

ルギーの設定のため、相関係数が 0.995 以上となった。

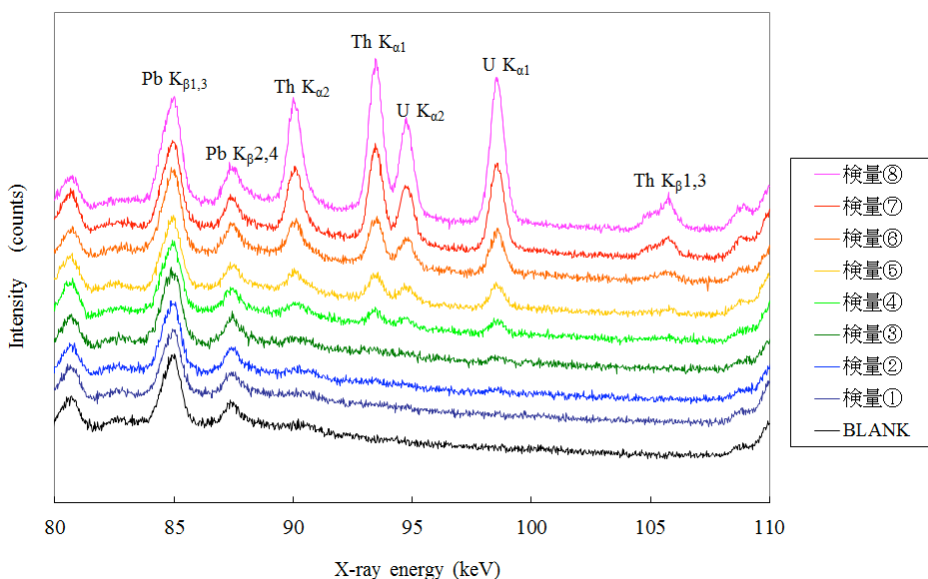


図 3. Th、U の 80～110 keV のスペクトル

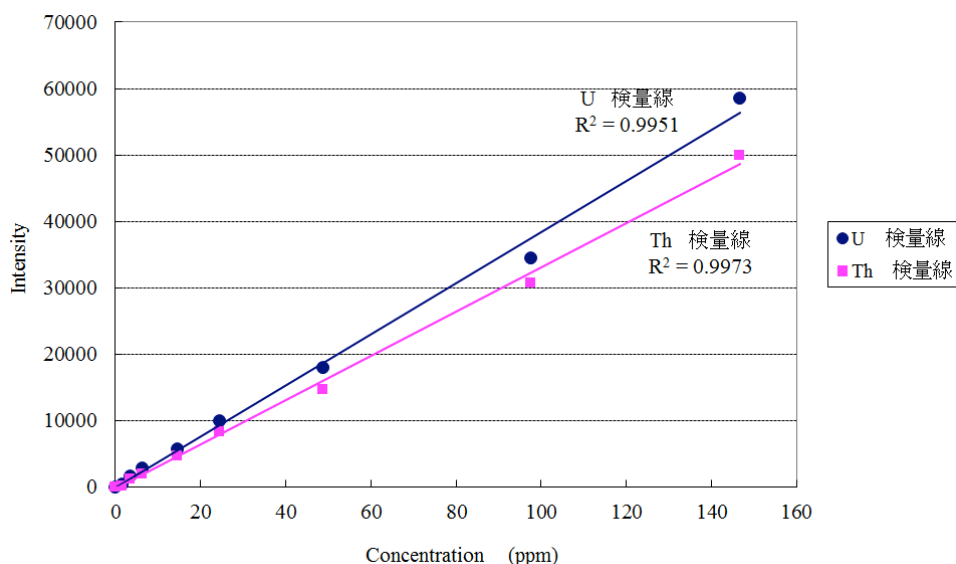


図 4. Th、U の検量線

次に各元素の検出下限を算出した。検出下限はそれぞれ、Ce ; 31.4 ppm、Pr ; 10.8 ppm、Nd ; 5.5 ppm、Ho ; 9.7 ppm、Er ; 6.2 ppm、Th ; 1.7 ppm、U ; 0.9 ppm となった。表 3 に各希土類及び Th、U の検出下限を示す。希土類の検出下限は、主成分のピーク干渉のためバックグラウンド(BG)のバラつきが大きくなり、Th、U に比べて高くなったと考えられる。

表 3. 希土類及び Th、U の検出下限

元素	Ce	Pr	Nd	Ho	Er	Th	U
BG標準偏差 : σ	371.26	331.42	254.98	446.45	352.21	193.42	115.97
検量線勾配 : K	0.0282	0.0109	0.0071	0.0072	0.0059	0.0030	0.0026
検出下限 : L.L.D	31.4	10.8	5.5	9.7	6.2	1.7	0.9

※検出下限計算式 : $L.L.D = 3K\sigma$

Th、U の検出下限は 1~2 ppm となり、ある程度の精度で分析できることが確認できたが、まだ ppb オーダーの超微量分析が可能ではない。Th、U の K_{α} ピークは、試料内多重コンプトン散乱によるバックグラウンド上にある。試料厚などの最適化により、試料内多重コンプトン散乱を抑制することができるため、さらなる高感度測定が期待される。

3-2.測定用試料の定量

図 5 に測定用試料の希土類の 30~60 keV 領域のスペクトルを、図 6 に測定用試料の Th、U の 80~110 keV 領域のスペクトルを示す。

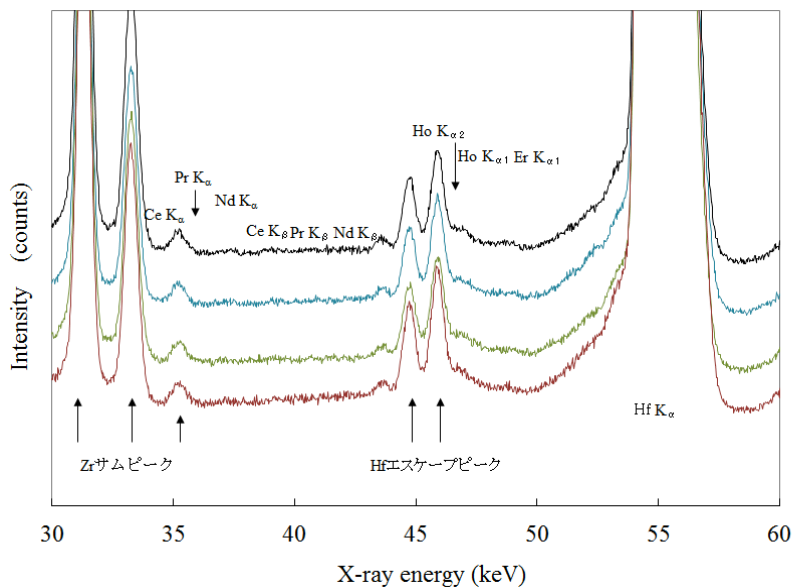


図 5. 測定用試料の 30~60 keV のスペクトル

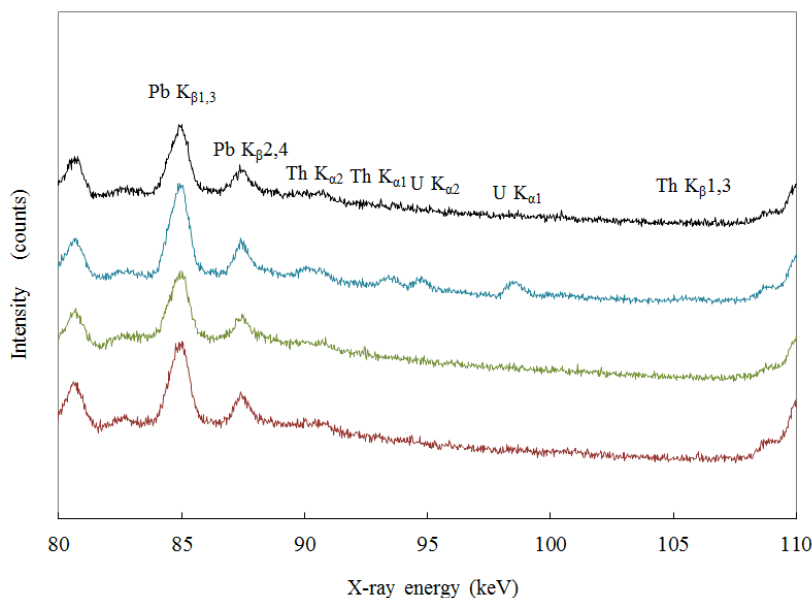


図 6. 測定用試料の 80~110 keV のスペクトル

測定用試料の各元素のピークは小さかったが、ピーク面積を算出し、SR-XRF 検量線より分析値を得た。表 4 に、測定用試料の SR-XRF 検量線より得られた分析値を示す。

表 4. 測定用試料の SR-XRF 検量線による分析値

元素	単位	測定用試料No.			
		A	B	C	D
Ce	ppm	104 (<2)	N.D. (<2)	115 (27)	131 (13)
Pr	ppm	N.D. (<5)	N.D. (<5)	N.D. (<5)	N.D. (<5)
Nd	ppm	N.D. (<1)	N.D. (<1)	N.D. (<1)	N.D. (<1)
Ho	ppm	N.D. (<5)	N.D. (<5)	N.D. (<5)	N.D. (<5)
Er	ppm	N.D. (<2)	N.D. (<2)	11 (27)	12 (13)
Th	ppm	N.D. (<1)	N.D. (<1)	13 (<1)	4 (<1)
U	ppm	N.D. (<5)	N.D. (<5)	17 (<5)	3 (<5)

※N.D.は表3のL.L.D以下を示す。括弧()内はICP分析値(表2)を示す。

Ce の SR-XRF 分析値は ICP 分析値と大きな差異があった。この原因は Ce のピークが Zr サンプルと重なって、分析値の誤差が大きくなったためと考えられる。測定用試料中に Ce が 100 ppm 以上含有しているとは考えにくく、Ce の SR-XRF 分析精度が低いと考えられる。Pr、Nd、Ho はいずれも N.D.となったが、ICP 分析値と同様の結果であった。Er、Th、U であるが、試料 C、D において、SR-XRF 分析値と ICP 分析値はオーダー的に一致した。

本測定は Th、U の測定精度を得るために入射光のエネルギーを 183 keV に設定した。そのため、希土類元素の測定精度が低くなったと考えられる。つまり、希土類元素の測定に適した入射光エネルギーを設定することにより、より高精度に測定できると考えられる。また、試料中のコンプトン散乱を抑制するために、試料厚みをより薄くすると、さらに高精度に測定できると考えられる。これらのような視点も踏まえて、今後 SR-XRF 分析値の妥当性について検討していく必要があると考えられる。

今回の課題実験により、183 keV 入射光で Th、U については検出下限 1~2 ppm と ICP 等と同程度の感度が得られたが、Ce などの希土類元素については共存元素 (Zr、Hf) の影響のため検出下限 5~30 ppm と概ね ICP 等の感度に及ばないことを確認した。

©JASRI

(Received: October 22, 2012; Early edition: March 25, 2014; Accepted: July 3, 2014;
Published: July 10, 2014)