

沈降製炭酸カルシウムの熱ルミネッセンス

阿部修治*・遠藤幸一*

1. 緒言

炭酸カルシウムの熱ルミネッセンス(以下、TLと略記)については、最近でも多数の研究¹⁾があるが、なお不明な点が多い。本稿では特に、沈降製炭酸カルシウムのTL特性と、TL賦活剤であるMn(II)の含量や結晶特性との関係を、化学分析、常磁性共鳴吸収(以下、EPRと略記)、X線回折および電子顕微鏡観察の諸法を併用して検討した結果を要約して述べる。

2. 実験

2.1 TL光度計

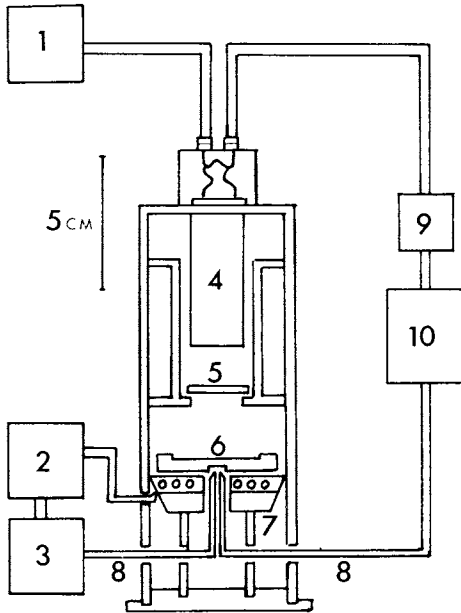


図1 熱ルミネッセンス光度計

1; 高電圧電源(J. Fluke-412B) 2; 電圧調制器(千野-SV-1006-2) 3; 温度プログラマー(千野-E595) 4; 光電子倍増管(浜松テレビ-R580) 5; 熱線フィルター(入江-IRQ80) 6; 試料容器 7; ヒーター(ニクロム巻線, 300W) 8; 熱電対(CA, 0.75級, シース型) 9; 分割抵抗器 10; X-Yレコーダー(理研電子-F-3C)

室温から500℃までの範囲で輝度曲線を記録する自作装置を用いた。その概要を図1に示す。測定部の外筒は軟鉄製で、Al製試料容器(内径40mm、深さ5mm)からの発光をさえぎるため、その上縁を銀製リング板でおさった。

試料温度の補正には、松下電器産業製BeO:Na粉末(TLピーク温度180℃)²⁾を仮標準試料に用いた。

蛍光強度の再現性は、試料Aの80℃ピークで、相対誤差±6%であった。蛍光強度に対する昇温速度と試料量の影響を調べ、それぞれ、4℃/分、3gと定めた。

輝度曲線の1例を図2に示す。

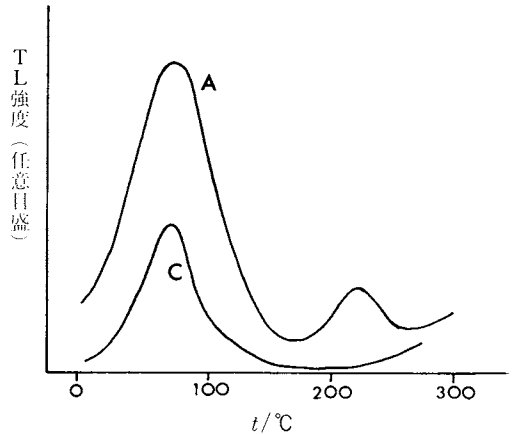


図2 輝度曲線(X線照射試料)

2.2 試料

市販試薬7種と研究室合成品1種をそのまま用いた。研究室合成品は、溶液法(CaCl₂+Na₂CO₃)で調製した。

TL測定は、X線照射試料と非照射試料について行った。照射にはX線粉末回折計(理学電機製D-6C:SG-7型)を用いた。試料をTL容器につめてAl板で軽く押し、表面を平滑にした後、D.S.スリット(5°)出口の一定位置に置き、Cu対陰極(フィルターなし)、30KV、15mAで25分間照射した。

* 東京農工大学工学部工業化学科: 東京都小金井市中町2-24-16

Shuhji Abe and Kohichi Endo: Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology.

2.3 MnとFeの化学分析

秤取試料を6N塩酸で溶解し、不溶分を濾去した濾液中のMn(II)とFe(II)+Fe(III)を吸光光度測定し、試料中のMnとFeの含量を求めた。Mnはホルムアルドキシム法³⁾, Feはオルトフェナントロリン法³⁾によった。

2.4 Mn(II)のEPR

日本電子製JES-ME3X型分光計により、ゲイン以外は同一条件で測定した。試料量は秤量した。

2.5 X線粉末回折

結晶形の同定は、通常の測定条件で行い、回折線半幅幅の測定の際は、走査速度1/8°/分、記録紙速度10mm/1分で記録した。Instrumental broadeningに関する補正は行なわなかった。⁴⁾

2.6 電子顕微鏡観察

日立製作所製HU-125DS型で、通常の方法により透過像を撮影し、視察により平均粒径を求めた。

3. 結果と考察

測定結果を表1にまとめ、以下に考察をのべる。

3.1 輝度曲線

非照射試料では、A, Bに225°Cピークのみ現われた。それに対し、照射試料では80°Cピークが全試料に現われ、その強度はMn含量に応じて異なる。225°Cピークは、この場合も試料A, Bのみに現われた。これらの現象は、Medlin⁵⁾の知見と一致している。

3.2 TL強度とMn含量およびEPR強度との関係

図3には、80°Cピーク強度(ベースラインからの高さ)と化学分析によるMn含量との関係を示し、図4には同じく、EPRスペクトル強度との関係を示した。EPRスペクトルは、全試料、6本の超微細構造線のみからなり、Mn(II)は炭酸カルシウム(カルサイト)の結晶格子点に孤立分散分布で存在することを示すパターン⁶⁾である。そ

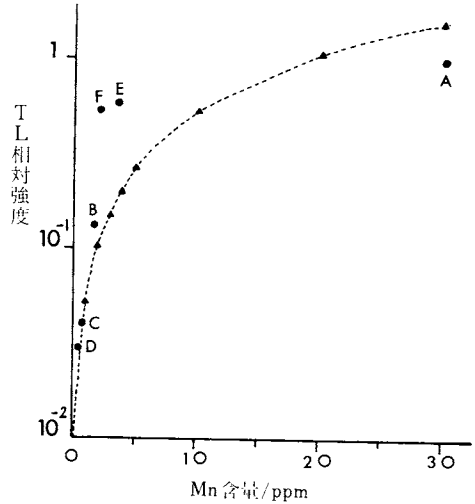


図3 Mn含量とTL強度との関係
---▲---▲--- ; 理論値⁵⁾

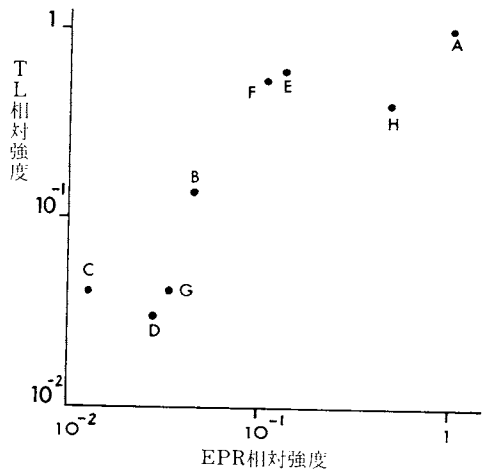


図4 Mn(II) EPR強度とTL強度の関係

表1 測定結果

| 試料 | | TL相対強度 ¹⁾ | | Mn(II) EPR | Mn含量 | Fe含量 | 塩酸不溶解残渣量 ppm | X線回折線 半幅幅比 (10T2面) | 平均粒径 ミクロン |
|-----|-----------|----------------------|---------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|--------------|
| 記号 | 規格 | 80°C | 225°C | 相対強度 | ppm | ppm | | | |
| A | JIS・1級 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 30.2 | 86.5 | 4656 | 1.00 | ~0.1 |
| 国産品 | "・特級 | 0.13 | 0.77 | 4.5×10 ⁻² | 1.6 | 9.2 | 1330 | 1.00 | ~0.1 |
| C | "・" | 0.04 | n. d. ²⁾ | 1.3×10 ⁻² | 0.7 | 1.9 | - | 0.75 | ~1.0 |
| D | "・" | 0.03 | n. d. | 2.8×10 ⁻² | 0.3 | 0.7 | - | 0.88 | ~1.0 |
| E | 研究室合成 | 0.57 | nnd. | 1.3×10 ⁻¹ | 3.4 | 1.7 | - | 0.77 | - |
| 外国産 | A. R. | 0.53 | n. d. | 1.0×10 ⁻¹ | 1.9 | 5.0 | - | - | - |
| G | Spec-Pure | 0.03 | n. d. | 3.4×10 ⁻² | - | - | - | - | - |
| H | Ultrex | 0.39 | n. d. | 4.7×10 ⁻¹ | (2) ³⁾ | (3) ³⁾ | - | - | - |

1) X線照射試料 2) 検出できない 3) 試薬添付の検定値

熱 測 定

の強度は、低磁場側の第1ピークの高さから算出した。これらの結果は、80℃ピークが、カルサイト結晶中に同形置換しているMn(II)に直接起因することを検証していると共に、試料中のMnの大部分が、この状態で含有されていることを示している。なお、Fe(II)は、80℃ピークの消光剤として知られているが、⁵⁾本試料の含量程度では有意の効果を現わしていないようである。また、試料A、Bは塩酸不溶分も特に多いが、それ自体はこの温度範囲ではTLを示さなかった。

3.3 225℃ピークと結晶特性との関係

X線粉末回折の結果、全試料カルサイトであった。しかし、225℃ピークが限られた試料A、Bの回折線幅は他に比べて広い。この広がり、結晶格子のひずみによるものか、結晶子の細かさによるものか、区別し難いが、⁷⁾電子顕微鏡観察によれば、試料A、Bの粒径が格段に小さい。225℃ピーク発現に関するMedlinの示唆⁵⁾の内容を、筆者らはまだ十分に理解するに至っていないが、これらの結果は、結晶の不完全性の寄与を支持するものと考えられる。

4. 結 論

本研究の結論を要約すると、以下のようになる。

- 1) TL測光(輝度曲線)法は、高純度炭酸カルシウムの非破壊分析法として有用である。特に、微量Mn(II)に対しEPR法に匹敵する感度をもち、また、結晶特性評価法としても可能性がある。
- 2) 市販炭酸カルシウム試薬は、本研究の範囲では、い

ずれも微量Mnを含む。

- 3) TL測光法の精確さを向上させるためには、装置ならびに測定法の改良と共に、温度校正および輝度校正の為の標準物質の設定が望まれる。

本研究を行うにあたり、東北大学早川典久教授、同南部正光助手および東京電気通信大学仁木国雄技官から貴重な御教示を賜り、実験には、立教大学只埜宏助教授(EPR)、松下電器産業(株)中央研究所山下忠興氏(標準試料)、東京農工大学吉沢丑五郎技官(金工)、同南雲賢治技官(電子顕微鏡)から多大の御協力を頂いた。なお研究費は、昭和47年度文部省科学研究費によった。併せて深く感謝する。(第9回熱測定討論会発表)

参 考 文 献

- 1) D.J. McDougall ed., Thermoluminescence of Geological Materials, Academic Press N.Y. (1968), D. Lapraz, P. Jaconi and P. Keller, J. Chim. Phys. **68** 1608 (1971)
- 2) Y. Yasuno and T. Yamashita, Third Intern. Conf. on Luminescence Dosimetry, Oct. 1971
- 3) 作間 隆, 東京農工大学卒業論文(昭和48年度)
- 4) 上村幸正, 同上 (昭和47年度)
- 5) W.L. Medlin, J. Chem. Phys. **30** 451 (1959)
- 6) S. Fujiwara, Anal. Chem. **36** 2259 (1964)
- 7) 河部幸男・阿部修治, 日本化学会第28春季年会講演要旨集3 U 15 (昭和48年)

入 会 案 内

日本熱測定学会では、(i)会誌「熱測定」の発行(年4回、会員無償配布)、(ii)熱測定討論会の開催(年1回、参加費の会員割引)、(iii)「熱・温度測定と熱分析」の発行(年1回、会員特価販売)、(iv)熱測定セミナー、講習会の開催(会員割引)、(v)米国、北米、ソ、英、仏、西独、北欧等の学会および国際学会組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)

との交流を事業として行なっておりますほか、熱分析用語法作業グループ、電算機利用研究グループ、BTT情報収集作業グループ、熱分析共同測定作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますので御利用下さい。

会費(会計年度は10月1日より翌年9月30日)
正会員(個人) 年額 2,000円
維持会員(法人) " 10,000円(1口)以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島1-5-31

第一金森ビル内 電話 03-815-3988 振替東京110303