

希土類元素（レアアース）評価の信頼性を 高める JCSS 希土類元素標準液の開発

発表者：沢田 貴史（化学標準部門）

1. 背景及び目的

希土類元素（レアアース）は、周期表第 3 族の元素のうち、スカンジウム、イットリウム及びランタノイド元素の総称であり、電子部品、触媒、医療機器といった、現代の産業基盤を支える多様な分野で利用されている。近年では、重要資源としての認識が高まっており、日本国内においても海底からの資源試掘が進められるなど、注目を集めている¹⁾。このような背景の下、多種類の希土類元素の含有量評価、品質管理などにおいて、その測定値の信頼性を確保するために計量法トレーサビリティ制度（JCSS）による濃度の精確な標準液の供給が望まれていた。

化学標準部は、JCSS における指定校正機関として経済産業大臣から指定され、「濃度」の国家計量標準に相当する「特定標準物質（ガス・液）」の製造・維持管理を行っている。また、標準物質（標準ガス・標準液）メーカーである登録事業者が実用標準物質（市販品）の濃度を決定するための基準として用いる「特定二次標準物質」の濃度の校正（値付け）を行っている。JCSS において標準物質を開発する際には、「特定標準物質」の特性値（濃度）の決定方法を定め、「特定二次標準物質」を値付けする方法を確立し、その値付けの不確かさを評価する必要がある。

これまで、特定標準液の特性値の決定方法として、基本的には個々の標準液に対応する同種の基準物質（国際単位系（SI）へのトレーサビリティが確保された物質）からの「一対一型」の濃度決定方法を採用してきた。しかし、複数種類の標準液を開発する上で、「一対一型」の方法を採用する場合には、各標準液の基準物質を個別に開発する必要があるため、開発完了までに非常に長い期間を要する。

そこで、国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター（NMIJ/AIST）の協力の下、標準液開発の迅速化及び効率化を目的として、基準となる亜鉛標準液一種を用いて複数の希土類元素特定標準液の値付けが可能な「一対多型」の濃度決定方法を確立した。さらに、この特定標準液を用いた特定二次標準液の値付けの不確かさを評価し、7 種類の希土類元素標準液（スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm））を一斉に開発したので報告する²⁾。

2. 希土類元素標準液の計量トレーサビリティの確保

2.1 希土類元素特定標準液の濃度決定方法の確立

化学標準部では、金属元素標準液の値付け方法の一つとして繰返し性の良い測定法であるキレート滴定法を採用している。一般的なキレート滴定法では、実用的な終点として滴定曲線の変曲点を用いるが、滴定曲線の形状は滴定系の状態（溶液の種類、pH 値など）に依存し、その変曲点の位置も変化してしまう（図 1）ことから、亜鉛と希土類元素のように測定する元素の種類が異なる場合には変曲点を基にした正確な値付けは困難である。一方で、滴定時にキレート試薬と金属イオンが化学量論的に当量（1 : 1）になる当量点は、滴定における理論的な終点であり、滴定系の状態には依存しないことから、当量点を解析して用いることとした。当量点は、実測により得られた滴定曲線に対して、滴定系の平衡反応及びランベルト・ベールの法則を基に作成した滴定曲線の理論式（当量点をパラメータとして含む）を最小二乗法でフィッティングすることで算出することができる³⁾。このようにして求めた当量点における滴定量を基にして値付けを実施することで、測定する元素の種類が異なる場合においても、滴定系の状態に依存しない正確な値付けが可能となる（当量点解析を基にした希土類元素特定標準液の値付けは NMIJ/AIST からの技術移管により確立）。

また、基準となる亜鉛標準液は、NMIJ/AIST が頒布する認証標準物質（NMIJ CRM）亜鉛を用いて質量比混合法（溶質及び溶媒の質量を精密天びんにより正確にひょう量し、その質量値に基づいて濃度を計算する方法）によって調製しているため、SI へのトレーサビリティが確保されている。すなわち、この亜鉛標準液を基準に値付けを行い決定した希土類元素特定標準液の濃度は SI にトレーサブルであり、図 2 に示すような流れで市販品である JCSS 実

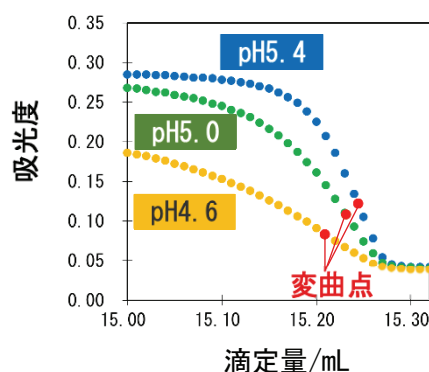


図 1 滴定開始時の pH 値が異なる滴定曲線の形状と変曲点の位置の変化

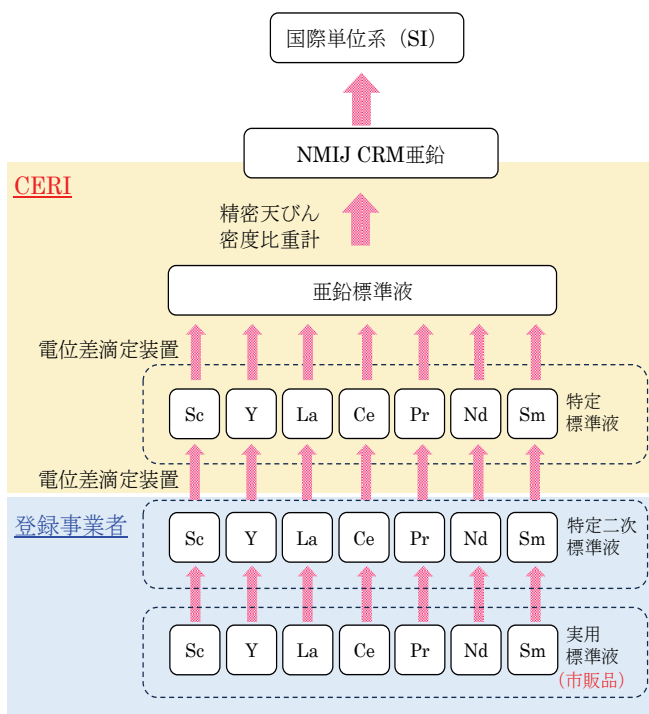


図 2 JCSS における希土類元素標準液の計量トレーサビリティの流れ

用標準液の濃度について計量トレーサビリティが確保できることになる。

2.2 当量点解析を基にした値付けの妥当性評価

同一試料について滴定開始時の pH 値を変化させて滴定を実施し、得られた形状の異なる 3 つの滴定曲線について、それぞれの変曲点及び当量点における滴定量を比較した (図 3)。その結果、変曲点における滴定量は最大で 0.23 % の差がみられたが、当量点における滴定量の差は 0.01 % 程度であり、当量点における滴定量は滴定曲線の形状に依存しないことを確認した。

さらに、当量点を基にした「測定値」の妥当性確認のため、精確な濃度「認証値」が付与されている NMIJ CRM イットリウム標準液について亜鉛標準

液を用いて値付けを実施し、その比較を行った。その結果、「認証値」と「測定値」は不確かさの範囲で一致し、当量点を基にした「測定値」の妥当性が示された。

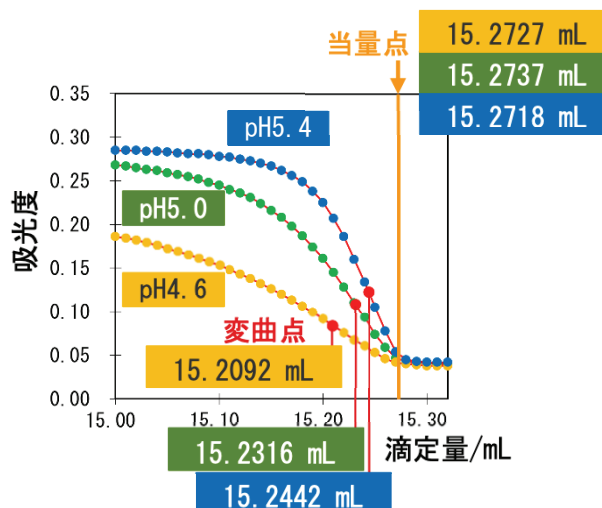


図 3 滴定開始時の pH 値が異なる滴定曲線の変曲点及び当量点における滴定量

2.3 希土類元素特定二次標準液の値付け時の不確かさの評価

7 種類の各希土類元素標準液 (スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム及びサマリウム) 約 1000 mg/L について、特定標準液を用いた特定二次標準液の値付けに関わる不確かさ要因として、「特定標準液の濃度決定の不確かさ」、「特定標準液の保存安定性の不確かさ」、「特定二次標準液の測定の繰返し性の不確かさ」などを評価し、これらを合成することで特定二次標準液の値付けの不確かさを求めた。その結果、拡張不確かさ ($k = 2$) は 7 種類の希土類元素標準液全てにおいて 0.4 % ~ 0.7 % となり、既存の「一対一型」の方法で特定標準液の濃度決定をした金属元素標準液の不確かさ (0.2 % ~ 0.7 %) と比べて遜色ない程度であった。

3. おわりに

当量点解析により、理論的に各物質の物質量を反映した終点における滴定量を値付けに用いることが可能となり、亜鉛標準液を用いた希土類元素標準液の値付けを行う際、滴定系の状態に依存しない精確な値付けを実現した。さらに、本方法を採用することで、亜鉛標準液による 7 種の希土類元素特定標準液の精確な値付けが可能となり、短期間で複数の希土類元素標準液の一斉開発につながった。このような「一対多型」の濃度決定

方法の仕組みは今後の標準液開発の迅速化及び工数削減にもつながり、多様化していくユーザーニーズに迅速に対応していくための基盤になると考えられる。今回開発した JCSS 希土類元素標準液は濃度の精確な標準液として、順次、登録事業者である試薬メーカーから実用標準液が供給される予定であり、希土類元素の精確な評価に貢献することが期待される。

4. 参考文献

- 1) 国立研究開発法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) (2025) プレスリリース「南鳥島 EEZ 海域でのレアアース泥採鉱システム接続試験の実施について」
https://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20251223/ (accessed 2026-4-28)
- 2) 経済産業省 (2025) 令和 7 年度第 1 回計量行政審議会計量標準部会 参考資料 1 標準物質の値付けの実施について
- 3) Suzuki, T. et al. Anal. Sci. 2007, 23(10), 1215-1220.