

© 1991 ISIJ

論 文

ろ紙点滴-ファンダメンタルパラメーター法による
Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超電導体の蛍光 X 線分析森 茂之*・松本義朗*²X-ray Fluorescence Analysis of Tl-Ba-Ca-Cu-O Superconductors
by Microdroplet Analysis-FP Method

Shigeyuki MORI and Yoshiro MATSUMOTO

Synopsis:

In the accurate analysis of the superconductor $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ —Hereafter, superconductor composition is written as (2223), when $n=2$ —by X-ray fluorescence spectrometry, the microdroplet analysis technique combined with the fundamental parameter method has been found to be suitable because of the following reasons. The superconductor contains both poisonous and high-temperature-volatile thallium, and has few or no available standards. By this combined method, we determined components in superconductors (2223) and (2212), and obtained the results below.

1) Specimens were prepared by dissolving 1 g of sample with 10 ml of nitric acid (1 + 1), followed by dropping the solution onto formed filter papers as much oxides as 0.353 mg/cm^2 .

2) Standards were prepared via the same sample solution process as specimens, from the samples of known compositions and analogous matrices.

3) In addition, by adopting the homogeneous mixture of nitrates and the filter as a model for both specimens and standards, Tl_2O_3 , BaO, CaO, and CuO in superconductors were determined with the respective accuracies σ_d 's (differences from wet-chemical values) of 0.70 wt%, 1.06 wt%, 0.17 wt%, and 0.29 wt% in the case of (2223), and of 0.53 wt%, 0.73 wt%, 0.14 wt%, and 0.19 wt% in the case of (2212), which were fairly good.

4) Absorption enhancement effects for $\text{TlL}_{\alpha 1}$, BaK_{α} , CaK_{α} , and CuK_{α} under the present analytical conditions were calculated. However, they were recognized only in the case of CaK_{α} and CuK_{α} .

Key words: elemental analysis; X-ray fluorescence analysis; superconductor; microdroplet analysis technique; fundamental parameter method; accuracy; Tl_2O_3 ; BaO; CaO; CuO.

1. 緒 言

酸化物超電導体 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ ¹⁾—以下超電導体組成を示す場合、例えば $n=2$ の時は (2223) と記す—の相構成は、原料組成により、また組成変化を伴う焼成により変動しやすく、超電導転移温度 T_C ・臨界電流密度 J_C 等の超電導特性を制御するためには迅速な組成分析が必要である。本研究では、迅速な組成分析法の一つである蛍光 X 線分析法²⁾ (XRF) を Tl 系超電導体に適用するため、分析試料調製法及び定量計算法について検討した。

分析試料の調製は、本超電導体が毒性・高温時の揮散性の強い Tl³⁾ を含むため衛生上の理由で試料量を少な

くでき、試料を高温で熔融する (ガラスビード法⁴⁾) 必要のないろ紙点滴法^{5,6)} によった。ろ紙点滴法では、試料滴下量が少なすぎると分析線の PB (Peak-to-Background) 比及び感度の低下を、多すぎると分析試料厚さ補正・吸収励起補正量の増大を招き、定量の正確度が悪化する⁶⁾。そこで滴下量と、PB 比・感度・分析線強度との関係を調べ、最適な滴下量を見出した。

定量計算には、本分析対象のように検量線用試料が完備されていない試料系にも適用できるファンダメンタルパラメーター法^{7,8)} (FP 法) を用いた。比較のため経験的補正法の一つ Lachance-Traill 法⁹⁾ (L-T 法) による定量も行った。その結果、FP 法により高 T_C 相 (2223) 及び低 T_C 相 (2212) 超電導体中の試料成分が比較的良好

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1990)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Mixed solutions used for the experiments.

No.	Phase*	Molar ratio of component oxides				Chemical formulae of salts on filters*2
		TiO _{1.5}	BaO	CaO	CuO	
1	(2223)	1	1	1	1.5	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ N ₁₆ O ₅₇ H ₁₈
2	(2212)	2	2	1	2	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₁ Cu ₂ N ₁₂ O ₄₂ H ₁₂
3	(6126)	3	0.5	1	3	Tl ₆ Ba ₁ Ca ₂ Cu ₆ N ₂₄ O ₉₀ H ₃₆
4	(1622)	0.5	3	1	1	Tl ₁ Ba ₆ Ca ₂ Cu ₂ N ₂₁ O ₆₉ H ₁₂
5	(3122)	1.5	0.5	1	1	Tl ₃ Ba ₁ Ca ₂ Cu ₂ N ₁₃ O ₄₅ H ₁₂

* (2223) indicates superconductor Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_x, for example.*2 The salts very likely to form are TiNO₃, Ba(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, and Cu(NO₃)₂·3H₂O mixtures¹⁰.

好な正確度で定量可能となったので報告する。

2. 実験方法

2.1 分析試料の調製

分析試料の調製には試料溶解操作が含まれるため、この操作が正確度に影響することが考えられる。そこで試料溶解操作の有無による正確度を比較するために、試料には超電導体の溶解時を想定した硝酸塩混合溶液と、(2223) 及び (2212) 組成の超電導体仮焼粉を用いた。混合溶液は、Table 1 に示すとおり 0.2 M の TiNO₃, Ba(NO₃)₂ 溶液及び 2 M の Ca(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ 溶液を超電導体中の金属成分と同じ原子比 (No. 1, 2), 超電導体組成前後の原子比 (No. 3~5) となるように混合後、水を所定量添加し濃度を酸化物換算で 20 mg/ml とした。超電導体仮焼粉は、Tl₂O₃, BaO, CaO 及び CuO の焼結により合成し 110°C で 1 h 乾燥させたものを 1.000 g 秤取し、硝酸 (1+1) 10 ml を加え加熱溶解後 50 ml にして濃度 20 mg/ml (酸化物換算) とした。

分析試料は、蛍光 X 線分析用ろ紙⁶⁾ 上に上記試料溶液を 50 µl (酸化物換算で 0.353 mg/cm²) 滴下して調製した。

2.2 分析線強度の測定条件

TlL_{α1}, BaK_α 及び CuK_α 線のピーク強度及びバックグラウンド (BG) 強度の測定には、波長分散多元素同時定量型の蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業社製サイマルテックス 3530 型) 付属のスキャナーを用いた。CaK_α 線のピーク強度は同装置の固定チャンネルを用いて測定した。CuK_α 線の BG 強度は、未使用ろ紙からの CaK_α 線強度に等しいものとした。これらの測定条件を Table 2 に示す。

2.3 定量計算

2.3.1 ファンダメンタルパラメーター法

CRISS ら^{7,8)} の開発したプログラム NRLXRF¹¹⁾ によった。NRLXRF では (1) 式に示す α 係数を理論強度式¹²⁾ から求めることにより定量している。

$$C_i = I_i (\alpha_{io} + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j) \dots\dots\dots (1)$$

Table 2. X-ray analytical conditions.

X-ray tube	Machlett OEG-75H, 60 kV-50 mA
Analyzing crystal	LiF(200)
Detectors	SC* for TlL _{α1} , BaK _α , and CuK _α ; S-PC*2 for CaK _α
Incident angle	90°
Take off angle	34°
Specimen mask	Al 20 mmφ
Specimen rotation	60 rpm
X-ray irradiated surface	Solution dropped side
Diffraction angles (Peaks)	TlL _{α1} : 34.90°, BaK _α : 11.02°, CaK _α : 113.09°, CuK _α : 45.03°
Diffraction angles (BG)	TlL _{α1} : 34.00°, 35.80°, BaK _α : 10.30°, 11.70°, CuK _α : 44.00°
X-ray counting time	Peaks: 100s, BGs: 50s

* SC: Scintillation Counter

*2 S-PC: Sealed Proportional Counter

ここで I_i , C_i はそれぞれ化合物 i 中金属元素の蛍光 X 線正味の強度 (kcps), 化合物 i の含有率 (wt%) である。本分析試料の場合 $i = \text{TiNO}_3, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —ろ紙上に生成する硝酸塩は、これらの化学式を有すると考えられる¹⁰⁾。—であり、 j にはこの他にろ紙 (セルロース: C₆H₁₀O₅) も含まれる。NRLXRF による計算手順は以下のとおりである。Table 3 に示す基準試料の「組成・分析線正味の強度・単位面積当たり質量 (膜厚)」を入力して式 (1) の α 係数を仮決めする。次に、未知試料の「分析線正味の強度・膜厚」を入力し (1) 式により膜厚補正・吸収励起補正後、未知試料組成を仮算出する。この組成・膜厚・強度既知の未知試料近似試料を基準試料へ逐次追加することを、収束条件 ($\Delta C_i < 0.05$) を満足するまで繰り返し、α 係数をその都度求めながら未知試料組成を算出する。基準試料、未知試料ともろ紙と硝酸塩が均一に混合しているものとして定量計算した。未知試料の膜厚は、大部分がろ紙質量によるものの正確にはろ紙上に生成する硝酸塩組成 (未知) にもよるため自己撞着となる。そこで試料が硝酸塩形態にある場合と酸化物形態にある場合の分子量比がほぼ一定 (Table 3 の組成で 1.687~1.892) であることに着目し、未知試料の膜厚には硝酸塩質量が滴下酸化物態質量の 1.8 倍 (分子量比の平均値) であるものとして計算した値 12.43 mg/cm² (ろ紙+硝酸塩) を用い

Table 3. Characteristics of standards.

No.	Phase*	Nitrates dropped (mg)	Thickness* ² (mg/cm ²)	Fraction of nitrates* ³ (wt%)	Hypothetical sample composition dissolved with HNO ₃ (wt%)			
					Ti ₂ O ₃	BaO	CaO	CuO
1	(2223)	1.892	12.47	5.373	41.0	27.5	10.1	21.4
2	(2212)	1.740	12.41	4.915	46.8	31.5	5.7	16.3
3	(6126)	1.721	12.41	4.915	64.9	7.3	5.3	22.6
4	(1622)	1.864	12.46	5.297	16.1	64.8	7.9	11.2
5	(3122)	1.687	12.39	4.762	61.7	13.8	10.1	14.3

* (2223) indicates superconductor Ti₂Ba₂Ca₂Cu₃O_x, for example.

*² Filter (5C) alone : 11.80 mg/cm² *³ Balance as fraction of filter

た。未知試料中ろ紙含有率はバランスとした。以上のようにして算出された未知試料中 TiNO₃, Ba(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, 及び Cu(NO₃)₂·3H₂O 含有率を Ti₂O₃, BaO, CaO 及び CuO 含有率に換算し、換算値の和を混合溶液の場合は 100 wt% に、超電導体 (2223), (2212) の場合はそれぞれ 97.10 wt%, 99.34 wt% (3・2 で述べる試料成分の湿式化学分析値の和) に規格化することにより、試料成分を定量した。

混合溶液定量時には、各混合組成において分析試料を 7 枚ずつ調製し、このうち TiL_{α1}, BaK_α, CaK_α 及び CuK_α 線すべての強度がそれぞれの平均強度に最も近い分析試料 1 枚ずつ計 5 枚を基準試料とし、他を未知試料とした。超電導体定量時には、調製した 8 枚の分析試料のうち任意の 1 枚を基準試料とし、他を未知試料とした。

2・3・2 Lachance-Traill 法

L-T 法では (2) 式に示す α 係数を経験的に (複数個の基準試料の組成と強度の関係から) 求めることにより定量する⁹⁾ (m_i は未知試料系に固有な定数)。

$$C_i = m_i I_i (1 + \sum_{j \neq i} \alpha^{L-T}_{ij} C_j) \dots\dots\dots (2)$$

この式は、FP 法の式 (1) を

$$C_i = \alpha_{io} I_i [1 + \sum_{j \neq i} (\alpha_{ij}/\alpha_{io}) C_j] \dots\dots\dots (3)$$

のように変形したものと同一形式になることがわかる。FP 法と正確度を比較するために検量線法のうち L-T 法を選んだのは、このように関数型による影響を避けるためである。

2・4 超電導体の湿式化学分析

XRF による超電導体定量時の正確度 σ_d を算出するために必要となる超電導体中の Ti₂O₃, BaO, CaO 及び CuO 基準含有率 (以下基準値) を以下のようにして求めた。

Ti₂O₃ の基準値は、試料 0.4~0.5 g を硝酸溶解後 (硝酸溶液), 炭酸ナトリウム水溶液で pH を 2~3 に調整し、キシレノールオレンジを指示薬として EDTA 滴定法 (1/100 M) により求めた¹³⁾。CuO の基準値は、Ti³⁺ 滴定後の溶液に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を加え pH を 5~6 に調整後、EDAT 滴定法 (1/100 M) により求

めた¹⁴⁾。BaO の基準値は、硝酸溶液に硫酸を加え BaSO₄ を秤量型とする重量分析法¹⁵⁾ で求めた。CaO の基準値は、BaSO₄ 沈殿生成時のろ液にアスコルビン酸を加え溶液中 Ti³⁺ を Ti⁴⁺ に還元後炭酸アンモニウムで中和し、しゅう酸アンモニウムを加え CaC₂O₄·H₂O を秤量型とする重量分析法で求めた¹⁶⁾。アルコールビンの添加は、この中和時に Ti³⁺ がコロイド (Ti₂O₃·xH₂O) として沈殿する¹⁷⁾ のを防ぐためである。

3. 実験結果

3・1 試料溶液調製濃度及び滴下量の検討

試料溶液濃度は、酸化物換算 50 mg/ml 以上で溶液保存時に Ba(NO₃)₂ が析出するため (X 線回折で確認), 20 mg/ml とした。

また、ろ紙上への溶液適正滴下量を、PB 比・感度及び X 線吸収補正量から以下のように検討した。まず (2223) 組成の混合溶液滴下量とピークプロファイルから求めた分析線の PB 比との関係を調べ Fig. 1 に示した。

滴下量 10~200 μl の範囲で、PB 比は滴下量増大とともに増大することがわかる。

次に、混合溶液 (Table 1 の No. 1~5) 滴下量 10~

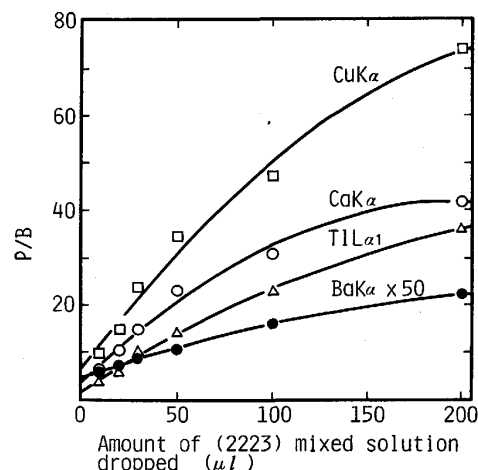
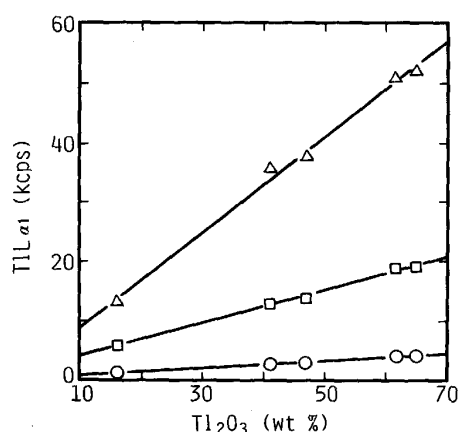


Fig. 1. Relation between amount of (2223) mixed solution dropped and Peak-to-Background ratio.

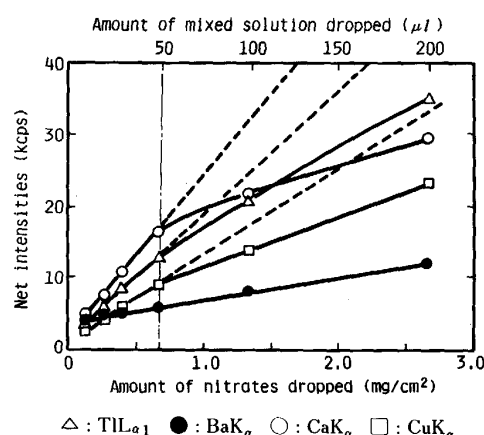
200 μ l における感度の一例として Tl_2O_3 含有率と $\text{TlL}_{\alpha 1}$ 線正味の強度との関係 (検量線) を Fig. 2 に示す. 滴下量増大とともに感度 (検量線の傾き) が増大することから, Fig. 1 の結果と併せ, 滴下量は 10~200 μ l の範囲で多いほど良いことがわかる.

一方 (2223) 組成の混合溶液を 10[†], 20[†], 30[†], 50, 100 及び 200 μ l 滴下して分析試料を調製し, 硝酸塩滴下量と分析線強度との関係を調べた. Fig. 3 に示すとおり滴下量 50 μ l 以下 (鎖線左側) では, 滴下量と $\text{TlL}_{\alpha 1}$, BaK_{α} , CaK_{α} 及び CuK_{α} 線強度とは直線関係になった. しかしながら滴下量が 50 μ l を超えると, 上記直線関係から下へはずれこの程度は $\text{TlL}_{\alpha 1} \leq \text{CuK}_{\alpha} < \text{CaK}_{\alpha}$ と波長増大順に顕著になった (波長最短の BaK_{α} 線の強度は滴下量 200 μ l まで直線関係を維持). 従って分析試料調製時の滴下量を 50 μ l 以下とすることによ



Amount of (2223) mixed solution dropped (μ l);
○: 10 □: 50 △: 200

Fig. 2. Analytical curves for $\text{TlL}_{\alpha 1}$.



△: $\text{TlL}_{\alpha 1}$ ●: BaK_{α} ○: CaK_{α} □: CuK_{α}

Fig. 3. Relation between amount of (2223) nitrates dropped and X-ray net intensities (experimental; line with dot represents specimen preparation conditions).

り, 低強度域から直線外挿した X 線強度値からの強度のずれは小さくなり定量時の補正量が小さくなる.

以上述べたように, 分析線の PB 比・感度の増大には滴下量は 10~200 μ l の範囲で多いほど良く, 定量計算時の補正量 (従って一般に補正誤差) 低下には滴下量を 50 μ l 以下とする必要がある. そこで本実験では 50 μ l (酸化物換算で 0.353 mg/cm^2) を試料溶液の適正滴下量として分析試料調製を行った. なお, 滴下量 50 μ l は分析試料調製時に 1 回の試料溶液滴下でろ紙からこぼれない滴下量範囲の上限でもあり, この時ろ紙上に溶液が均一に広がることから, 分析試料調製技術上も適正である.

3.2 混合溶液及び超電導体定量の正確度

前節で適正と確認された条件で分析試料を調製し, 混合溶液及び超電導体定量の正確度を求めた. Table 4 に各混合溶液から調製した未知試料の, 及び全未知試料定量の σ_d (秤取量との差) を示す. 混合溶液 No. 2 中の Tl_2O_3 , BaO 定量時にそれぞれ 1.12 wt%, 1.28 wt% と悪い点を除けばすべて 0.84 wt% 以下と比較的良好であった. 混合溶液 No. 2 中 Tl_2O_3 及び BaO 定量の σ_d が大きいのは主としてろ紙上への硝酸塩の析出むらを反映する $\sigma_{n-1} (= \sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 / (n-1)})$, x : 定量値, n : 試料数) が 0.95 wt% 及び 1.08 wt% と大きかったためである. 全未知試料中 Tl_2O_3 , BaO , CaO 及び CuO 定量の σ_d はそれぞれ 0.56 wt%, 0.76 wt%, 0.36 wt% 及び 0.25 wt% と比較的良好であった. 特に (2223) 組成 (No. 1) では Tl_2O_3 , BaO , CaO 及び CuO につき個々の σ_{n-1} (それぞれ 0.23 wt%, 0.29 wt%, 0.22 wt% 及び 0.04 wt%) にほぼ等しく, 繰返し分析の平均値 (それぞれ 40.9 wt%, 27.6 wt%, 10.2 wt% 及び 21.3 wt%) が標準組成 (Table 3) とほぼ一致することから, 定量計算による誤差は小さいことがわかった.

基準試料個数が少ない場合における FP 法の有効性を確かめる目的で, 比較として上と同一の基準試料及び

Table 4. Analytical accuracies σ_d^* 's of mixed solution components with five standards each*² from respective mixed solution (wt%).

No.	Phase* ³	Tl_2O_3	BaO	CaO	CuO	n^*
1	(2223)	0.31	0.32	0.26	0.09	6
2	(2212)	1.12	1.28	0.35	0.46	6
3	(6126)	0.46	0.78	0.10	0.33	6
4	(1622)	0.23	0.84	0.64	0.17	6
5	(3122)	0.37	0.60	0.44	0.10	6
1-5		0.56	0.76	0.36	0.25	30

* $\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum (x - C)^2}{n-1}}$ ¹⁸⁾¹⁹⁾ x : Found, C : Taken, n : Number of specimens

*² Specimen whose analytical line intensities were nearest to mean intensities of seven specimens were chosen as a standard.

*³ (2223) indicates superconductor $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, for example.

[†] 滴下量 30 μ l 以下の分析試料は, ろ紙上に溶液を均一に広げるため, 溶液滴下直後に水を 30~50 μ l 滴下した.

未知試料を用い L-T 法により混合溶液を定量した。その結果、全未知試料定量の σ_d (秤取量との差) は Ti_2O_3 , BaO , CaO 及び CuO につきそれぞれ 1.49 wt%, 1.98 wt%, 0.33 wt% 及び 0.54 wt% とほぼ同等の CaO を除き増大した。すなわち基準試料個数が少ない場合は、L-T 法に比べ FP 法の方がより正確に定量できることが確認された。

次に超電導体を試料として FP 法による σ_d (湿式化学分析値との差) を求めた。このために必要となる超電導体中 Ti_2O_3 , BaO , CaO , 及び CuO 基準値には、10 回の湿式化学分析の平均値を用いた。各平均値は (2223) の場合それぞれ 46.24 wt%, 23.11 wt%, 9.23 wt% 及び 18.52 wt%, (2212) の場合それぞれ 43.59 wt%, 31.71 wt%, 6.43 wt% 及び 17.61 wt% であった。各平均値の合計が (2223) で 97.10 wt%, (2212) で 99.34 wt% といずれも 100 wt% 未満となったのは、超電導体 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6+y}$ が化学量論値よりも酸素を過剰に含有する事実と一致する ($y > 0$)。上記の化学分析値を基準値とすることにより求めた超電導体中 Ti_2O_3 , BaO , CaO , 及び CuO 定量の σ_d は、(2223) でそれぞれ 0.70 wt%, 1.06 wt%, 0.17 wt%, 0.29 wt%, (2212) でそれぞれ 0.53 wt%, 0.73 wt%, 0.14 wt%, 0.19 wt% と比較的良好であった。(2223) 中 BaO 定量の σ_d がやや大きいのは、対応する σ_{n-1} が 0.92 wt% と大きかったためである。

試料溶解過程で生じる誤差要因を明らかにする目的で、比較として混合溶液定量時の基準試料を用い FP 法により超電導体を定量した。Table 5 に示すとおり、(2223) 中 BaO , CaO , CuO 定量値及び (2212) 中 BaO , CaO 定量値には順に +, -, -, +, - の誤差が見られたために、これらの σ_d は超電導体を基準試料とした場合に比べ増大した。これらの誤差は、両者の差が基準試料調製条件のみであることを考慮すると、試料溶解過程で生じたものと思われる。しかしながら、未知試料と類似の (今の場合同一の) マトリックスを有する組成既知の試料から未知試料と同一の試料溶解過程を経て基準試料を調製することにより、上記のように誤差は小さく σ_d も低下することがわかった。

4. 考 察

4.1 硝酸塩滴下量と X 線吸収補正量との関係

(2223) 硝酸塩滴下量 ($6 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^3 \text{ mg/cm}^2$) と、NRLXRF の定量計算式 (3) 中の α 係数のうち $1/\alpha_{i0}^{+2}$,

¹² ここでは I_i を、「純物質 i を基準とする相対 X 線強度」としたので α_{i0} は無名数である。

Table 5. Analytical errors of high- T_C and low- T_C superconductors with five standards * each from respective mixed solution (wt%).

Sample*2	Ti_2O_3	BaO	CaO	CuO
H1	-1.4	4.0	-1.7	-0.7
H2	-0.3	2.4	-1.6	-0.4
H3	0.3	1.4	-1.3	-0.3
H4	-0.2	2.2	-1.5	-0.4
H5	-1.0	3.5	-1.8	-0.6
H6	-1.3	3.9	-1.7	-0.7
H7	-0.3	2.6	-1.7	-0.4
H8	1.3	0.3	-1.6	0.1
σ_d	0.97	3.00	1.73	0.52
L1	0.4	0.6	-1.2	0.2
L2	-0.3	1.8	-1.3	-0.1
L3	0.1	1.0	-1.1	0.1
L4	-0.3	1.6	-1.2	-0.1
L5	-0.1	1.3	-1.2	0.0
L6	0.0	1.2	-1.2	0.1
L7	-0.3	1.4	-1.1	0.0
L8	1.4	-0.5	-1.2	0.4
σ_d	0.59	1.34	1.27	0.19

* Standards used were the same as those in Table 4.

*2 Hn: High- T_C superconductor $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, Ln: Low- T_C superconductor $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$.

$V(\alpha_{ij}/\alpha_{i0})C_j$ (以下 Σ 値) おおのとの関係及び蛍光 X 線強度との関係を算出し、X 線吸収補正量について考察した。

このうち $1/\alpha_{i0}$ は、Fig. 4 に示すように滴下量 w —以下 w を硝酸塩換算した mg/cm^2 単位で示す—が 0.6 (分析試料調製条件) 以下ではほぼ一定であるが、これを超えると増大し、 $w \geq 600$ で飽和した ($i = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の場合ほぼ一定)。同様に Σ 値は、Fig. 5 に示すように $w \leq 0.6$ ではほぼ一定であるが、これを超えると増大し、 $w \geq 600$ で飽和した。増大の程度が $\text{TiNO}_3 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ となるのは ($i = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の場合ほぼ一定)、共存化合物による吸収の影響がこの順に増大するためである。また、 $w \leq 0.6$ で Σ 値がほぼ一定となるのは、 $\Sigma C_j \div C_{\text{cellulose}}$ とみなせることから共存化合物 j のうちろ紙による吸収 (Σ 値 < 0 であることから、実際は吸収が弱まることによる強調) を表している。

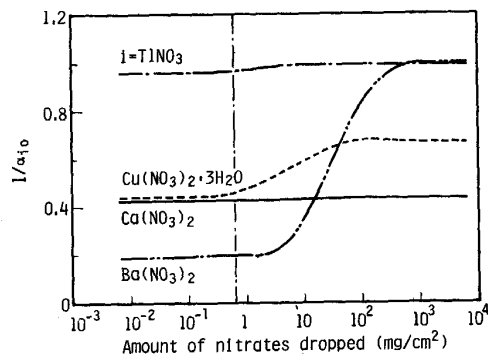


Fig. 4. Relation between amount of (2223) nitrates dropped and $1/\alpha_{i0}$.

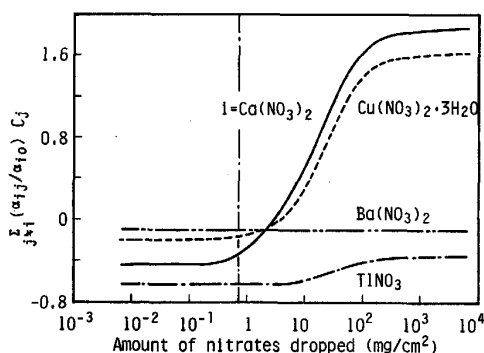


Fig. 5. Relation between amount of (2223) nitrates dropped and $\sum_{j=1}^4 (\alpha_{ij}/\alpha_{i0}) C_j$.

次に、X線理論強度式を用い滴下量と蛍光X線強度の大部分を占める一次蛍光X線強度 $I(ip)$ との関係を考察した。例えば単色線励起の場合、

$$I(ip) = \frac{\rho}{\sin \phi} I_0(\lambda) k(ip) \mu_i(\lambda) C_i \cdot \frac{1 - \exp \left\{ - \left[\frac{\mu(\lambda)}{\sin \Phi} + \frac{\mu(ip)}{\sin \phi} \right] w \right\}}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \Phi} + \frac{\mu(ip)}{\sin \phi}}$$

ただし、

$k(ip)$: 化合物 i 中の金属元素から発生する蛍光X線 p の種類により決まる定数

Φ, ϕ : 入射角, 取出角

$I_0(\lambda)$: 波長 λ の一次X線強度

$\mu(\lambda), \mu_i(\lambda)$: 波長 λ のX線に対する分析試料, 化合物 j の質量吸収係数, $\mu(\lambda) = \sum_j \mu_j(\lambda) C_j$

ρ, ρ_i : 分析試料, 化合物 i の密度

w : 膜厚 (単位面積当たり質量)

と表され、 $w \approx 0$ の時に指数部分を w の2次項まで展開すると

$$I(ip) \approx \frac{\rho}{\sin \phi} I_0(\lambda) k(ip) \mu_i(\lambda) C_i \left\{ w - \frac{1}{2} \left[\frac{\mu(\lambda)}{\sin \Phi} + \frac{\mu(ip)}{\sin \phi} \right] w^2 \right\}$$

となる。 w が小さいうちは吸収項 $-1/2 [\mu(\lambda)/\sin \Phi + \mu(ip)/\sin \phi] w^2$ が無視できるため $w-I(ip)$ 関係曲線は上に凸とはならないが、^{†3} w の増大とともに吸収項のX線強度に対する寄与度が大きくなり、関係曲線は Fig. 3 に示したように上に凸となることがわかる。

以上のことから、X線吸収補正量 (従って一般に補正誤差) 低下の視点からは硝酸塩滴下量を硝酸塩換算で 0.6 mg/cm^2 より増大させることは不利であることが、

^{†3} w の増大とともに硝酸塩の質量分率 C_i が増大し $\rho, \mu(\lambda)$, 及び $\mu(ip)$ も増大するため、 $w-I(ip)$ 関係曲線を上に凸とする因子は吸収項のみである。

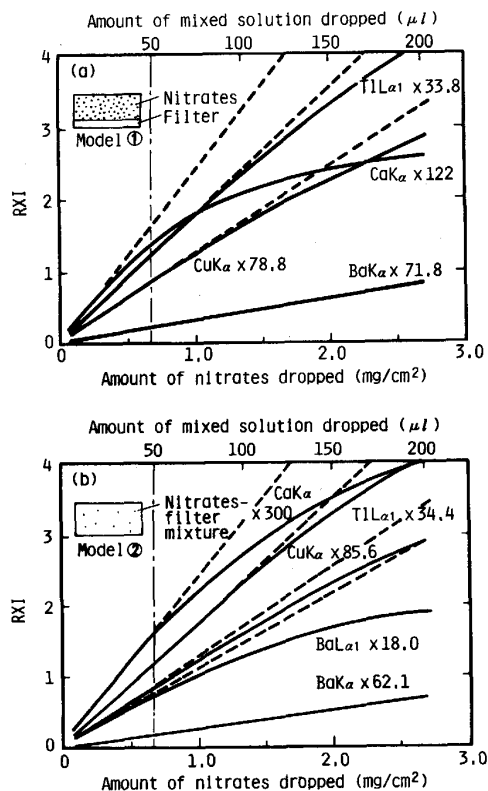
3・1 で実験上確認されたのに続き理論強度式上確認された。

4・2 X線吸収程度の分析試料モデルによる差異

混合溶液滴下量 $50 \mu\text{l}$ (分析試料調製条件) では、Fig. 2 に Tl の例を示したように検量線はほぼ直線となる。しかしながら、正確な定量のためには滴下量 $50 \mu\text{l}$ においても共存化合物の影響を定量計算において補正する必要がある。本節では分析試料モデルとして、①ろ紙及びろ紙上の均質な混合硝酸塩膜からなる二層膜 (ろ紙の存在は無視)、②ろ紙と硝酸塩が均質に混合した単層膜、の二種を想定し、定量計算に用いた後者がより実在の分析試料に近いことを示す。

それぞれの分析試料モデルについて、(2223) 組成の硝酸塩滴下量と分析線強度との関係を二次励起までを考慮した理論強度式 (NRLXRF) を用いて計算した。この強度式にモデル中 TlNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及びろ紙の質量分率 (滴下量に依存)・モデルの膜厚を入力し、膜厚補正・吸収励起補正により、モデルから発生する分析線の相対強度 (RXI) を算出した。RXI の基準は、膜厚 ∞ の各硝酸塩から発生する分析線強度とした。

モデル①についての結果は Fig. 6(a) に示すとおり、滴下量 $50 \mu\text{l}$ (鎖線) 以上では RXI が低滴下量域からの外挿値 (破線) に比べ低下し、その程度は $\text{TlL}_{\alpha 1} \leq \text{CuK}_{\alpha} < \text{CaK}_{\alpha}$ の順に増大した (BaK_{α} 線強度は低下せず)。滴下量 $25 \mu\text{l}$ 以上で CaK_{α} 線強度が既に直線から下へはずれていることを除き、滴下量 $50 \mu\text{l}$ 以上での分析線強度低下程度の順序は Fig. 3 の実験結果と一致した。この順序は、 $\text{BaK}_{\alpha} < \text{TlL}_{\alpha 1} < \text{CuK}_{\alpha} < \text{CaK}_{\alpha}$ と波長増大順に硝酸塩のX線吸収断面積²⁰⁾が増大することから理解できる。モデル②についての結果は Fig. 6(b) に示すとおり、モデル①とは異なり滴下量 $50 \mu\text{l}$ (鎖線) 以下で滴下量と CaK_{α} 線強度はほぼ直線関係であり Fig. 3 の実験結果と一致した。しかしながら、滴下量 $50 \mu\text{l}$ 以上で CaK_{α} 線強度の低下程度は Fig. 3 に比べ小さい。すなわち、滴下量 $50 \mu\text{l}$ 以下では溶液がろ紙内部へ均一に拡散するため実在の分析試料はモデル②に近いが、 $50 \mu\text{l}$ を超えると Photo. 1 に分析試料の SEM 像を滴下量ごとに示したように硝酸塩がろ紙上に堆積するようになりモデル①に近づくものと思われる。従って、滴下量 $50 \mu\text{l}$ の分析試料を用いる定量計算において、モデル②を仮定したことは適正である。また、モデル②から発生する $\text{BaL}_{\alpha 1}$ 線強度は、Fig. 6(b) に示すとおり滴下量 $25 \mu\text{l}$ で既に直線から下へはずれ始めており、他の $\text{TlL}_{\alpha 1}$, CaK_{α} 及び CuK_{α} 線に対する適正滴下量 $50 \mu\text{l}$ で



(a) Calculated under model ① in picture
(b) Calculated under model ② in picture
RXI is relative value to line intensity from infinite-thick nitrates layer on filter.

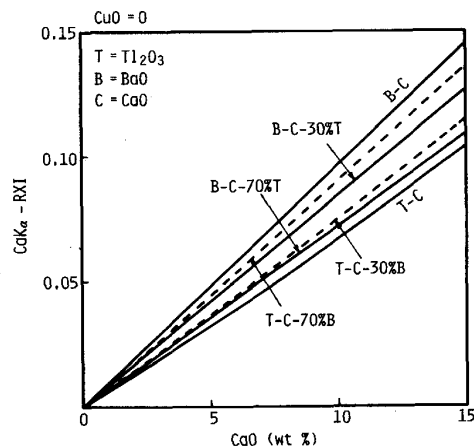
Fig. 6. Relation between amount of (2223) nitrates dropped and RXI (line with dot represents specimen preparation conditions).

は定量計算時の補正量が大きくなる。そこで Ba の分析線には K_{α} 線を用いた。

4.3 吸収励起効果

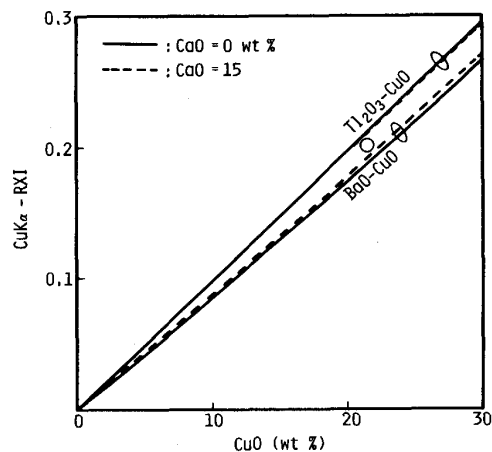
吸収励起効果は FP 法では定量計算の過程で理論的に補正されるが、吸収励起の傾向を知ることは試料組成の変動に伴う分析強度の変動を予測する上で興味深い。

そこで、試料組成と $TlLa_1$, BaK_{α} , CaK_{α} , 及び CuK_{α} 線の RXI との関係を NRLXRF を用い測定条件 (Table 2) と同一の条件下で計算し、このうち試料組成と CaK_{α} 及び CuK_{α} 線の RXI との関係を Fig. 7, 8 に示した。RXI の基準は、例えば CaK_{α} 線では CaO 100 wt% の試料を $Ca(NO_3)_2$ の形態で紙上に酸化物換算で 0.353 mg/cm^2 滴下して調製した分析試料とした。Fig. 8 中の ○印は超電導体 (2223) の組成を示す。この他に、「試料中 Tl_2O_3 wt% - $TlLa_1 \cdot RXI$ 」[「試料中 BaO wt% - $BaK_{\alpha} \cdot RXI$ 」] 関係曲線は、 CaO 含有率 15 wt% 以下で Tl_2O_3 - BaO - CaO - CuO 系試料中 Tl_2O_3 [BaO] を BaO [Tl_2O_3] または CuO で置換しても、また BaO [Tl_2O_3] を CuO で置換しても吸収励起効果が小さくほぼ直線となる。



RXI is relative value to CaK_{α} line intensity from specimen composed of ideally mixed $Ca(NO_3)_2$ and filter. Characteristics of simulated specimens were the same as those of real specimens.

Fig. 7. Calculated results for relation between CaO wt% in samples and CaK_{α} -RXI.



RXI is relative value to CuK_{α} line intensity from specimen composed of ideally mixed $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ and filter. Characteristics of simulated specimens were the same as those of real specimens.

Fig. 8. Calculated results for relation between CuO wt% in samples and CuK_{α} -RXI.

5. 結 論

超電導体 (2223) 及び (2212) の組成分析にろ紙点滴-FP 法による蛍光 X 線分析法を適用し、以下の知見を得た。

(1) PB 比・感度を維持し、X 線吸収の影響を小さくするため、(i) 分析試料の調製は、試料 1 g を硝酸 (1+1) 10 ml で加熱溶解後、ろ紙上に酸化物換算で 0.353 mg/cm^2 滴下して行う。(ii) 基準試料には、未知試料と類似のマトリックスを有する組成既知の試料から、未知試料と同一の試料溶解過程を経て調製した分析試料を用いる。(iii) 定量計算時の分析試料モデルは、硝酸塩とろ

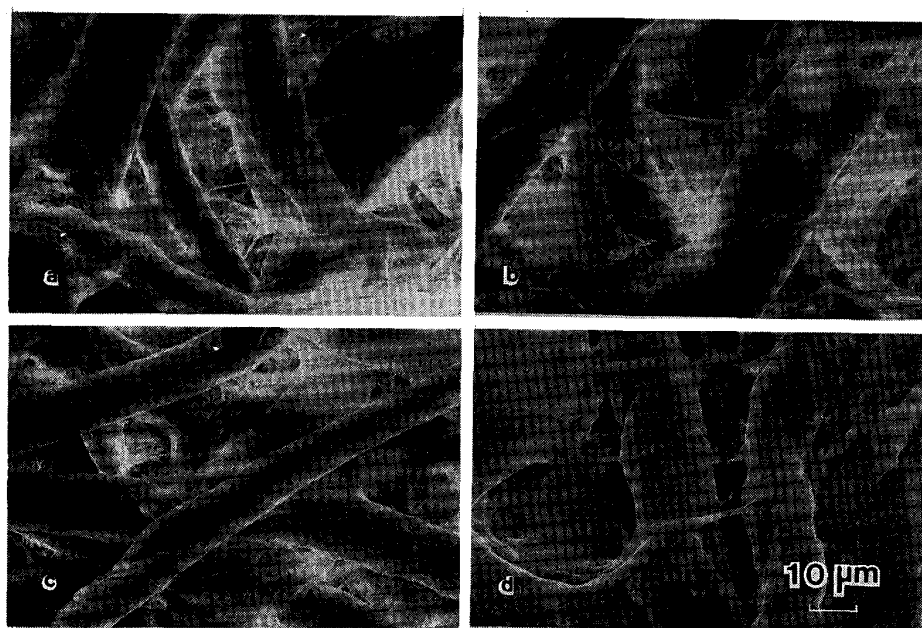
Amount of mixed solution dropped (μl); a: 0 b: 10 c: 50 d: 200

Photo. 1. SEM images of (2223) nitrates precipitated on formed filters.

紙の均質混合物とする。

(2) Tl_2O_3 , BaO , CaO 及び CuO 成分定量の正確度 σ_d (湿式化学分析値との差) は, (2223) の場合それぞれ 0.70 wt%, 1.06 wt%, 0.17 wt% 及び 0.29 wt%, (2212) の場合それぞれ 0.53 wt%, 0.73 wt%, 0.14 wt% 及び 0.19 wt% と比較的良好な値となった。

(3) 基準試料個数が少ない場合は, 検量線法 (L-T 法) に比べ FP 法の方がより正確に定量できる。

(4) X 線理論強度の計算から, $\text{TlL}_{\alpha 1}$, BaK_{α} , CaK_{α} 及び CuK_{α} 線強度のうち, CaK_{α} 及び CuK_{α} 線強度にのみ顕著な吸収励起効果が現れた。

文 献

- 1) Z. Z. SHENG and A. M. HERMANN: *Nature*, **332** (1988), p. 55, p. 138
- 2) 例えば E. P. BERTIN: *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis* (1970) [Plenum Press]
- 3) 柴田雄次, 木村健二郎: 無機化学全書 X-1-2 (1966), p. 236 [丸善]
- 4) R. TERTIAN and F. CLAISSE: *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis* (1982), p. 319 [Heyden & Son Ltd.]
- 5) M. MURATA and K. MUROKADO: *X-Ray Spectrom.*, **11** (1982), p. 159
- 6) 安井規子, 山本 公, 安原英子, 松村泰治, 安部忠廣, 宮地一明, 牧野義和: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1790
- 7) J. W. CRISS and L. S. BIRKS: *Anal. Chem.*, **40** (1968), p. 1080
- 8) J. W. CRISS, L. S. BIRKS and J. V. GILFRICH: *Anal. Chem.*, **50** (1978), p. 33
- 9) G. R. LACHANCE and R. J. TRAILL: *Canadian Spectroscopy*, **11** (1966), p. 43
- 10) 畑 一夫, 他: 化学便覧基礎編 I (日本化学会編) (1984), [丸善]
- 11) J. W. CRISS: NRLXRF, A Fortran Program for X-Ray Fluorescence Analysis, Program No. DOD00065 (1977) [Computer Software Management and Information Center (COSMIC)]
- 12) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5** (1966), p. 886
- 13) 上野景平: キレート滴定法 (1972), p. 397 [南江堂]
- 14) 上野景平: キレート滴定法 (1972), p. 299 [南江堂]
- 15) 新実験化学講座 (中埜邦夫, 吉野諭吉編) (1976), p. 67 [丸善]
- 16) 新実験化学講座 (中埜邦夫, 吉野諭吉編) (1976), p. 61 [丸善]
- 17) 柴田雄次, 木村健二郎: 無機化学全書 X-1-2 (1966), p. 244 [丸善]
- 18) 川村和郎, 渡部 弘, 内田虎男, 小口春雄: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1892
- 19) 秋吉孝則, 岩田年一, 竹内 力: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2083
- 20) W. H. McMASTER, N. K. del GRANDE, J. H. MALLET and J. H. HUBBELL: Lawrence Radiation Laboratory Rept. UCRL-50174 (1969), p. 325 [NBS]