

ミリグラム量酸化物超電導体試料の ガラスビード・理論 α 係数補正蛍光X線分析

佐藤 幸一*・伊藤 真二*・大河内 春乃*

X-ray Fluorescence Analysis on mg Order of Oxide Super Conductors
by Glass Bead Technique and Matrix Correction Using Theoretical Alpha Coefficients

Koichi SATO, Shinji ITOH and Haruno OKOCHI

Synopsis : The X-ray fluorescence analysis using the glass bead technique was applied for the determination of major components (La, Sr, Cu, Ba, Ni, Y, Zn, Bi, Pb, Ca, Tl, Nd and Ce) in small samples of various oxide superconductors. A Pt-5%Au crucible newly designed for small amounts of samples was employed for melting and casting vessel. Ten milligrams of sample was fused with 500mg of sodium tetraborate containing 20 mass % of lithium carbonate for the analysis of La and Y system superconductors. Five hundred mg sodium tetraborate containing 15 mass % of lithium hydroxide and 500mg of lithium tetraborate containing 10 mass % of lithium carbonate were used for Bi and Nd system one, respectively. For the analysis of Tl system one, in which Tl_2O_3 has a low boiling point and toxicity, 1500mg of sodium disulfate containing 12 mass % of sodium tetraborate was superior in fusing at a low temperature (ca. 400°C). The synthetic calibration standards were prepared with each oxide prefused with a fusing mixture, which contained 10 mass % of an analyte. The effect of coexisting elements were corrected with the theoretical alpha coefficients correction method. The relative standard deviations (RSDs) of repetitive seven measurements for the determined values of each analyte were less than 1%. The analytical values of various samples were in good agreement with those obtained by chemical analysis.

Key words : X-ray fluorescence analysis ; theoretical alpha coefficients ; glass bead technique ; lanthanum ; strontium ; copper ; barium ; nickel ; yttrium ; zinc ; bismuth ; lead ; calcium ; thallium ; neodymium ; cerium ; superconductor.

1. 緒言

酸化物超電導体は高磁界、高電流密度において高い臨界温度を示すことから、エネルギー・運輸・情報通信分野などへの応用が期待されている。酸化物超電導体の研究開発過程においては、金属元素の組成比は超電導特性を大きく左右することから、化学組成を正確に知る必要がある。しかし、一般に組成分析用として使用できる試料量は極めて少なく、少量試料分析が要望されている¹⁾。そこで、化学分析にも匹敵する正確さで精度良く迅速に定量できる少量試料による主成分分析法の確立を目的に研究した。

酸化物超電導体の分析方法としては既に蛍光X線分析法(XRF)によりY系超電導体²⁾及びTl系超電導体³⁾、高周波誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)によりLa系、Y系及びBi系超電導体⁴⁾について報告されている。しかし、いずれも特定の酸化物超電導体についての分析法である。酸化物超電導体としては $La_{2-x}M_xCuO_4$ (La系, $M=Sr, Ba$), $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_7$ (Y系, $M=Ni, Zn$), $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$, $Bi_{1-x}Pb_xSrCaCuO_y$ (Bi系, $n \geq 1$), $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$

(Tl系, $n \geq 1$) 及び $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_yCuO_4$ (Nd系)等があり⁵⁾、いずれの試料にも適用できる分析法の確立は一つの課題である。

XRF法は非破壊分析で多元素同時定量が可能であるが、共存元素の影響が大きい。著者らは、既に、共存元素の影響の補正法として、de Jongh⁶⁾の理論 α 係数補正法を含Nbスラグ⁷⁾、ニッケル基耐熱合金粉⁸⁾及びチタン合金⁹⁾に適用し良好な結果を得た。

本報告においては、de Jonghの理論 α 係数補正法を用い、試料調整法としては著者らが一連の研究を進めているガラスビード法^{7)~9)}を適用し、種々の酸化物超電導体の分析法について検討した。特にTl系超電導体中の Tl_2O_3 は沸点が低く、かつ人体への毒性が強く、分析法によっては環境汚染の問題¹⁰⁾がある。 Tl_2O_3 の揮散のないガラスビード試料作製のための融剤及びビード試料作製条件を始めとし、それぞれの酸化物超電導体に適したガラスビード試料作製法について検討した。また、試料採取量が少なくてもガラスビード試料の調整を可能とするPt-5%Au融解鋳込み兼用型をつばを新たに設計し、La系、Y系、Bi系、Tl系及びNd系酸化物超

電導体のLa, Sr, Cu, Ba, Ni, Y, Zn, Bi, Pb, Ca, Tl, Nd及びCeの13元素の定量を行った。その結果、正確さ・精度共に優れた少量試料による多元素同時定量法を確立した。

2. 実験方法

2・1 装置及び測定条件

XRF装置はフィリップス社製波長分散形(PW-1400形), X線管球はRh対陰極管(出力3kW)を使用した。秤量にはA&D社製超高精度セミマイクロ電子天秤(ER-182A形, 最小感度:0.01mg)を使用した。融解温度の測定は横河電機社製デジタル・サーモメーター(2455形)を使用した。測定スペクトル線はSr, Ca, Cu, Y, Zn及びNiはK α 線を, Bi, Pb, Tl, Ba, Nd, Ce及びLaはL α 線を用いた。測定条件は各元素の測定精度の向上及び迅速性を考慮し, Table 1のように定めた。

2・2 試薬

融剤はNa₂B₄O₇(関東化学製), Li₂B₄O₇(富山化学製)及びNa₂S₂O₇(小宗化学製), 助剤はLiOH(小宗化学製)及びLi₂CO₃(小宗化学製), 剥離剤はKI(小宗化学製)の特級試薬を用いた。10質量%基準試料の調整には, Bi₂O₃(添川理化学製), PbO(添川理化学製), CaCO₃(高純度化学製), SrCO₃(高純度化学製), CuO(高純度化学製), La₂O₃(和光純薬工業製), Y₂O₃(和光純薬工業製), BaCO₃(高純度化学製), NiO(高純度化学製), ZnO(和光純薬工業製), Nd₂O₃(フルウチ化学製)及びCeO₂(レアメタリック製)及びTl₂O₃(JMC製)を用いた。Na₂B₄O₇及びLi₂B₄O₇は500°Cで4h, La₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, CeO₂は1200°Cで2h, CuOは600°Cで2h, その他の試薬は全て110°Cで2h乾燥して使用した。

2・3 試料

実試料は研究開発した各種酸化物超電導体の内, Bi系(BiPb-1: Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu-O(1), BiPb-2: Bi_{0.8}Pb_{0.2}

SrCaCu-O(2), BiPb-3: Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu-O(3), Bi-1: BiSrCaCu₂-O(1), Bi-2: BiSrCaCu₂-O(2)), Y系(Y-1#1: YBa₂Cu_{2.91}Ni_{0.07}-O, Y-1#2: YBa₂Cu_{2.82}Ni_{0.18}-O, Y-2#1: YBa₂Cu_{2.91}Zn_{0.07}-O, Y-2#2: YBa₂Cu_{2.82}Zn_{0.18}-O) La系(La-1#1: La_{1.92}Sr_{0.08}Cu-O, La-1#2: La_{1.85}Sr_{0.15}Cu-O, La-2#1: La_{1.92}Ba_{0.08}Cu-O, La-2#2: La_{1.85}Ba_{0.15}Cu-O, La-3#1: La_{1.92}Ba_{0.08}Cu-O, La-3#2: La_{1.85}Ba_{0.15}Cu-O), Nd系(Nd-1#1: Nd_{1.92}Ce_{0.08}Cu-O, Nd-1#2: Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu-O, Nd-2#1: Nd_{1.32}Ce_{0.27}Sr_{0.41}Cu-O, Nd-2#2: Nd_{1.3}Ce_{0.2}Sr_{0.5}Cu-O)を用いた。Tl系超電導体試料Tl-1: TlCaBaCu₂-O, Tl-2: Tl₂Ca₂Ba₂Cu₃-O, Tl-3: Tl₂CaBa₂Cu₃-O, Tl-4: TlCa₃BaCu₃-O, Tl-5: TlCa₂Ba₂Cu₃-Oは酸化物及び炭酸塩を用いて, Tl系超電導体の化学組成のものを合成して使用した。

2・4 理論 α 係数補正

理論 α 係数はde Jonghの開発した“ALPHAS”⁶⁾プログラムにより, X線管球から放射される一次X線のスペクトルの分布, X線光学系の幾何学的配置及び試料の組成等から理論的に求めた。また, 補正式は次式⁶⁾を用いた。

$$C_i = (D_i + E_i R_i) (1 + \sum \alpha_{ij} C_j)$$

ここで, C_i は元素iの濃度, E_i はkcpsあたりの含有量に対する検量線の傾き, D_i は濃度軸の切片, R_i は元素iのネット計数率(kcps), α_{ij} は元素iに対する元素jの影響の補正係数, C_j は元素jの濃度を表わす。本研究で使用したBi系, Tl系及びY系の α_{ij} 補正係数表をTable 2に示す。バックグラウンド補正, 理論 α 係数による補正等はX40 Version 3.1A

Table 2. Theoretical alpha coefficients.

Bi-containing superconductor

Coexisting element	Analyte				
	CaK α	CuK α	SrK α	PbL α	BiL α
Bi	0.201	0.299	1.136	0.614	0.530
Sr	0.114	0.098	0.395	0.267	0.011
Ca	0.043	0.189	0.209	0.207	0.201
Cu	0.039	0.159	0.574	0.561	0.539
Pb	0.216	0.296	1.195	0.640	0.546

Tl-containing superconductor

Coexisting element	Analyte			
	CaK α	CuK α	BaL α	TlL α
Tl	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	-0.014	0.023	-0.037	-0.006
Ca	-0.019	-0.008	-0.171	-0.040
Cu	-0.020	-0.012	-0.127	-0.002

Y-containing Superconductor

Coexisting element	Analyte		
	CuK α	YK α	BaL α
Y	0.146	0.660	0.177
Ba	0.698	0.869	0.187
Cu	0.232	0.904	0.057

Table 1. Experimental and instrumental conditions.

Spectrometer	Philips Model PW 1400 Automatic X-ray spectrometer
X-ray tube	Rhodium anode operated at 50kV, 50mA
Path	Vacuum 10Pa
Sample mask	Aluminium ϕ 10mm
Detectors	Gas flow-proportional counter and scintillation counter in tandem
Diffraction angles (2 θ)	
Peak	SrK α : 24.96°, CaK α : 113.13°, CuK α : 45.00°, NdL α : 72.06°, CeL α : 78.92°, ZnK α : 41.80°, YK α : 23.72°, NiK α : 48.59°, BiL α : 32.96°, PbL α : 33.91°, BaL α : 87.15°, TlL α : 34.80°, LaL α : 82.84°.
Background	SrK α : 24.36°, CaK α : 112.13°, CuK α : 44.30°, NdL α : 71.06°, CeL α : 77.92°, ZnK α : 40.80°, YK α : 23.22°, NiK α : 47.59°, BiL α : 32.26°, PbL α : 34.91°, BaL α : 86.15°, TlL α : 34.00°, LaL α : 81.84°.
Crystal	Lithium fluoride (LiF, 2d=0.4028nm)
Collimator	Coarse (550 μ m spacing)
Counting time	Peak: 20s, Background: 10s

(Copyright 1990 by Phillips Export B.V.)PW1400形スペクトロメータ専用ソフトウェアで処理した。

2・5 分析方法

試料10.00mg (0.01mgの桁まで読み取る) と、融剤としてBi系超電導体はLiOHを15質量%含む $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を500mg ($\pm 0.1\text{mg}$), Y系及びLa系超電導体は Li_2CO_3 を20質量%含む $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を500mg ($\pm 0.1\text{mg}$), Nd系超電導体は Li_2CO_3 を10質量%含む $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を500mg ($\pm 0.1\text{mg}$), Tl系超電導体は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を12質量%含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ を1500mg ($\pm 0.1\text{mg}$) を融解鑄込み兼用型るつぼにはかり取り, 良く混合する。これをガスバーナー上でTl系は1分間, Bi系は2分間, Y系, La系及びNd系は3分間加熱し融解する。融解状態であるるつぼ内に剝離剤としてKI 1mgを添加し (Tl系は添加しない) 十分攪拌した後に, $\phi 10\text{mm}$, 長さ約150mmのアルミニウム棒で半球状になっている融解物を上から軽く押し, るつぼの底面いっぱい押し広げ, $\phi 12\text{mm}$, 厚さ約2mmの円盤状のガラスビード試料を調製した。Table 1に示した条件で測定し, バックグラウンド補正後のX線強度に対して理論 α 係数による補正定量を行った。

3. 実験結果と考察

3・1 ガラスビード試料調製

3・1・1 融解鑄込み兼用型るつぼ

鉄鉱石類の蛍光X線分析方法¹¹⁾では試料0.5g, 融剤5g (試料に対する融剤の希釈率10)で $\phi 35\text{mm}$ のガラスビード試料を使用している。少量試料 (10mg) の場合この大きさのガラスビード試料を調製すると希釈率は500となる。Bi系超電導体BiPb-3を用いて希釈率500のガラスビード試料を調製し, 各元素の分析精度 ($n=7$) を求めたところRSD (%) でBi: 0.74, Pb: 0.98, Sr: 0.66, Ca: 1.05, Cu: 1.09であった。十分な精度が得られない原因として, X線強度が低いことが一因と考えられた。そこで, 低希釈率のガラスビード試料を調製してX線強度を増大することを検討した。少量の融剤での融解は, 融解物が少なく攪拌が十分できないため, 新たにPt-5%Auの融解鑄込み兼用型るつぼを設計した。るつぼの形状をFig. 1に示す。ガスバーナー上で操作ができるように, 通常使用しているPt-Auるつぼと同様な大きさ ($\phi 40\text{mm}$, 高さ30mm) とした。高さ18mmから底部まで傾斜させ, $\phi 12\text{mm}$ の底面とし, この傾斜の部分と底面を使い, 融解物を回転させることにより攪拌を行うようにした。このるつぼを使用することにより, 試料10mgに対する融剤の希釈率20では $\phi 5\text{mm}$, 希釈率30では $\phi 8\text{mm}$, 希釈率40では $\phi 10\text{mm}$, 希釈率50では $\phi 12\text{mm}$ のガラスビード試料が調製できた。融剤が少量になると融解物の攪拌が非常に困難となり, 攪拌が十分できる融剤の最少量は500mg (希釈率50)であった。希釈率50で $\phi 12\text{mm}$ のガラスビード試料は希釈率500で $\phi 35\text{mm}$ のガラスビード試料に比べ, 各元素

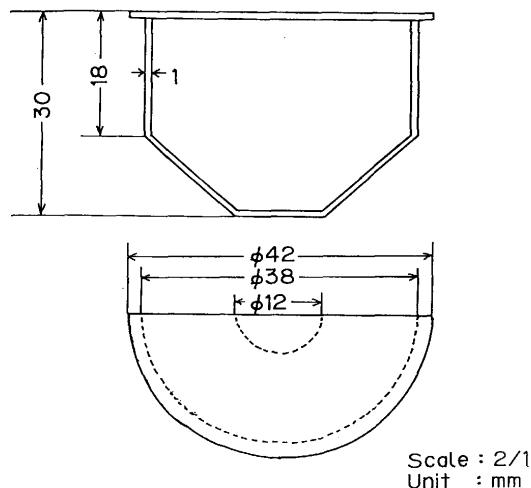


Fig. 1. Pt-5%Au crucible.

とも比較的強いX線強度が得られ, Table 7に示すようにRSDで0.5%以内と分析精度が向上した。また, Tl系超電導体では融剤の最少量は1500mg (希釈率150)であり, これ以下になると結晶が析出し割れが生じた。尚, 融剤500mgで調製できるガラスビード試料の厚さは約2mm, 融剤1500mgでは約2.5mmである。この厚さでは波長の短いSrK α 線 (0.877 nm) やYK α 線 (0.830nm) は試料が限界厚さ (5mm以上) に達していないため, 厚さによる影響を受けるが, 融剤の量を正確にはかり取ることにより, 試料を一定の厚さに調製でき, 厚さによる影響は無視できた。

3・1・2 融剤の検討

通常, XRF法においてはガラスビード試料調製のための融剤は $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mp: 917°C) あるいは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mp: 741°C) が用いられている。しかし, Bi系超電導体には, 低融点酸化物の Bi_2O_3 (mp: 820°C), PbO (mp: 888°C) 及び CuO (mp: 1026°C) が含まれ, 高温で融解すると揮散が考えられる。Y系, La系及びNd系超電導体には, 高融点酸化物 Y_2O_3 (mp: 2410°C), La_2O_3 (mp: 2315°C), Nd_2O_3 (mp: 1900°C) 及び CeO_2 (mp: 2600°C) が含まれ, 融解に時間を要し, かつ, Nd_2O_3 及び CeO_2 は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融剤では融解しない。また, Tl系超電導体の Tl_2O_3 (mp: 716°C) は人体への毒性が強い¹⁰⁾が, 約600°Cより蒸発し, 環境汚染が心配される等の問題点がある。

化学分析では融剤として, LiOH (mp: 445°C), NaOH (mp: 318°C), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (mp: 400°C), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (mp: 300°C), Li_2CO_3 (mp: 618°C), Na_2CO_3 (mp: 851°C), NaHSO_4 (mp: 315°C) 等が用いられているが, 一般にこれらの融剤による溶融物は結晶性で均一性に問題がある。そこで, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及び $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ をベースにこれらの試薬を助剤として適量添加することにより, 各種超電導体試料に適する非晶質のガラスビード試料の調製法を検討した。

Bi系超電導体は揮散防止のため低温で融解するため, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用い, 更に温度を下げるため助剤とし

て融点の低いLiOH, NaOHを添加して割れや失透のない非晶質のガラスビード試料の調製法を検討した。その結果, LiOHは15質量%添加することにより融解温度約700°Cで, 試料は2分間以内で完全に融解した。NaOHの添加は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と融点の差が有るためか, 良く混合せず助剤としては不適当であった。

Y系及びLa系超電導体の融解には $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ あるいは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独の融剤でも可能であるが, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみでは含有する Y_2O_3 , La_2O_3 の融解に5分間以上の時間を要した。そこで, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に Li_2CO_3 を20質量%添加し, 流動性を増加させると共に, 融解温度を約1000°Cにしたところ試料は3分間以内に融解した。

Nd系超電導体の融解は含有する Nd_2O_3 , CeO_2 が $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみでは融解せず, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみでは融解に5分間以上の時間を要した。そこで, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に Li_2CO_3 を10質量%添加し, 融解温度を約1050°Cに上げることで試料は3分間以内に融解することができた。なお, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に対し, LiOHは15質量%以上, Li_2CO_3 は20質量%以上, また $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に対し, Li_2CO_3 は10質量%以上添加すると結晶の析出や割れが生じ, ガラスビード試料が作製できなかった。

Tl系超電導体の融剤として, 融解温度が約700°CとなるLiOHを15質量%含む $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融剤を使用してガラスビード試料を作製し, ビード試料中に含有するTlを原子吸光法(AAS法)により定量し, 回収率を求めたが, 85%以上にはならなかった。そのため, ホウ酸系融剤による試料調製は困難であると判断し, 融点が約400°Cの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ を使用した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ のみでは溶融物は結晶質であるため, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を助剤として添加し非晶質なガラスビード試料を調製することを検討した。Fig. 2に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ を融剤としたガラスビード試料の非晶質化をX線回折法による回折パターンで示した。Fig. 2中AはTl系超電導体Tl-1($\text{TlBaCaCu}_2\text{-O}$)を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ のみで融解したもので, この融解物をそのまま分析試料とした場合, 結晶質であり均一性が問題となる。Bは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を5質量%添加した融剤で融解したもの, C及びDはそれぞれ10質量%及び12質量%添加した融剤で融解したものであり, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加量が増加すると共に非晶質化は進むが, 12質量%以上添加すると割れが生じた。12質量%の添加では完全な非晶質にならないが透明度のあるガラスビード試料が調製できた。なお, このガラスビード試料は非常に潮解性があるため, 試料調製後ただちにアルゴンガス, 窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で保存する必要がある。

3.1.3 酸化剤の検討

Bi系超電導体は Bi_2O_3 , PbO及びCuOなど還元されやすい酸化物を含み, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ あるいは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のみの融剤で融解した場合, 融解過程でPtと反応して, Ptるつぼの金属光沢が失われることが観察された。また, La, Y, Nd及びTl系超電導体はCuOを含み還元されることが考えられる。この

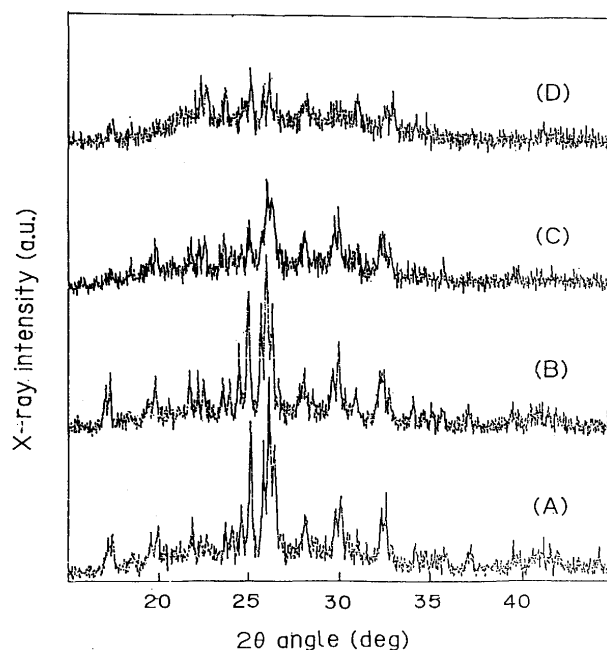


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of fused samples.

Cu target: 35kV-20mA

Sample: Tl-Ba-Ca-Cu-O

(A) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

(B) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 5\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

(C) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 10\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

(D) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 12\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

ような場合, BaOの添加¹³⁾あるいはSr(NO_3)₂の添加¹⁴⁾が有効であるとされている。また, Norrishら¹⁵⁾, Palmeら¹⁶⁾は酸化剤として NaNO_3 を添加し, 硫黄を含む鉱石や岩石の試料調製を行っている。そこで, 著者らは定量元素を含まない酸化剤として NaNO_3 を使用し, その最適量を検討した。Bi系超電導体BiPb-3を用い, NaNO_3 を融剤に対して1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5質量%と段階的に添加し, 融解過程でのPt-Auるつぼを観察した結果, 1質量%以下の添加ではあまり効果がなく, 1.5質量%以上で効果が確認できた。しかし, 3質量%以上の添加では NaNO_3 によりPtるつぼが侵された。

3.1.4 元素の揮散, 損失

融解過程での各元素の揮散, 損失の影響は, 低融点元素を含有するBi系及びTl系超電導体について検討した。Bi系超電導体BiPb-3の6~14mgを段階的にはかり取り, 2・5の分析方法に従ってガラスビード試料を作製し, 各元素濃度をAAS法によりTable 3の分析条件で定量して回収率を求めた。その結果をTable 4に示す。Tl系超電導体は揮散が生じるとされるTlのみ検討した。Tl系超電導体Tl-1を, Tlとして2~10mg含むようにはかり取り2・5の分析方法に従ってガラスビード試料を作製し, TlをAAS法により定量して回収率を求めた。その結果をTable 5に示す。各元素とも添加量が増加すると回収率が若干減少するが, Bi系及びTl系超電導体の組成範囲内では各元素の揮散, 損失の影響はないものと判断した。

Table 3. Operating conditions.

Spectrophotometer	Perkin-Elmer Model 703					
Light source	Hollow cathode lamp					
Analyte	Tl	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
Lamp current/mA	15	10	10	8	8	10
Wavelength/nm	276.8	222.8	283.3	460.7	422.7	324.8
Slit setting/nm	0.7	0.2	0.7	1.4	1.4	0.7
Acetylene l/min	55	55	55	55	55	55
Air l/min	32	32	32	32	32	32

Table 4. Recovery of each element during preparation of Bi-containing superconductor.

Element	Taken/mg	Found/mg*	Recovery/%
Bi	1.77	1.76	99.4
	2.32	2.31	99.6
	3.02	3.01	99.7
	3.60	3.59	99.7
	4.00	3.99	99.8
Pb	0.46	0.46	100.0
	0.61	0.61	100.0
	0.79	0.79	100.0
	0.94	0.94	100.0
	1.49	1.48	99.4
Sr	0.87	0.86	98.9
	1.14	1.13	99.1
	1.49	1.49	100.0
	1.78	1.77	99.4
	2.48	2.47	99.6
Ca	0.33	0.33	100.0
	0.44	0.45	102.2
	0.57	0.56	98.2
	0.68	0.68	100.0
	1.50	1.49	99.3
Cu	1.20	1.20	100.0
	1.57	1.58	100.6
	2.04	2.05	100.5
	2.44	2.43	99.6
	3.00	2.99	99.7

n=2, *AAS

Table 5. Recovery of thallium during preparation of Tl-containing superconductor.

Element	Taken/mg	Found/mg*	Recovery/%
Tl	2.53	2.53	100.0
	3.25	3.25	100.0
	4.14	4.14	100.0
	5.00	4.99	99.8
	6.19	6.18	99.8
	8.17	8.13	99.5
	10.71	10.69	99.8

n=2, *AAS

3・2 検量線用基準試料調製

分析試料が少量 (10mg) の場合、各元素の酸化物あるいは炭酸塩を用いて検量線用の基準試料を調製するには、はかり取り量が非常に微量であり、天秤皿からつばに移す時、静電気により微粉末が皿及び筆等に吸着し、秤量誤差を起こすことが考えられる。また、融解しにくい酸化物の場合不均一性を生ずることがある。検量線に使用する各元素の10質量%基準試料は、酸化物あるいは炭酸塩の高純度

試薬 (純度99.99%) を金属元素に換算して10質量%になるようにはかり取り、Bi、Pb、Sr、Ca、Y、Ba、Cu、Zn及びNiは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で、Nd、La及びCeは $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で、Tlは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ を用いて融解・希釈した後、メノウ乳鉢で粉碎して篩いにかけて約80メッシュに調製した。その結果、各元素のはかり取り量は10倍になり、静電気による吸着がなくなり、はかり易くなると共に不均一性もなくなった。なお、各元素の10質量%基準試料の基準値は化学分析により正確に求めた。

3・3 理論 α 係数補正の効果

共存する各元素の原子番号が非常に異なる試料や、含有量が変化する近接した元素を含む試料からのX線強度は、共存元素の影響を受けるため、理論 α 係数による補正を試みた。理論 α 係数補正の効果は、検量線用基準試料を用いて各元素の一次回帰式を求め、補正の有無による正確さ (σ_d) を比較した。その結果をTable 6に示す。各元素とも理論 α 係数補正により正確さ (σ_d) が向上し、理論 α 係数補正定量法の有効性を確認した。

3・4 分析精度

本法による各元素の分析精度はBi系超電導体とTl系超電導体について行った。2・5の分析方法によりガラスビード試料7個を作製し、分析精度を求めた。Table 7にBi系超電導体、Table 8にTl系超電導体の分析精度を示す。また、Bi系超電導体の1個の分析精度 (n=7) はRSD (%) でBi: 0.14, Pb: 0.30, Sr: 0.29, Ca: 0.19, Cu: 0.11であり、

Table 6. Accuracies (σ_d) in calibration curves between without correction and with correction.

	Element	Concentration range/%	Without correction	With correction*
(A)	Y	11~15	0.232	0.159
	Ba	40~45	0.320	0.050
	Cu	24~31	0.248	0.130
	Ni	0.5~3	0.103	0.023
	Zn	0.5~3	0.223	0.056
(B)	La	60~70	0.601	0.130
	Sr	1~5	0.463	0.120
	Cu	14~18	0.862	0.222
	Ba	1~6	0.536	0.026
	Ni	9~15	0.100	0.057
(C)	Bi	23~33	0.192	0.052
	Pb	7~15	0.075	0.065
	Sr	11~22	0.122	0.018
	Ca	0~10	0.150	0.144
	Cu	20~27	0.215	0.182
(D)	Nd	45~70	0.856	0.123
	Ce	1~10	0.532	0.023
	Sr	6~12	0.556	0.100
	Cu	15~18	0.938	0.236
(E)	Tl	20~48	0.540	0.297
	Ba	8~35	0.541	0.211
	Ca	2~20	0.720	0.216
	Cu	9~26	0.239	0.227

Superconductors of (A) Y-containing, (B) La-containing, (C) Bi-containing, (D) Nd-containing, (E) Tl-containing.

*Theoretical alpha coefficients were used.

Table 7. Reproducibility of analytical values of Bi-containing superconductor.

Element	Chemical/%	X-ray/%		
		Mean	σ	RSD/%
Bi	28.1 ₀	28.0 ₉	0.111	0.39
Pb	10.3 ₁	10.3 ₃	0.051	0.49
Sr	17.3 ₂	17.3 ₅	0.080	0.46
Ca	7.9 ₉	8.0 ₂	0.040	0.18
Cu	22.7 ₀	22.6 ₈	0.042	0.18

n=7, Sample : BiPb-3

Table 8. Reproducibility of analytical values of Tl-containing superconductor.

Element	Expected value/%	X-ray/%		
		Mean	σ	RSD/%
Tl	31.5 ₅	31.6 ₇	0.223	0.70
Ba	21.3 ₃	21.5 ₂	0.202	0.94
Ca	6.2 ₀	6.4 ₀	0.035	0.55
Cu	14.8 ₅	14.8 ₁	0.092	0.62

n=7, Sample : Tl-1

Tl系超電導体はRSD (%)でTl : 0.36, Ba : 0.47, Ca : 0.39, Cu : 0.55であった。

Tl系超電導体は融剤には $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或いは $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に比べ質量吸収係数の大きいS (Tl α の波長0.1213nmで μ : $48\text{cm}^2/\text{g}$)を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ を使用しているため各元素の測定X線強度が弱く、分析精度はBi系超電導体に比較して若干劣るが、1%以内と良好であった。

4. 実試料への応用

4・1 分析結果

実試料のY系, La系, Bi系及びNd系酸化物超電導体を用い、2・5の分析方法によりガラスビード試料を作製し、理論 α 係数を用いた補正定量を行い、化学分析値と比較した。結果をそれぞれTable 9, Table10, Table11, 及びTable12

Table 9. Comparison between X-ray fluorescence analytical values and chemical ones of Y-containing superconductors.

Sample	Analytical values/%				
	Y	Ba	Cu	Ni	Zn
Y-1 : #1					
X-ray	13.1 ₆	40.6 ₉	26.1 ₈	0.6 ₇	
Chemical	13.2 ₅	40.4 ₂	26.0 ₈	0.7 ₂	
Y-1 : #2					
X-ray	13.0 ₃	40.1 ₈	26.4 ₆	1.4 ₁	
Chemical	13.2 ₆	40.8 ₄	26.5 ₄	1.5 ₇	
Y-2 : #1					
X-ray	13.4 ₂	40.5 ₆	26.9 ₄		0.8 ₄
Chemical	13.3 ₅	40.0 ₁	27.6 ₃		0.8 ₇
Y-2 : #2					
X-ray	13.6 ₄	40.6 ₂	26.8 ₄		1.6 ₇
Chemical	13.5 ₄	40.2 ₄	26.6 ₁		1.7 ₄

n=2

Table 10. Comparison between X-ray fluorescence analytical values and chemical ones of La-containing superconductors.

Sample	Analytical values/%				
	La	Sr	Cu	Ba	Ni
La-1 : #1					
X-ray	66.6 ₆	1.7 ₈	16.3 ₁		
Chemical	66.8 ₅	1.8 ₄	16.4 ₀		
La-1 : #2					
X-ray	66.8 ₇	3.3 ₆	16.9 ₇		
Chemical	66.7 ₇	3.2 ₃	16.1 ₈		
La-2 : #1					
X-ray	70.9 ₁		16.6 ₆	3.0 ₉	
Chemical	71.4 ₈		16.2 ₃	2.5 ₇	
La-2 : #2					
X-ray	64.3 ₇		16.2 ₈	4.8 ₇	
Chemical	64.2 ₁		16.4 ₈	4.7 ₈	
La-3 : #1					
X-ray	62.8 ₅	1.6 ₈			13.3 ₄
Chemical	62.9 ₄	1.6 ₉			13.2 ₉
La-3 : #2					
X-ray	61.7 ₁	3.1 ₅			13.6 ₇
Chemical	60.8 ₈	3.0 ₃			13.3 ₆

n=2

Table 11. Comparison between X-ray fluorescence analytical values and chemical ones of Bi-containing superconductors.

Sample	Analytical values/%				
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
BiPb-1					
X-ray	28.5 ₄	11.4 ₂	16.7 ₄	7.7 ₂	21.5 ₈
Chemical	28.8 ₉	11.7 ₂	16.8 ₅	7.6 ₇	21.4 ₇
BiPb-2					
X-ray	27.5 ₈	11.7 ₆	16.7 ₄	7.7 ₄	21.9 ₂
Chemical	27.8 ₃	11.7 ₉	16.7 ₅	7.7 ₅	21.7 ₁
BiPb-3					
X-ray	28.1 ₆	10.1 ₀	17.3 ₃	7.9 ₈	22.4 ₄
Chemical	28.1 ₀	10.3 ₁	17.3 ₂	7.9 ₉	22.7 ₀
Bi-1					
X-ray	33.9 ₂	—	14.5 ₁	6.0 ₅	20.5 ₀
Chemical	34.1 ₃	—	14.5 ₃	6.0 ₈	20.3 ₆
Bi-2					
X-ray	37.2 ₀	—	16.5 ₂	8.2 ₈	16.2 ₂
Chemical	37.3 ₀	—	16.4 ₆	8.2 ₅	16.5 ₂

n=2

Table 12. Comparison between X-ray fluorescence analytical values and chemical ones of Nd-containing superconductors.

Sample	Analytical values/%			
	Nd	Ce	Sr	Cu
Nd-1 : #1				
X-ray	68.2 ₃	2.6 ₃		15.3 ₄
Chemical	68.0 ₄	2.6 ₃		15.1 ₉
Nd-1 : #2				
X-ray	65.5 ₇	4.7 ₆		15.5 ₄
Chemical	64.3 ₉	4.7 ₉		15.3 ₄
Nd-2 : #1				
X-ray	48.0 ₇	9.4 ₉	9.3 ₃	16.5 ₁
Chemical	47.9 ₆	9.3 ₅	9.2 ₆	16.2 ₉
Nd-2 : #2				
X-ray	48.0 ₃	7.1 ₂	10.8 ₉	16.7 ₂
Chemical	47.6 ₁	7.0 ₉	10.3 ₆	16.7 ₂

n=2

Table 13. Comparison between X-ray fluorescence analytical values and calculated values of Tl-containing superconductors.

Sample	Analytical values/%			
	Tl	Ba	Ca	Cu
Tl-1				
X-ray	31.6 ₇	21.5 ₂	6.4 ₀	14.8 ₁
Calculated	31.5 ₅	21.3 ₃	6.2 ₀	14.8 ₅
Tl-2				
X-ray	36.9 ₀	25.0 ₂	3.7 ₈	11.7 ₉
Calculated	36.6 ₃	24.8 ₂	3.6 ₇	11.5 ₉
Tl-3				
X-ray	29.3 ₉	20.4 ₆	5.0 ₆	17.9 ₂
Calculated	29.6 ₆	20.1 ₃	5.8 ₅	18.6 ₁
Tl-4				
X-ray	19.2 ₈	26.1 ₂	7.9 ₁	17.7 ₆
Calculated	19.3 ₃	25.7 ₅	7.5 ₈	17.9 ₂
Tl-5				
X-ray	20.7 ₃	14.4 ₃	12.1 ₆	19.9 ₅
Calculated	20.9 ₅	14.6 ₆	12.3 ₈	19.6 ₃

n=2

に示す。化学分析値はLa, Y, Ndは全希土類定量方法¹⁷⁾及びAAS法¹²⁾, Ceは酸化セリウム (IV) 定量方法¹⁷⁾及びAAS法¹²⁾, Sr, Ba, Ni, Zn, Bi, Pb及びCaはAAS法¹²⁾, Cuは二硫酸ナトリウム滴定法¹⁸⁾で行った。各元素とも化学分析値と良い一致を示した。また, Tl系超電導体は酸化物及び炭酸塩で調製した合成試料を用いて定量した。理論値と比較した結果をTable13に示す。各元素とも良い一致を示した。

5. 結言

各種酸化物超電導体にガラスビード／蛍光X線分析法を適用し、次の結果を得た。

(1) 毒性の強いTl₂O₃を含むTl系超電導体は高温時のTl₂O₃の揮発性に問題があり、ガラスビード試料とするのが困難であったが、融剤の最適条件を検討した結果、Na₂B₄O₇を12質量%を含むNa₂S₂O₇を使用することにより、400℃という低温で揮散、損失のないガラスビード試料を調製することができた。また、Bi系超電導体はLiOHを15質量%を含むNa₂B₄O₇, Y系及びLa系超電導体はLi₂CO₃を20質量%を

含むNa₂B₄O₇, Nd系超電導体はLi₂CO₃を10質量%を含むLi₂B₄O₇が最適であった。

(2) 新たに設計したPt-5%Au融解鋳込み兼用るつばは融剤が少量でも融解物の攪拌が十分できるため、試料が少量(10mg)でも希釈率の小さなガラスビード試料(φ12mm)を調製でき、その結果、X線強度が増大し、精度の良い分析が可能となった。

(3) 共存元素の影響の補正に理論α係数を用いた補正法を適用することにより正確さが向上した。分析精度はRSDで1%以内であり、実試料の分析値は化学分析値と良い一致を示した。

終わりに本研究に当たり、各種酸化物高温超電導体の作製のご指導頂きました、当研究所基礎物性研究部第二研究室長松本武彦氏並びに実験に御協力頂きました東京理科大学工学部工業化学科柴田昭治氏に深く感謝の意を表します。

文 献

1) 金属材料技術研究所研究報告集, 11 (1990), p.417
2) 森 茂之, 松本義朗: 鉄と鋼, 76 (1990), p.623
3) 森 茂之, 松本義朗: 材料とプロセス, 2 (1989), p.593
4) M.M.Plechaty, B.L.Olson and G.J.Scilla: Talanta., 36 (1989), 9609
5) 佐藤正俊: 日本物理学会誌, 44 (1989), p.383
6) W.K.de Jongh: X-Ray Spectrom., 2 (1973), p.151
7) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, 34 (1985), T57
8) 佐藤幸一, 伊藤真二, 中村佳右, 大河内春乃: 分析化学, 36 (1987), T46
9) 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 77 (1991), p.179
10) 中村恵吉, 小川恵一: Tl-Ca-Ba-Cu-O系の実験, 取扱いに関する報告書 (金属材料技術研究所編), (1989)
11) 日本鉄鋼協会規格ISIJ 201ガラスビードによる鉄鉱石類のけい光X線分析方法 (日本鉄鋼協会標準化委員会編), (1977)
12) 日本工業規格JIS G1257鉄及び鋼の原子吸光分析法, (1988)
13) C.L.Luke: Analytical Chemistry., 35 (1963), p.56
14) G.Jecko, G.Willay and A.Wittman: Z Anal Chem., 326 (1987), p.340
15) K.Norrish and J.T.Hutton: Geochim. Cosmochim. Acta., 33 (1969), p.431
16) C.Palme and E.Jagoutz: Anal.Chem., 49 (1977), p.717
17) 日本工業規格JIS M8404鉱石中の希土類分析法, (1976)
18) 日本工業規格JIS G1219鉄及び鋼中の銅の分析法, (1981)