

© 1990 ISIJ

論 文

ガラスビード-ファンダメンタルパラメーター法
による超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の蛍光 X 線分析森 茂之*・松本義朗*²X-ray Fluorescence Analysis of Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by
Glass Bead-FP Method

Shigeyuki MORI and Yoshiro MATSUMOTO

Synopsis:

In the accurate analysis of ceramic powders with few or no available standards by X-ray fluorescence spectrometry, the glass bead technique combined with the Fundamental Parameter (FP) method is suitable. As an example of ceramic powder analysis, we determined Y_2O_3 , BaO, and CuO in a superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with this combined method.

The results obtained were as follows:

1) Satisfactory glass beads with near-infinite thickness to both incident and fluorescent X-rays were found to be prepared from 10 g of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1 g of sample, and 0.20 g of potassium iodide.

2) The calculation of the absorption enhancement effects for the YK_α , BaK_α and CuK_α lines got the results below. The YK_α line is more absorbed by substituting Y_2O_3 in the mixed reagents (Y_2O_3 -BaO-CuO) with either BaO or CuO. The BaK_α line is enhanced [a little more absorbed] by substituting BaO in the mixed reagents with CuO [Y_2O_3]. The CuK_α line is more absorbed [a little enhanced] by substituting CuO in the mixed reagents with BaO [Y_2O_3].

3) Y_2O_3 , BaO, and CuO in the superconductor were determined with the good accuracies (σ_d 's) of 0.11 wt%, 0.18 wt%, and 0.19 wt%, respectively by the combined method.

Key words: elemental analysis; X-ray fluorescence; ceramics; superconductor; glass bead; fundamental parameter method; accuracy.

1. 緒 言

酸化物超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の相構成は、原料の配合条件、焼成時の原料成分の揮散等により変動しやすく、超電導転移温度・臨界電流密度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となる。そこで本研究では、セラミックス等粉体試料に広く適用されている蛍光 X 線分析法¹⁾ (XRF: X-ray Fluorescence Spectrometry) による分析を行った。正確な分析のためには、分析試料調製法及び定量計算法について検討する必要がある。

分析試料の調製は、粉体試料の不均一性を除去するため $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を融剤に用い、ガラスビード法²⁾³⁾ によった。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 等の CuO を含有する試料では、ガラスビード調製時、CuO が還元されやすく熔融用の白金

るつぼを損傷したり⁴⁾、ガラスビードがるつぼに付着し剥離しにくくまた割れが発生しやすいことが知られている³⁾。このため(融剤/試料)重量比及び剥離剤添加量の影響を調べ、良質なガラスビードを得るための条件を見出した。

定量計算は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のように検量線用試料が完備されていない場合にも適用できるファンダメンタルパラメーター法⁵⁾⁶⁾ (FP法: Fundamental Parameter Method) によった。分析線強度の重なり補正及びバックグラウンド (BG) 補正を行った後、FP法で分析試料厚さ補正及び吸収励起補正を行うことにより、試料成分を Y_2O_3 , BaO, 及び CuO の酸化物形態として定量した。その結果、それぞれ 0.11 wt%, 0.18 wt%, 0.19 wt% の正確度 σ_d で定量可能となったので報告する⁷⁾。

平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 7 月 5 日受付 (Received July 5, 1989)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagashondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)未来技術研究所 工博 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2. 実験方法

2.1 ガラスビードの調製

試料には、混合試薬と超電導体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ を用いた。混合試薬は 110°C で 1 h 乾燥した試薬 Y_2O_3 , $BaCO_3$, 及び CuO (おのおの純度 99.99 wt% 以上) を Y_2O_3 , BaO , 及び CuO が超電導体と同じモル比になるようにそれぞれ 0.1720 g, 0.5990 g, 0.3620 g 秤量し混合したものを用いた (試料量は溶融時 1.0000 g)。超電導体 (純度 99.9 wt% 以上) はしゅう酸塩共沈法で合成したものを、 110°C で 1 h 乾燥させた後 1.0000 g 秤量し用いた。

融剤には、蛍光 X 線分析用の $Na_2B_4O_7$ を 700°C で 1 h 乾燥したものを 10.0000 g 秤量し用いた。

剥離剤には、純度 99.999 wt% 以上の試薬 KI を 0.2000 g 秤量し用いた。剥離剤には KI の他に KBr , $NaBr$ 等が用いられるが臭化物は銅と反応して臭化銅の沈殿を生じる⁸⁾ ため、本研究では KI を用いた。

試料, 融剤, 及び剥離剤は Fig. 1 に示す 95 wt% 白金-

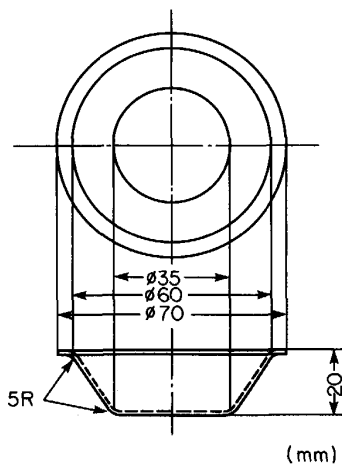


Fig. 1. 95wt%Pt-5wt%Au crucible used for experiments.

5 wt% 金るつぼ内で混合後白金のふたを装着し、 1000°C の電気炉内で 3 min 静置後 12 min るつぼごと傾動・回転することにより溶融した。この溶融物をつぼごと石綿板上で空冷し厚さ約 6 mm (質量厚さ: 0.96 g/cm^2) のガラスビードを得た。ガラスビードの均質性を確認するために、ガラスビード中元素の偏析及びるつぼへの銅の拡散を EPMA 線分析により調べた。

2.2 蛍光 X 線分析装置

YK_α , BaK_α , 及び IK_α 線の強度測定, さらに CuK_α 線を含めピークプロファイルの観測には、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。 CuK_α 線強度は固定チャンネルを用いて測定した。これらの測定条件を Table 1 に示す。

また軽元素から成る分析試料中 Ba の測定には (ピーク/BG) 強度比の大きい BaL_α 線が用いられることがあるため⁹⁾¹⁰⁾, 混合試薬について BaK_α 線での分析の正確度を BaL_α 線での正確度と比較した。 BaL_α , 及び YK_α , CuK_α 線強度の測定には走査型の蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業社製 3270E 型) を用いた。測定条件は BaL_α 検出器 F-PC (フロー型比例計数管), X 線入射角 65° , X 線取出角 40° , 管球印加 50 kV-60 mA, 及びピーク測定角度 87.18° を除き, Table 1 と同一であった。

2.3 定量計算

定量計算は CRISS ら⁵⁾⁶⁾ の開発したプログラム NRLXRF¹¹⁾ によった。このプログラムに基準試料 (ガラスビード) の組成・ YK_α , BaK_α , CuK_α 線正味の強度・質量厚さ, 及び未知試料 (ガラスビード) の $Na_2B_4O_7$ 含有率・ YK_α , BaK_α , CuK_α 線正味の強度・質量厚さを入力し, ガラスビード厚さ補正及び吸収励起補正を行うことにより未知試料組成を算出した。吸収励起補正では, ガラスビード中 KI の含有率をゼロとした。このようにして未知試料中 Y_2O_3 , BaO , 及び CuO 各含有率を算出し, これらの和を混合試薬の場合には 100 wt% に,

Table 1. X-ray analytical conditions.

Tube target Target angle Be window thickness	Rh 90° 0.127 mm	Tube : Machlett OEG-75H
Analyzing crystal Detectors X-ray incidence angle X-ray take off angle Tube voltage and current Sample mask Sample rotation X-ray irradiated surface Diffraction angles (Peaks) Diffraction angles (BG) X-ray counting time	LiF (200) SC* for YK_α , BaK_α , and IK_α , S-PC* ² for CuK_α 90° 34° 60 kV-10 mA SUS 30 mm ϕ 60 rpm Lower (Contacts to crucible) YK_α : 23.80° , BaK_α : 11.02° , CuK_α : 45.03° , IK_α : 12.40° YK_α : 23.10° , 24.50° , BaK_α : 10.30° , 11.70° , IK_α : 11.70° , 13.10° Peaks : 100s, BG : 50s	

* SC : Scintillation Counter *² S-PC : Sealed Proportional Counter

超電導体の場合には 99.33 wt% (3.3 で述べる Y_2O_3 , BaO, 及び CuO の湿式化学分析値の和) に規格化することにより試料中 Y_2O_3 , BaO, 及び CuO を定量した。

混合試薬定量時には, ガラスビードを 12 個調製し, このうち Y_2O_3 , BaO, 及び CuO の各秤量値の百分比が超電導体中の各含有率に最も近いもの 2 個を基準試料とし, 他を未知試料とした。超電導体定量時には, 調製した 12 個のガラスビードのうち任意の 1 個を基準試料とし, 他を未知試料とした。

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 Y_2O_3 , BaO, 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。

BaO の基準値は, 試料 0.3~0.5 g を硝酸溶解後, $BaSO_4$ を秤量型とする重量分析法¹²⁾ で求めた。 Y_2O_3 の基準値は, 上記硝酸溶液を炭酸ナトリウム水溶液中で中和後, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液にて pH を 5~6 に調整し, チオ硫酸ナトリウム添加により Cu^{2+} をマスクした後, キシレノールオレンジを指示薬として EDTA 滴定法¹³⁾ (1/100 M) により求めた。CuO の基準値は, チオ硫酸ナトリウム無添加の他は Y_2O_3 の基準値を求める時と同様に滴定して Y_2O_3 と CuO の含量を求めた後, Y_2O_3 の基準値を差し引くことにより求めた。

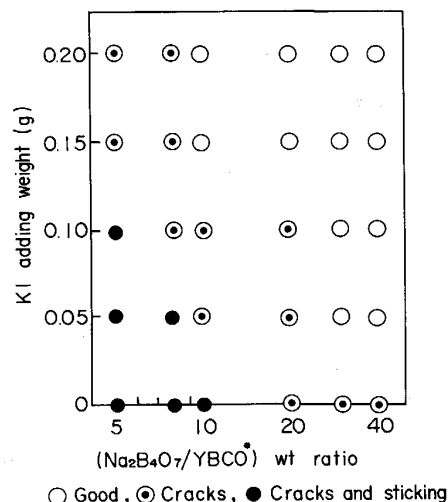
3. 実験結果

3.1 ガラスビードの調製条件

良質なガラスビードを得るためには, るつばから容易に剥離し, 割れも入らず, 元素の偏析及び結晶化 (失透) の無いガラスビード調製条件を見出す必要がある。

一般に剥離性を良くするためには, 融剤にハロゲン化アルカリ等を添加して, るつばと熔融試料とのぬれ性を悪くする方法が行われている²⁾¹⁴⁾。一方, 割れの発生を防ぐために, 徐冷や中間温度 (500°C 前後) での保持等の除歪み操作が用いられている³⁾¹⁴⁾。以上の方法は試料によっては必ずしも必要ではなく, 剥離剤または除歪み操作なしでも剥離性が良く割れの入らないガラスビードが得られる場合もある。

そこで $Na_2B_4O_7$ 量を 10 g とし, ($Na_2B_4O_7$ /試料 [混合試薬]) 重量比を 5/1, 8/1, 10/1, 20/1, 30/1, 及び 40/1 と変化させて KI を 0~0.20 g[†] 添加することによりガラスビードを調製し剥離性と割れとを調べた。その結果を Fig. 2 に示す。重量比 5/1 及び 8/1 では KI 添



* Y_2O_3 , BaO, and CuO mixed reagents with superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ composition

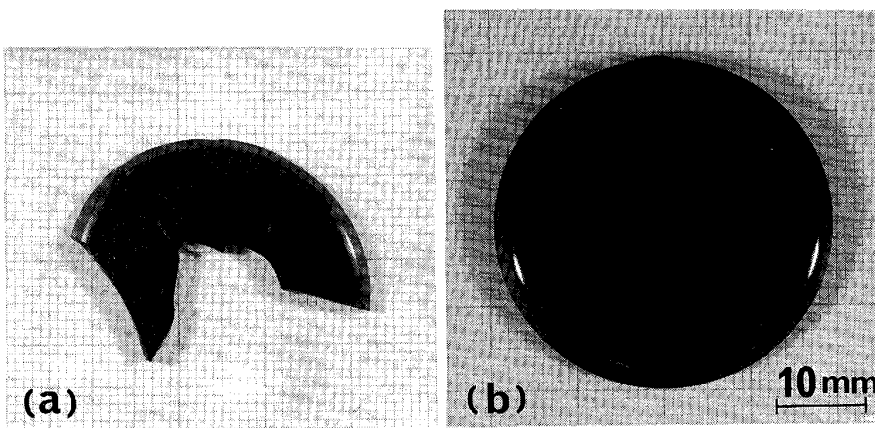
Fig. 2. Effect of KI addition on sticking and cracking of prepared glass beads ($Na_2B_4O_7$: 10g).

加 0.10 g 以下で剥離性が悪く, KI を 0.10~0.20 g 添加したところ剥離はしたが割れが生じた。これに対し, 重量比 10/1 及び 20/1 では 0.15~0.20 g の KI 添加で剥離性が良く割れも生じなかった。重量比 30/1 及び 40/1 ではさらに少ない 0.05 g の KI 添加で剥離性が良く割れの無いガラスビードが得られた。これらの結果及び 4.2 で述べるように BaK_α 線の測定では重量比が小さいほどガラスビード厚さが X 線的に無限厚さに近づいて測定の正確度が向上することから, ガラスビード調製時の重量比を 10/1, KI 添加量を 0.20 g と定めた。

次に重量比 10/1, KI 添加量 0 及び 0.20 g の 2 種類のガラスビードについて EPMA 線分析により元素の偏析を比較した。

まず KI 無添加で調製した剥離性の悪いガラスビードを強制的に るつばから剥離させて (割れを伴う) 得た破片を Photo. 1 (a) に示す。るつばとの接触面 (下面) のうち中央部付近が黒色に見えることがわかる。さらに Photo. 2 に示すように, 黒色部と接触していた部分のみるつばの金属光沢が失われたことから, 黒色部で何らかの化学反応が起きたと推測される。このガラスビード破片の通常部から黒色部を横切って Cu, Pt, 及び Na の EPMA 線分析を行った結果を Fig. 3 に示す。黒色部の Cu 濃度は通常部に比べて低いことがわかる。これに対し Pt 濃度は黒色部, 通常部ともに BG レベルであったことから, 黒色部のぬれにより るつば中 Pt は (従ってより貴な¹⁵⁾ るつば中 Au も) 酸化されないと考える。また NaK_α 線強度が通常部に比べ黒色部でやや増大しているのは, 黒色部で Cu 濃度が低下し Na 濃度が相対的

† これ以上では, 鑄込時に I_2 の揮散が嗅覚的に認められ衛生上不適。この時電気的中性を保つために, K^+ は空気中の酸素と反応し K_2O の形でガラスビード中に溶解すると考えられる。



(a) Without KI (b) With 0.20 g-KI
Photo. 1. Glass bead prepared with $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{YBCO}^*)$ wt ratio 10/1.

* Y_2O_3 , BaO, and CuO mixed reagents with superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ composition

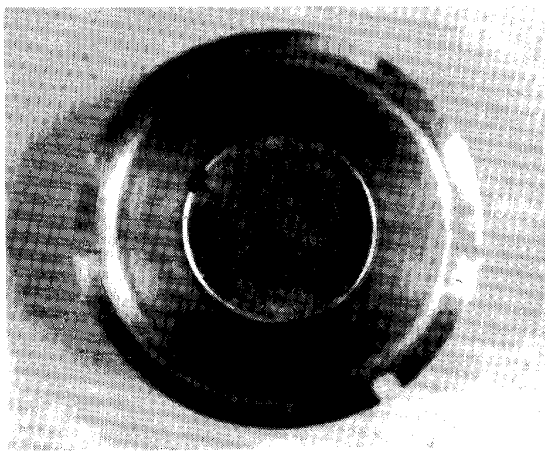


Photo. 2. 95 wt%Pt-5 wt%Au crucible after sample fusion without KI.

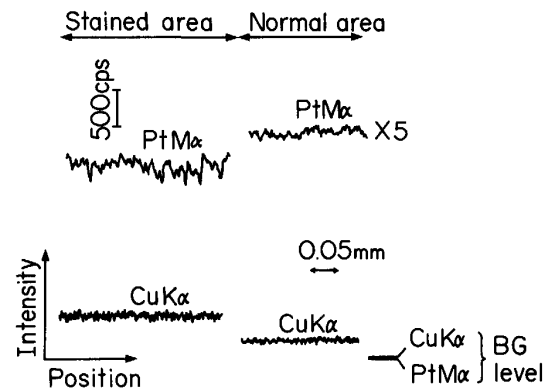


Fig. 4. EPMA line analysis results for normal and stained area of 95wt%Pt-5wt%Au crucible (Acc. volt. 15 kV).

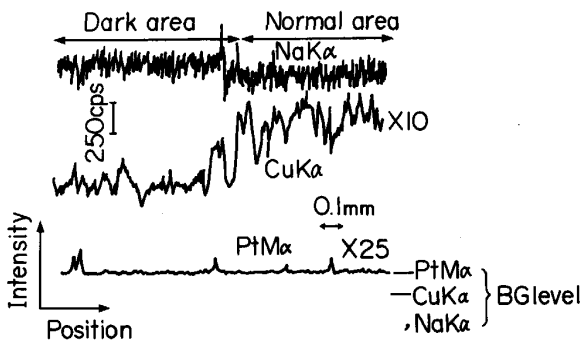


Fig. 3. EPMA line analysis results for normal and dark area of glass bead (Acc. volt. 20 kV).

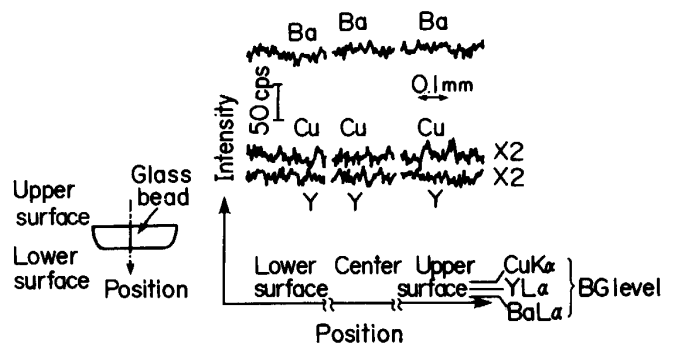


Fig. 5. EPMA line analysis results for Y, Ba, and Cu in direction of glass bead thickness (Acc. volt. 20 kV).

に増大するためであろう。一方、るつぼ底面の通常部から非光沢部を横切って Cu 及び Pt の EPMA 線分析を行った結果を Fig. 4 に示す。非光沢部の Cu [Pt] 濃度は通常部に比べて高い [低い] ことがわかる。以上の結果から、KI 無添加では熔融試料中 Cu^{2+} は一部 Cu に還元され、るつぼ表面で Pt と合金化したと考えられる。

これに対し KI を 0.20 g 添加して調製したガラスビードは、剥離性が良く Photo. 1 (b) に示すように透明であった。さらにこのガラスビードの断面のうち、下面、中央、及び上面を EPMA 線分析した結果、Fig. 5 に示すとおり特性 X 線 YL_α 、 BaL_α 、及び CuK_α の強度が部位にかかわらずそれぞれほぼ一定であった。従って、ガラスビード厚さ方向での Y, Ba, 及び Cu の偏析は

小さい。

これらのことから良質なガラスビードの調製条件を、重量比 10/1 及び KI 添加量 0.20 g とし、定量分析ではこの条件でガラスビードを調製することとした。

3.2 定量におけるバックグラウンド補正及び重なり補正

FP 法で定量するために必要な各分析線正味の強度を得るためには、BG 補正及び重なり補正を要する。

BG 補正は、 YK_{α} 、 BaK_{α} 、及び IK_{α} 線ピーク両側 (Table 1) での BG 強度を測定し、ピーク位置での内挿値をピーク生強度から差し引くことにより行った。これに対し、 BaL_{α} 及び CuK_{α} 線の場合には BaK_{α} 及び IK_{α} 線の場合に顕著に見られる BG の増大 (ガラスビードによる一次 X 線の散乱による) が小さかったため (ピーク生強度の 0.2% 以下)、 BaL_{α} 及び CuK_{α} 線の BG 補正は省略した。

一方、重なり補正は以下のようにした。 YK_{α} 、 BaK_{α} 、 BaL_{α} 、及び CuK_{α} 線強度のうち重なりの影響を受けるのは BaK_{α} 及び BaL_{α} 線のみである。このうち BaK_{α} 線 (回折角: 11.02°) の場合、妨害線 $IK_{\beta_{1,3}}$ (回折角: 10.95°) がほぼ完全に重なる。そこで BaK_{α} 線正味の強度の算出は、まず重なりが無い IK_{α} 線の BG 補正強度を算出し、次に IK_{α} 線と $IK_{\beta_{1,3}}$ 線との強度比として TlBr-TII 結晶 (KRS-5) での実測値 1:0.195 (文献値¹⁶⁾ と一致) を用いて $IK_{\beta_{1,3}}$ 線正味の強度を算出し、これを BG 補正後の BaK_{α} 線強度から差し引くことにより行った。これに対し BaL_{α} 線 (回折角: 87.18°) の場合、妨害線 IL_{β_2} (回折角: 86.20°) の重なりは部分的でしかも BaL_{α} 線に対する IL_{β_2} 線強度が無視できるほど小さい (ピーク生強度の比でも 1% 以下)。そこで BaL_{α} 線の重なり補正は省略した。

3.3 混合試薬及び超電導体の定量

混合試薬を試料として 3.1 の条件で調製したガラスビードにつき分析線生強度を測定した。生強度から前節の方法で算出した正味の強度を用い、ガラスビード繰返し調製時の Y_2O_3 、 BaO 、及び CuO 各定量値の σ_d を求めた。その結果、Table 2 に示すとおり BaK_{α} 線を用いた場合それぞれ 0.05 wt%、0.07 wt%、0.09 wt% とかたよりの無い良好な値が得られた。ただし σ_d 算出時の基準値は、各試薬秤量値の百分比とした。一方 BaL_{α} 線を用いた場合、それぞれ 0.07 wt%、0.15 wt%、0.13 wt% と BaK_{α} 線を用いた場合に対しやや大きな値となった。これは (ピーク/BG) 強度比が十分には大きくない BaK_{α} 線の場合 (本分析条件では約 22) でも、 BaK_{α} 線正味の強度を用いることにより FP 法で正確な分析ができることを示している。そこで以後の測定では BaK_{α}

Table 2. Analytical results for Y_2O_3 , $BaCO_3$ and CuO mixed reagents using either BaK_{α} or BaL_{α} line.

(wt%)

Sample No.	Taken			Found					
				Using BaK_{α}			Using BaL_{α}		
	Y_2O_3	BaO	CuO	Y_2O_3	BaO	CuO	Y_2O_3	BaO	CuO
1	17.6	46.5	35.9	17.6	46.6	35.8	17.7	46.6	35.8
2	17.4	46.9	35.8	17.4	47.0	35.7	17.4	47.0	35.6
3	16.9	47.1	36.0	16.9	47.2	35.9	16.9	47.2	35.9
4	17.6	46.5	35.9	17.6	46.4	36.0	17.6	46.4	35.9
5	16.6	46.8	36.6	16.7	46.8	36.5	16.7	46.9	36.5
6	16.8	46.7	36.5	16.9	46.7	36.5	16.8	46.6	36.6
7	16.6	47.5	35.9	16.6	47.6	35.8	16.6	47.8	35.7
8	17.1	46.8	36.1	17.0	46.8	36.2	17.0	46.8	36.2
9	17.8	46.4	35.8	17.8	46.4	35.8	17.9	46.4	35.7
10	16.7	46.8	36.5	16.7	46.8	36.4	16.6	47.0	36.4
σ_d^*				0.05	0.07	0.09	0.07	0.15	0.13

$$* \sigma_d = \sqrt{\frac{\sum (X - C)^2}{n - 1}} \quad (14)(17) \quad X: \text{Found} \quad C: \text{Taken} \\ n: \text{Number of samples}$$

Table 3. XRF analytical results for the superconductor.

Sample No.	Determined value (wt%)		
	Y_2O_3	BaO	CuO
S1	17.0	46.9	35.5
S2	17.0	46.9	35.5
S3	17.0	46.7	35.6
S4	16.8	46.7	35.8
S5	16.9	46.4	36.0
S6	16.8	46.6	35.9
S7	16.9	46.4	36.0
S8	16.9	46.6	35.8
S9	17.0	46.7	35.6
S10	16.9	46.7	35.7
S11	16.9	46.5	35.9
\bar{X}	16.9	46.6	35.8
σ_d^*	0.11	0.18	0.19

* Standard analytical values for σ_d ⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾ calculation: Y_2O_3 17.02 wt%, BaO 46.60 wt%, CuO 35.71 wt% (Chemically analyzed)

線を用いることにした。

次に超電導体を試料として上記の σ_d を求めた。 σ_d を求めるために必要となる超電導体中 Y_2O_3 、 BaO 、及び CuO 基準値には、10 回の湿式化学分析の平均値 (それぞれ 17.02 wt%、46.60 wt%、35.71 wt%) を用いた。 Y_2O_3 、 BaO 、及び CuO の定量値の合計が 100 wt% 以下 (99.33 wt%) となったのは、超電導体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ が化学量論値よりも酸素を過剰に含有するためであろう ($\delta < 0.5$)。上記の化学分析値を基準値とすることにより、超電導体中 Y_2O_3 、 BaO 、及び CuO 定量時の σ_d は、Table 3 に示すとおりそれぞれ 0.11 wt%、0.18 wt%、0.19 wt% となり比較的良い値であった。超電導体を定量した場合に比べ混合試薬を定量した場合 (Table 2) に各 σ_d が小さくなったのは、用いた超電導体の組成が完全には均一でないためと思われる。

4. 考 察

4.1 CuO 高含有率試料溶融時の問題点

金属試料は、Na₂B₄O₇ 等の融剤で溶解しない、白金と合金化する場合が多い等の理由で一般的にガラスビード法に適さない。しかし試料に少量の金属粉が共存する場合は、試料全体を空气中で焙焼することにより金属粉を完全に酸化後²⁾、あるいは融剤に BaO₂、CeO₂、NaNO₃ 等の酸化剤を添加することにより試料溶融時の融体中の酸素ポテンシャルを高く保ちながら金属を酸化しつつガラスビードを調製する等の方法が行われている²⁴⁾。

一方、金属へ還元されやすい CuO または NiO 等を含有する試料のガラスビードを調製する場合、白金るつぼからの剥離性が悪い。このため、ハロゲン化アルカリ等を添加しガラスビードを調製する方法が用いられる³⁾。

3.1 では CuO 高含有率試料である「超電導体組成の混合試薬」を KI 無添加で溶融して調製したガラスビードは剥離性が悪く、下面の一部に Cu 濃度が高い領域があることを述べた。さらなるつぼのうちこの領域と接触していた部分は、金属光沢を失い Cu と合金化していた。この原因は CuO の平衡酸素圧が 1000°C で 10⁻⁴ 気圧にまで達する¹⁸⁾、金属 Cu は Pt と 1000°C で全率固溶する¹⁹⁾、の 2 点から以下のように説明できる。温度 T (K) における CuO 分解時の標準自由エネルギー変化 ΔG° は



$$\Delta G^\circ \text{ (kcal/mol)} = 36390 - 20.40 T \quad (298 \leq T \leq 1356)^{18)}$$

ここで(1)式の平衡定数 K は、 a_i を i の活量、 P_{O_2} を酸素ポテンシャルとすると、

$$K = a_{\text{Cu}} P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{CuO}}$$

基準状態 ($a_{\text{Cu}} = a_{\text{CuO}} = 1$) 以外での自由エネルギー変化 ΔG は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln K \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{Cu}} P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{CuO}} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

いま、溶融温度 1000°C では融体の粘性が低いために融体中 P_{O_2} は空气中の酸素分圧と平衡しているものとする、

$$P_{\text{O}_2} = 0.2$$

また Na₂B₄O₇-Y₂O₃-BaO-CuO 融体中の a_{CuO} についてのデータが無いので、仮に CuO 単体の活量に等しいとすると

$$a_{\text{CuO}} = 1$$

従って(2)式は次のようになる。

$$\Delta G \text{ (kcal/mol)} = 8385 + 5826 \log a_{\text{Cu}}$$

この式は、 $a_{\text{Cu}} \leq 0.01$ であれば溶融試料中の Cu²⁺ が Cu に還元され (CuO 中の O²⁻ が 1/2 O₂ に酸化され) Pt と合金化することが熱力学的に可能であることを示している。

従って、ガラスビードの剥離性を良くするためには、①融体中の酸素ポテンシャルを高めることにより融体中 Cu²⁺ の還元を熱力学的に不可能とする、②融体からるつぼへの銅の界面移動反応を速度論的に阻止するために両者のぬれ性を悪くする、の二方法が考えられる。試料溶融法のうち融剤中に酸化剤を添加する方法は上記①の効果を、ハロゲン化アルカリ等を添加する方法は上記②の効果をねらったものである。ハロゲン化アルカリは試料溶融中に一部揮散する¹⁴⁾ ために、添加量が少量であったり溶融時間が長いと融体中の量が少なくなり、剥離性促進効果が弱まることが予想される。このことは Fig. 2 で (融剤/試料) 重量比 5/1, 8/1 の時に KI 添加量がそれぞれ 0.15 g, 0.20 g では割れは見られたもののガラスビードが剥離したのに対し、KI 添加量がそれ以下になると剥離しなくなった結果と一致する。また、重量比の増大とともに剥離性向上に必要な KI 添加量が減少したのは、重量比の増大とともに融体中の Cu²⁺ 濃度が低下し Cu²⁺ と Pt の接触頻度が低下したためであろう。

4.2 Ba 定量に及ぼすガラスビード厚さの影響

一般にガラスビード等の軽元素含有率の高い分析試料から発生した短波長蛍光 X 線の測定強度は、分析試料厚さの影響を受けやすい。この影響は、定量計算に FP 法を用いることにより、分析試料に厚みむらが無い場合は計算で補正可能である。しかしながら、溶融試料の粘性が高くガラスビードに厚みむらが生じた場合はビードごとに厚みむらが異なる場合はもちろんのこと、厚みむらが全く同一であっても測定の都度 X 線照射部での平均厚さが一定でないため、定量誤差が増大する。この状況は Fig. 6 に示す模式図でよく理解できる。分析試料とマスクの相対位置は分析試料の装着ごとに少し変化するため、照射位置も同様に变化する。例えば Fig. 6 中の実線と破線で示した照射位置では分析試料厚さが異なっており、蛍光 X 線強度に影響する。従って FP 法で定量する場合でも、分析試料厚さを一次 X 線及び蛍光 X 線に対し無限厚さに近づけることにより、定量の正確度が向上することになる。

そこで、この無限厚さについての情報を得るために、蛍光 X 線強度に及ぼす分析試料厚さの影響を二次励起ま

でを考慮した理論強度式²⁰⁾(NRLXRF)を用いて計算した。Fig. 7にガラスビード厚さと BaK_{α} 及び YK_{α} 線の相対強度 (RXI : Relative X-ray Intensity) との関係を示す。 RXI の基準は、各重量比において無限厚さのガラスビードとした。計算に用いたパラメーターは Table 1 に示した測定条件と同一であった。Fig. 7 から同一ガラスビード厚さでは、重量比の減少とともに BaK_{α} 線の RXI は 1 に近づくことがわかる。従ってガラスビード調製条件と同一の $Na_2B_4O_7$ 10 g (厚さ: 0.96 g/cm^2) の場合、重量比が 19/1 と大きくても YK_{α} 線の RXI は 0.99 以上であるため、重量比 10/1 では YK_{α} 線 (波長: 0.831 \AA) 及びより長波長の CuK_{α} 線 (1.542 \AA) に対し

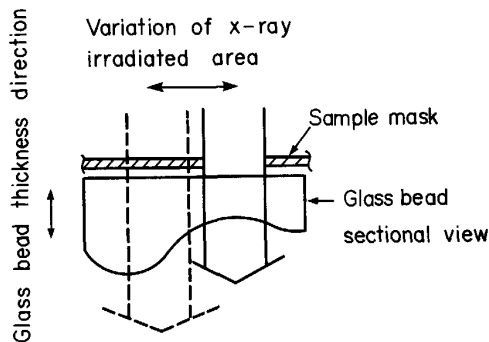
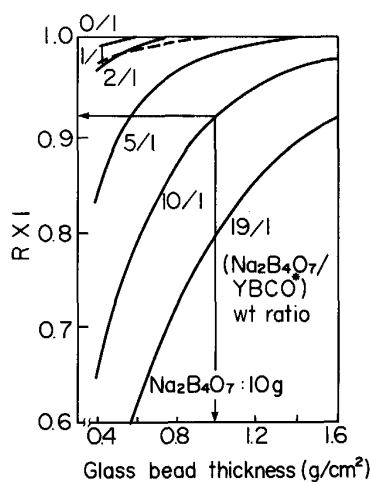


Fig. 6. Schematic diagram of fluorescent X-ray intensity changes due to uneven glass bead thickness (Unevenness is emphasized in figure).



Solid line: BaK_{α} - RXI
Dashed line: YK_{α} - RXI with ($Na_2B_4O_7/YBCO^*$) wt ratio 19/1
 RXI is relative value to K_{α} -line intensity from infinite-thick glass beads with various ($Na_2B_4O_7/YBCO^*$) wt ratios.
* $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with $\delta = 0.5$

Fig. 7. Calculational results for relation between glass bead thickness and K_{α} - RXI .

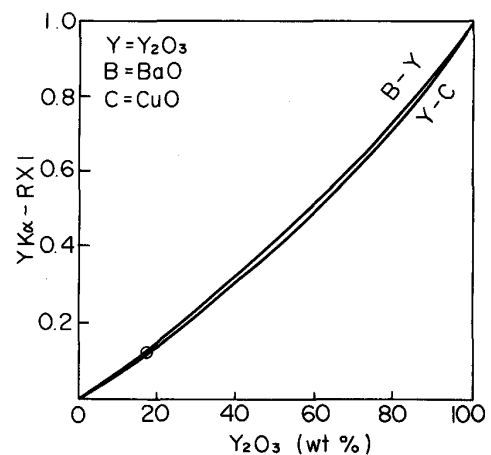
てガラスビードは無限厚さとみなせる。一方、 BaK_{α} 線は短波長 (0.387 \AA) であるために重量比 10/1 での RXI は 0.92 程度であり、厚さ 0.96 g/cm^2 は BaK_{α} 線に対して無限厚さとはみなせないが、 $RXI > 0.90$ なので Fig. 6 に示した厚みむらの影響は小さいと考えられる。厚さ 0.96 g/cm^2 において、重量比 < 10/1 では $RXI > 0.92$ となりガラスビード厚さが BaK_{α} 線に対しさらに無限厚さに近づくので都合が良いが、Fig. 2 に示したとおり良質なガラスビードが調製できない。また、重量比一定でもガラスビード厚さの増大とともに RXI は増大し 1 に近づくが、必要試料量が増大し好ましくない。

これらのことから、融剤量 10 g、重量比 10/1 のガラスビード調製条件は適正である。

4.3 吸収励起効果

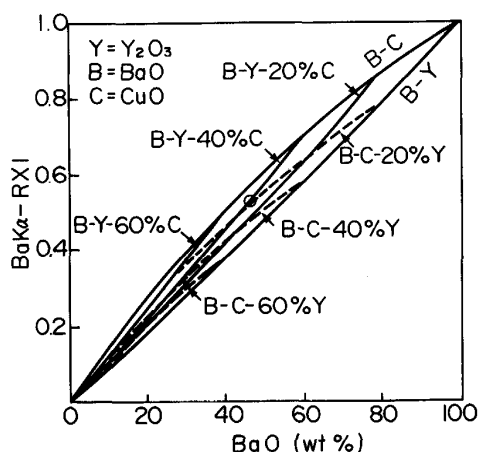
吸収励起効果は FP 法では定量計算の過程で理論的に補正されるが、吸収励起の傾向を知ることは試料組成の変動に伴う分析線強度の変動を予測する上で興味深い。

そこで、試料組成と YK_{α} , BaK_{α} , 及び CuK_{α} 線の RXI との関係を示す。NRLXRF を用い測定条件 (Table 1) と同一の条件下で計算し Fig. 8~Fig. 10 に示した。この時の RXI の基準は、例えば YK_{α} 線では厚さ 0.96 g/cm^2 , ($Na_2B_4O_7/Y_2O_3$) 重量比 10/1 のガラスビードとした。Fig. 8~Fig. 10 中の○印は超電導体と同一の組成を示す。これらの図より以下のことがわかった。「試料中 Y_2O_3 wt%- YK_{α} - RXI 」関係曲線は、 Y_2O_3 を BaO または CuO で置換することにより下に凸となる。「試料中 BaO wt%- BaK_{α} - RXI 」関係曲線は、 BaO を CuO [Y_2O_3] で置換することにより上に凸 [わずかに下に凸]



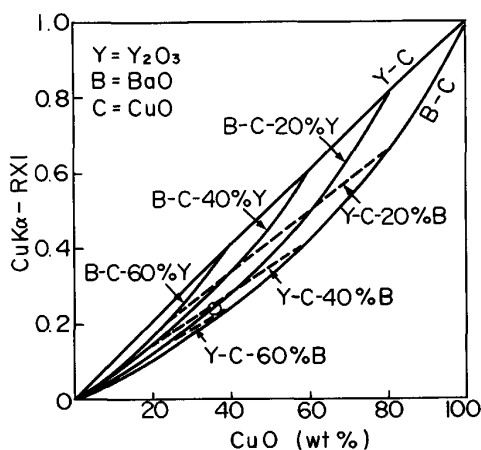
RXI is relative value to YK_{α} -line intensity from glass bead with ($Na_2B_4O_7/Y_2O_3$) wt ratio 10/1.

Fig. 8. Calculational results for relation between Y_2O_3 wt% in mixed reagents and YK_{α} - RXI .



RXI is relative value to BaK_α -line intensity from glass bead with $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{BaO})$ wt ratio 10/1.

Fig. 9. Calculational results for relation between BaO wt% in mixed reagents and BaK_α -RXI.



RXI is relative value to CuK_α -line intensity from glass bead with $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{CuO})$ wt ratio 10/1.

Fig. 10. Calculational results for relation between CuO wt% in mixed reagents and CuK_α -RXI.

となる。「試料中 CuO wt%- CuK_α -RXI」関係曲線は、 CuO を BaO [Y_2O_3] で置換することにより下に凸 [わずかに上に凸] となる。FP 法による定量計算では、このように検量線を理論的に予測することにより吸収励起効果を加味して定量することになる。

5. 結 論

超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中の Y_2O_3 , BaO , 及び CuO を XRF で定量し、以下の知見を得た。

(1) ガラスビード調製の適正条件は、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 10 g, ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ /試料) 重量比 10/1, KI 添加量 0.20 g である。

(2) BaK_α 線正味の強度の算出はまず IK_α 線の BG 補正強度を算出し、次に IK_α 線と $\text{IK}_{\beta_{1,3}}$ 線との強度比 (1 : 0.195) を用いて $\text{IK}_{\beta_{1,3}}$ 線正味の強度を算出し、これを BG 補正後の BaK_α 線強度から差し引くことにより行う。

(3) YK_α , BaK_α , 及び CuK_α 線強度に及ぼす吸収励起効果を算出した結果、Fig. 8~Fig. 10 のようになった。

(4) 分析線正味の強度を用い FP 法で分析試料厚さ補正・吸収励起補正を行うことにより、超電導体中の Y_2O_3 , BaO , 及び CuO を定量した。その結果、湿式化学分析値を基準値とした正確度 σ_d はそれぞれ 0.11 wt%, 0.18 wt%, 0.19 wt% と比較的良好な値となった。

文 献

- 1) 例えば E. P. BERTIN: Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis (1970) [Plenum Press]
- 2) R. TERTIAN and F. CLAISSE: Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis (1982), p. 319 [Heyden & Son Ltd.]
- 3) R. JENKINS, R. W. GOULD and D. GEDCKE: Quantitative X-Ray Spectrometry (1981), p. 374 [Marcel Dekker, Inc.]
- 4) N. G. WEST, G. L. HENDRY and N. T. BAILEY: X-Ray Spectrom., 3 (1974), p. 78
- 5) J. W. CRISS and L. S. BIRKS: Anal. Chem., 40 (1968), p. 1080
- 6) J. W. CRISS, L. S. BIRKS and J. V. GILFRICH: Anal. Chem., 50 (1978), p. 33
- 7) 森 茂之, 松本義朗: 鉄と鋼, 75 (1989), S426
- 8) Spectroflux® Information Package (1988) [Johnson Matthey Public Limited Co.]
- 9) S. A. PROKOPOVICH and E. R. MCCARTNEY: Analyst, 92 (1967), p. 253
- 10) JIS G1204 (1978)
- 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) JIS G1215 (1982)
- 13) 上野景平: キレート滴定法 (1972), p. 299 [南江堂]
- 14) 川村和郎, 渡部 弘, 内田虎男, 小口春雄: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1892
- 15) G. V. SAMSONOV: The Oxide Handbook (1973), p. 101 [Plenum Publishing Corporation]
- 16) J. H. MCCRARY, L. V. SINGMAN, L. H. ZIEGLER, L. D. LOONEY, C. M. EDMONDS and C. E. HARRIS: Phys. Rev. A, 4 (1971), p. 1745
- 17) 田中 勇, 田原貞夫, 大槻 孝, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分析化学, 28 (1979), p. 371
- 18) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 10 [Academic Press]
- 19) T. B. MASSALSKI: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1 (1986), p. 950 [American Society for Metals]
- 20) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1966), p. 886