テクニカルレター

酸化物超伝導関連物質 $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ の誘導結合 プラズマ発光分光分析のための試料分解法

石 黒 三 岐 雄¹

Dissolution method for $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ superconductor compounds in
inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

Mikio ISHIKURO¹

¹ Institute for Material Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

(Received 27 October 2003, Accepted 4 December 2003)

Proper dissolution procedures for perovskite-type niobium oxide compounds were investigated for an elemental determination in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). Niobium oxide compounds are usually decomposed by using several kinds of fluxes. However, flux compounds, such as sodium disulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) and potassium hydrogensulfate (KHSO_4), are not employed for $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$, because these fluxes contain sodium or potassium. This paper describes a new dissolution method with an acid mixture that is suitable for the analysis of $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ samples by ICP-OES. The samples were not decomposed with H_2SO_4 only nor with HF-HNO_3 . However, they were able to decompose with an acid mixture of $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Also, in a microwave-assisted dissolution method, the samples were completely decomposed only when a ternary acid mixture was employed.

Keywords : $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ superconductor compounds; dissolution method; mixture of $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$; ICP-OES.

1 緒 言

層状ペロブスカイト型ニオブ酸化物 $\text{AB}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (A = アルカリ金属, B = アルカリ土類金属) は NbO_6 八面体を c 軸方向に 3 つ重ねた結晶構造 (3 枚層) を持ち, Li インターカレーションにより超伝導 ($T_c < 6 \text{ K}$) を示す¹⁾. NbO_6 八面体を 4 つ積み重ねた 4 枚層構造では Li インターカレーションをしても超伝導を示さない. これは 3 枚層構造では平坦な NbO_2 が存在するが, 4 枚層構造では平坦な NbO_2 面が存在しないためと考えられる²⁾³⁾. そこで, 平坦な NbO_2 面の存在が予想される NbO_6 八面体を 5 つ重ねた 5 枚層構造を持つ $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ に Li インターカレーションを行った $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ が注目されている.

これらの材料の物性測定との関連で欠かせないのが構成

元素の化学分析であるが, これらの組成分析をした例はない. 一般に酸化物超伝導物質の組成分析は試料を適当な酸で加熱分解するか, 適当な融剤とともに溶かす中で加熱分解することによって試料を溶液化し, その試料溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) で定量する.

この組成分析操作では試料を完全に溶液化できるか否かが大きな問題になる. 一般には融剤は硫酸水素カリウムや二硫酸ナトリウム (ピロ硫酸ナトリウム) などの酸性融剤が用いられるが, これらの融剤は高純度な試薬が入手できないことや, アルカリ金属 (ナトリウム, カリウム) を含んでおり, 本実験で対象とした試料のように試料組成としてナトリウムやカリウムを含有している試料には使用できない. ニオブ酸化合物の分解法として硫酸水素アンモニウムを融剤に用いた報告⁴⁾⁵⁾があるが, この融剤も他の融剤と同様に高純度な試薬の入手は困難であり, 使用には難点がある. 本報告では, 焼成して作製した $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$

¹ 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

及び Li インターカレーションした $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ の両試料を $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{SO}_4$ の混酸によって分解し、ICP-OES で定量する方法を報告する。

2 実 験

2.1 装 置

マイクロウエーブ加圧分解装置は Berghof 製スピードウエーブ MWS-3 を使用した。

ICP-OES 装置は Thermo Element 製 IRIS Advantage DUO を使用した。この装置は測光方式としてラジアル測光とアキシアル測光ができ、検出器に CID (charged induced device) カメラを用いることで、多波長を同時に測定できることが特徴である。またプラズマトーチ管にロングトーチ管を使用しているため、従来のトーチ管と比較して、発光部における空気巻き込みが少なく、空気に起因するバックグラウンドを抑えることができる。ICP-OES 装置の装置条件を Table 1 に示す。

2.2 試料及び試薬

試料の $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ は炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム及び五酸化ニオブを焼成して作製した⁶⁾。 $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ は、焼成した $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ を 1.6 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液に浸して Li インターカレーションしたものである。焼成した $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ は薄いベージュ色であるが、Li インターカレーションすることにより黒色に変色する。この試料は大気中に放置すると大気中の水分とリチウムが反応して試料表面が白く変色するので、乾燥したアルゴン雰囲気グローボックス中に保存し、分析試料としてのひょう量もグローボックス中で行った。

ICP-OES に用いる各元素の標準溶液 (1.00 mg/ml) は高純度試薬を用いて以下のように調製した。

リチウム標準溶液: 110℃ で乾燥した炭酸リチウム (99.99%) 0.5323 g を $\text{HNO}_3(1+1)$ 4 ml で溶解し、純水で 100 ml にした。

カリウム標準溶液: 110℃ で乾燥した炭酸カリウム (99.99%) 0.1767 g を $\text{HNO}_3(1+1)$ 4 ml で溶解し、純水で 100 ml にした。

ナトリウム標準溶液: 110℃ で乾燥した塩化ナトリウム (99.99%) 0.2542 g を純粋で溶解し、純水で 100 ml にした。

カルシウム標準溶液: 110℃ で乾燥した炭酸カルシウム (99.99%) 0.2497 g を $\text{HNO}_3(1+1)$ 4 ml で溶解し、純水で 100 ml にした。

ニオブ標準溶液: 金属ニオブ (99.995%) 100 mg をテフロンビーカー中で HF 5 ml と数滴の HNO_3 を加えて溶解後、 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 20 ml を加えて H_2SO_4 の白煙が発生

Table 1 Instrument and operating conditions of ICP-OES

Instrument	Thermo Elemental Co. Ltd. IRIS Advantage DUO
Spectrometer	Echelle Type
Resolving power	<0.005 nm (near 200 nm) <0.01 nm (near 400 nm) <0.02 nm (near 600 nm)
Detector	CID
RF frequency	27.12 kHz
RF power	1.15 kW
Argon gas flow	
Plasma gas	15 l/min
Nebulizer gas	28 psi
Auxiliary gas	0.5 l/min
Torch	Long torch
Sample uptake	Peristaltic pump
Optical view method	Axial or Radial view
Integrated time	30 s (short wavelength region) 15 s (long wavelength region)
Spectral lines used	Li II 670.784 nm Na I 588.995 nm Na I 589.592 nm Ca II 183.801 nm Ca II 184.006 nm Ca II 315.887 nm Ca II 317.933 nm K I 766.496 nm Nb II 309.418 nm Nb II 313.079 nm Nb II 316.340 nm Nb II 319.498 nm Y II 242.220 nm (internal standard) Y II 371.030 nm (internal standard)

するまで加熱して HF と HNO_3 を完全に揮散する。放冷後、酒石酸 0.5 g を加え、あらかじめ過酸化水素水 (30%) 2 ml を入れた 100 ml メスフラスコに冷却しながら移し、純水により標線まで希釈する。

イットリウム標準溶液: 三酸化二イットリウム (99.99%) 1.2699 g を $\text{HNO}_3(1+1)$ 20 ml で溶解し、純水で 1000 ml にした。

上記標準溶液は、使用時に所定の濃度に純水で希釈して使用した。ただし、ニオブ溶液の希釈は加水分解が起きないように H_2SO_4 濃度が 1 M 以上、過酸化水素水 2% 以上共存させるようにした。

HF, HNO_3 , H_2SO_4 , 過酸化水素水及び酒石酸は市販の特級試薬を使用した。

3 結果及び考察

試料の分解法の検討は焼成した $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 及び Li インターカレーションした $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ の両試料を用いて行った。

3.1 酸加熱分解法

試料 20 mg を白金皿又はテフロンビーカー中に入れ、

酸を加えて熱板上で加熱し、試料の分解の可否を検討した。試料にはニオブを含有しているので、加水分解が起きないように酸の濃度を考慮して以下のような実験を行った。

3・1・1 HF- HNO_3 の混酸による分解 HF 10 ml に数滴の HNO_3 を加えて加熱分解した。 $\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 試料は全く分解しなかった。 $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 試料は黒色であるが、HF- HNO_3 の混酸による加熱でベージュ色に変色するが、分解はしなかった。 HNO_3 量を数滴から 5 ml まで増やして加熱した実験や、加熱時間を 30 分から 15 時間まで変えた実験でも試料は分解しなかった。

3・1・2 HF- HNO_3 - H_2SO_4 の混酸による分解 3・1・1 で行った HF- HNO_3 混酸による処理後の溶液に、 H_2SO_4 (1+1) 10 ml を添加し加熱すると試料は容易に分解した。また別に採取した試料に HF 10 ml, HNO_3 2 ml, H_2SO_4 (1+1) 10 ml を同時に添加して加熱しても試料は容易に分解した。これは H_2SO_4 の添加によって分解温度が高くなったことによると考えられる。

3・1・3 H_2SO_4 による分解 3・1・2 の実験結果から H_2SO_4 の添加が有効であることが分かったので、 H_2SO_4 単独での分解を行った。 H_2SO_4 (1+1) 10 ml を添加し、 H_2SO_4 の白煙が出るまで加熱したが試料は分解しなかった。

以上の実験結果から、試料は HF, HNO_3 及び H_2SO_4 の 3 つの酸が共存している状態で加熱すると分解することが分かった。

3・2 マイクロウェーブ加圧分解法

近年、分析試料の溶液化にマイクロマイクロウェーブを利用した加圧分解法多く利用されるようになり、試料溶液調製の時間短縮が図られているので、本報告の試料についても以下の実験を行った。

試料 20 mg をテフロン製分解容器に入れ、酸を添加後密閉してマイクロウェーブ加圧分解装置にセットする。加熱はマイクロウェーブ加圧分解装置に Table 2 に示す温度プログラムを設定し、それに従って行った。放冷後、装置からテフロン製容器を取り出し、更に十分に水冷してから容器のふたをあけて試料の分解の可否を検討した。

3・2・1 HF- HNO_3 の混酸による分解 HF 7 ml と HNO_3 3.5 ml を添加してマイクロウェーブ加圧分解装置で加熱したが、試料は全く分解しなかった。この溶液と未溶解試料を白金皿に移し、 H_2SO_4 (1+1) 10 ml を添加後加熱すると試料は分解した。

3・2・2 HF- HNO_3 - H_2SO_4 の混酸による分解 HF 5 ml, HNO_3 2.5 ml 及び H_2SO_4 5 ml を添加してマイクロウェーブ加圧分解装置で加熱した結果、試料は完全に分解した。

Table 2 Temperature program for microwave-assisted acid dissolution method

Stage	1	2	3	4
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	120	170	100	100
Ramp time/min	10	5	1	1
Hold time/min	15	30	0	0

3・2・3 H_2SO_4 による分解 H_2SO_4 のみでのマイクロウェーブ加圧分解では試料は分解しなかった。

これらの実験結果から、マイクロウェーブ加圧分解法でも酸加熱分解法と同様に HF, HNO_3 及び H_2SO_4 の 3 つの酸が共存している状態で加熱すると試料は分解することが分かった。しかし、マイクロウェーブ加圧分解法による利点は特に認められなかった。

以上の分解法に関する実験結果から、試料の分解は HF, HNO_3 及び H_2SO_4 の 3 つの酸の混合溶液を用いて加熱分解法で行うことにした。

3・3 定量操作

試料分解法の実験結果から以下のような分析方法を確立した。

試料 100 mg をひょう量し、白金皿又はテフロンビーカーに移す。HF 10 ml, HNO_3 3 ml 及び H_2SO_4 (1+1) 15 ml を添加し熱板上で加熱分解する。使用した ICP-OES 装置は耐 HF 仕様になっておらず、試料溶液中の HF を完全に除去しなければならないので、試料の分解後、 H_2SO_4 の白煙が発生するまで加熱を続けて HF と HNO_3 を完全に揮散させる。放冷後、ニオブの加水分解を抑えるために酒石酸 0.25 g を加え、あらかじめ過酸化水素水 (30%) 1 ml を入れた 100 ml メスフラスコに溶液を移す。更に白金皿中の残りの溶液に酒石酸 0.25 g を加えて、純水で洗いながら容器中の試料溶液を完全にメスフラスコに移す。このとき H_2SO_4 溶液の希釈に伴う発熱によってニオブが加水分解するのを抑えるため、試料溶液が発熱しないように水冷しながら希釈する。

ICP-OES 定量のために内標準元素としてイットリウム溶液 (100 $\mu\text{g Y/ml}$) を正確に 10 ml 添加後、純水で 100 ml にする (試料溶液 A)。試料溶液 A から、正確に 20 ml を分取して 100 ml メスフラスコに入れる。 H_2SO_4 (1+1) 12 ml, 過酸化水素水 (30%) 0.8 ml, 酒石酸 0.4 g 及び内標準元素としてイットリウム溶液 (100 $\mu\text{g Y/ml}$) を正確に 8 ml 添加後、純水で 100 ml にする (試料溶液 B)。

試料溶液 A を用いてリチウム、ナトリウム及びカルシウムを、試料溶液 B を用いてニオブとカリウムをそれぞれ ICP-OES で定量する。試料溶液 A 中のリチウム、ナトリウム及びカルシウム定量のための検量線溶液作製ではニ

オブとカリウムを，試料溶液 B 中のニオブとカリウム定量のための検量線溶液作製ではナトリウムとカルシウムをそれぞれ試料溶液と同濃度になるように添加してマトリックスマッチングした検量線溶液を調製した。

ICP-OES 定量ではすべてイットリウムを内標準として測定した。本実験で使用した ICP-OES 装置は短波長領域と長波長領域が時間差を持って測定されるため（おおよそ 280 nm 付近で分ける），内標準線も短波長領域と長波長領域のそれぞれの測定線を使用した。測定に使用した波長は Table 1 に示した。

適当な発光強度が得られるように，カリウム，ニオブ，リチウム，ナトリウム及びカルシウムの長波長領域はラジアル測光を，カルシウムの短波長領域はアキシアル測光により測定した。測定波長はリチウムとカリウムは 1 本の測定線を使用した，ナトリウム，カルシウム及びニオブは複数の測定線を使用し，分析値は各測定線で得られた値の平均値を定量値とした。

ICP-OES 測定では基準溶液を各試料溶液の測定前後に定量してプラズマの変動，試料溶液導入量の変化等に起因する定量値の変動を補正した。

3・4 定量結果

3・3 の定量操作に従って分析した定量結果を Table 3 に示す。試料番号順に *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液に浸して Li インターカレーションを行った時間が長くなっている。定量値は浸せき時間にかかわらず 4 つの試料とも組成はほぼ同じであった。これは浸せき時間が 17 日では

Table 3 Analytical results

Specimen	Time for Li-intercalation/d	Found/mass %				
		Li	K	Ca	Na	Nb
1	17	0.471	2.47	8.99	5.68	51.9
2	22	0.447	2.58	8.70	5.72	52.1
3	29	0.426	2.58	9.26	5.72	52.0
4	38	0.488	2.58	9.12	5.71	51.6

リチウムが飽和しているか，インターカレーションされたリチウムの他に試料表面に吸着したリチウムも定量されたためと考えられる。得られた定量値（重量%）からモル比に換算するとおおよそ $\text{Li}_{0.6}\text{K}_{0.6}\text{Ca}_{2.0}\text{Na}_{2.3}\text{Nb}_{5.0}\text{O}_x$ となった。

本報告で使用した $\text{Li}_x\text{KC}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 試料は，東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻低温・超伝導物理学分野 小池洋二教授，加藤雅恒助教授，同大学院院生梶田徹也氏から提供されたものである。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) Y. Takano, H. Taketomi, H. Tsurumi, T. Yamadaya, N. Mori: *Physica B*, **237**, 68 (1997).
- 2) Nagai, A. Abe, M. Kato, Y. Koike, M. Makihana: *Solid. State Ionics*, **151**, 265 (2002).
- 3) M. Kato, A. Inoue, I. Nagai, M. Kakihana, A. W. Sleight, Y. Koike: *Physica C*, **388-389**, 445 (2003).
- 4) T. Ashino, K. Takada: *Anal. Sci.*, **9**, 737 (1993).
- 5) T. Ashino, K. Makabe, K. Takada: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, 772 (1994).
- 6) 梶田徹也，加藤雅恒，小池洋二：応用物理東北支部第 57 回学術講演会講演予稿集，p. 178 (2002).