

希土類元素-ロジウム-ホウ素化合物超電導単結晶 材料の分析

高田九二雄[®]， 今野 栄行， 庄子 勉*

(1987年10月22日受理)

希土類元素-ロジウム-ホウ素化合物超電導単結晶材料の ICP-AES による成分分析では、希土類元素の種類によってはスペクトル線の数が多いためその影響が問題となる。従って、希土類元素の種類にかかわらず同一の分析法が適用できる化学分析法を検討した。試料は少量しか得られないため、成分元素は同一の試料溶液から相互に分離した。希土類元素はフッ化物分離-EDTA 滴定法、ロジウムは金属亜鉛還元-金属ロジウム重量法、ホウ素は水酸化ナトリウム滴定法で定量した。試料作製中に混入する Cu と Al は AAS で定量した。その結果、成分元素の合計はほぼ 100% であり、ICP-AES の分析値と一致した。

1 緒 言

最近、化合物超電導材料が注目を集めている¹⁾が、ここでは希土類元素、ロジウム及びホウ素から成る化合物(RE-Rh-B)超電導単結晶²⁾の主成分元素の組成比を決める分析法を検討した。この試料の分析法としては ICP-AES が最も簡便であると考えられる³⁾。しかし、希土類元素の種類が変わったとき、その中で特に、発光スペクトル線の数が多い希土類元素が他の元素の発光スペクトルに及ぼす影響はその都度検討する必要があること、更に本試料の場合分析条件の検討実験や検量線作成のために高価なロジウムが消費されることなどの問題もある。従って、希土類元素の種類にかかわらず同一の分析操作法が適用でき、しかもロジウムを消費しない化学分析法を検討した。RE-Rh-B 化合物単結晶は Cu を融剤としアルミナるつぼ中で作製する⁴⁾が、数十から数百 mg しか作製できないため、主成分元素は同一の試料溶液から相互に分離定量し、しかも、単結晶作製の際に融剤やるつぼから混入するおそれがある Cu や Al も定量した。希土類元素はフッ化物沈殿分離後 EDTA 滴定⁵⁾⁶⁾、ロジウムは容量法⁷⁾⁸⁾及び重量法^{8)~11)}が報告されているが、本法では金属亜鉛で還元後空気中で 1000 °C 以上で強熱し金属ロジウムとする¹²⁾重量法を検討した。ホウ素は、希土類元素及びロジウムを水酸化物とし

て除去した後中和滴定した¹³⁾。Cu 及び Al は AAS で定量した。

2 実 験

2.1 装 置

原子吸光測定に日立 170-50 型原子吸光分析装置を、磁器るつぼの加熱温度測定に千野 760 型光高温計を使用した。pH は堀場 F-8E pH メーターを使用して測定した。

2.2 試 薬

ネオジム標準溶液 (1 mgNd/ml) : 酸化ネオジム (Nd_2O_3 , 純度 99.99%, 三津和化学薬品製) を 0.1166 g 量り取り、硝酸 (1+1) 10 ml を加え加熱溶解した後水で正確に 100 ml とする。

ロジウム標準溶液 (2 mgRh/ml) : 金属ロジウム粉末 (純度 99.9%, 三津和化学薬品製) 0.200 g を自家製の中ぶた付きの二重ぶた石英るつぼ (容量 20 ml) に取り、硫酸水素ナトリウム 10 g を加え融解する。放冷後、融解物を温水で抽出する。残留物は濾紙 (5 種 C) で濾別し、温水で洗浄後濾紙と共に元の石英るつぼに移し灰化する。これに硫酸水素ナトリウム 10 g を加え再び融解する。放冷後、融解物を水で抽出し、先の濾液及び洗液と合わせ水で正確に 100 ml とする。

ホウ素標準溶液 (0.5 mgB/ml) : ホウ酸 (H_3BO_3 , 試薬特級) 0.2860 g を水に溶解し、水で正確に 100 ml とする。

銅標準溶液 (1 mgCu/ml) : 金属銅 (99.999%, 三津和化学薬品製) 0.100 g を硝酸 (1+1) 10 ml に溶解し、水で正確に 100 ml とする。使用の際は必要に応じて水

* 東北大学金属材料研究所 : 980 宮城県仙台市片平 2-1-1

で希釈して用いた。

アルミニウム標準溶液 (1 mgAl/ml) : 金属アルミニウム (99.99%, フルウチ化学製) 0.100 g を塩酸 (1+1) 10 ml に溶解し, 水で正確に 100 ml とする. 使用の際は必要に応じて水で希釈して用いた.

0.05 M 水酸化ナトリウム標準溶液 : JIS G 1227¹³⁾ に準拠して調製した.

0.02 M EDTA 標準溶液 : JIS K 8006-1961 (試薬の含量試験中滴定に関する基本事項) の 2 の (20) に従った.

塩酸, 硝酸, 硫酸, 過塩素酸, 過酸化水素水, フッ化水素酸, 水酸化ナトリウム, 硫酸水素ナトリウム, ヘキサメチレンテトラミン, マンニトールは市販特級品を, キシレノールオレンジ, 砂状金属亜鉛 (ヒ素分析用) は市販品をそのまま使用した.

2.3 基本操作

試料を王水で分解後水酸化ナトリウムでアルカリ性とし, 希土類元素, ロジウム及び銅を水酸化物として沈殿させ, 濾過する. 濾液からホウ素を中和滴定で定量する¹³⁾. 沈殿は濾紙と共に過塩素酸と硝酸の混酸で分解し, 加熱して過塩素酸の白煙を発生させ硝酸を除去した後, 金属亜鉛でロジウム (Rh^{3+}) を金属に還元する. 濾過した後, 沈殿を磁器のつぼ中で強熱し, 金属ロジウムとして重量測定する. ロジウムを分離した濾液にフッ化水素酸を加えて希土類元素をフッ化物として沈殿させる. 沈殿を濾過した後酸に溶解し, 希土類元素を EDTA で滴定する. 希土類元素, ロジウム及びホウ素の定量の試料とは別に試料を量り取り, 王水で溶解し, Cu と Al を AAS で定量した.

3 結 果

3.1 希土類元素及びロジウムからのホウ素の分離

ホウ素の中和滴定において, 希土類元素及びロジウムは影響するのでホウ素から分離する必要がある. 水酸化ナトリウムでアルカリ性とすることで, 希土類元素は定量的に水酸化物として沈殿するが, ロジウムは pH 5 付近から水酸化物の沈殿が徐々に生じ, pH 11 以上で生成した沈殿が溶解し始め, pH 約 12 で完全に溶解した. 従って, ホウ素を希土類元素及びロジウムから分離するための pH を検討した. ホウ素標準溶液 10 ml (B : 5 mg) と希土類元素としてネオジム標準溶液 20 ml (Nd : 20 mg) 及びロジウム標準溶液 25 ml (Rh : 50 mg) の混合溶液に王水約 5 ml を加えた後, 水で約 50 ml とする. 水酸化ナトリウム溶液 (1, 4 及び 20 w/v% の各溶液) を用いて pH を 6 から 12 の範囲に調節し, 2.3 の基本操作に従って操作し, ホウ素の回収率を検討した

結果, pH 9 から 11 の範囲で 99.5~99.7% と定量的に回収できた.

3.2 ロジウムのひょう量形

ロジウム標準溶液 25 ml (Rh 50 mg) を取り, 2.3 の基本操作に従ってロジウム (Rh^{3+}) をロジウム金属に還元した. 過剰の金属亜鉛は硝酸を加えて溶解する. ガラスフィルター (G-4, フィルター粒度 5~10 μm) は生成した金属ロジウム微粒子のかなりの量を通過させるため金属ロジウムの捕集に使用できなかった. 従って, 少量の濾紙パルプと共に 5 種 C の濾紙 (目孔径約 1 μm) で濾過した. 金属ロジウムを温硝酸 (1+10) と温水で十分洗浄する. これを濾紙と共に磁器のつぼ中で灰化する. 灰化時間と共に金属ロジウムは徐々に酸化され, 約 1 時間でほとんどが酸化ロジウム (Rh_2O_3) となる (粉末 X 線回折で確認. そのほかに Rh-O 系化合物からと思われる回折線を得たが同定できなかった) が, ひょう量形を Rh_2O_3 とした場合ロジウムの回収率は 103~104% となるためひょう量形を Rh_2O_3 とすることはできなかった. ロジウムの重量法では, 通常, 金属や水酸化物及び硫化物として沈殿させたロジウムを水素雰囲気中で加熱し, ひょう量形を金属とする^{9)~11)}. 一方, ロジウム酸化物は 1000 °C 以上の強熱で空気中でも酸素を遊離し金属となる¹²⁾ことが知られているため, 亜鉛還元で生成した金属ロジウムを濾紙と共に灰化した後, 都市ガスフレームで 1080 °C で強熱し, 空気雰囲気中のデシケーター中で放冷し, ひょう量形を金属ロジウムとしたときのロジウムの回収率を検討した. 強熱時間とロジウムの回収率の関係を Table 1 に示す. Table 1 に示すように, ひょう量形を金属ロジウムとしたとき, 3 時間以上強熱することによってロジウムの回収率は約 100% であった. そして, 強熱で得られたものは粉末 X

Table 1 Relationship between ignition time and recovery of rhodium weighed as metallic rhodium

Ignition time/h	Rh found/mg	Recovery, %
1	44.0	101.4
	44.3	102.1
2	43.9	101.2
	44.0	101.4
3	43.5	100.2
	43.7	100.7
4	43.4	100.0
	43.5	100.2
5	43.3	99.8
	43.4	100.0

Rh taken : 43.4 mg; Ignition temperature : 1080 °C

線回折像から面心立方格子の金属ロジウムであることが確認できた。しかし、ヘリウム搬送融解熱伝導度法による酸素分析の結果、0.2~0.3%の酸素を含有していたが、本実験を進めるうえではこの程度の酸素量は考慮しなかった。

RE-Rh-B 化合物作製時に融剤として使用した銅が試料に混入した場合、銅も金属亜鉛で金属銅に還元されロジウムの定量に正の妨害を与えることが考えられる。そこで、ロジウム標準溶液 20 ml (Rh: 40 mg) に銅が 0~20 mg となるように銅の標準溶液を加え、2・3 の基本操作に従い還元操作を行い、過剰の金属亜鉛と還元金属銅を硝酸で溶解し、得られた沈殿を 1080 °C で 3 時間強熱し金属ロジウムの回収率を検討した。その結果、銅の共存量に関係なくロジウムの回収率は 99.7~100.4% であった。しかし、分析操作中、過剰の金属亜鉛の溶解に塩酸を使用した場合、金属ロジウムの重さに、共存させた銅の約 30% に相当する重さが加算され、ロジウムの回収率が 100% を越えた。このように、還元に用いた過剰の亜鉛を硝酸で溶解することで共存する銅の影響はほとんど無視できる。

3.3 試料の分析操作

3.1 及び 3.2 の結果を基に、試料の分析操作を次のように行うことにした。

3.3.1 試料の溶解 試料をめのう乳鉢で粉碎する。0.08~0.15 g をビーカーに量り取り、王水 10 ml で加熱し分解する。水を加えて約 50 ml とし、残留物がある場合は濾紙 (5 種 C) を用いて濾過し、温水で洗浄する。濾液と洗液は合わせて保存する。残留物は濾紙と共に石英るつぼに移し、灰化後硫酸水素ナトリウム 2 g を用い融解する。冷却後融解物を温水で抽出し、先の保存液に合わせる。

3.3.2 ホウ素と希土類元素及びロジウムの分離

3.3.1 で得た溶液を水酸化ナトリウム溶液 (1, 4 及び 20 w/v%) を用いて pH を 9.8 から 10 に調節し、80~90 °C で約 30 分加熱し、希土類元素及びロジウムの水酸化物の沈殿を生成させる。冷却した後、溶液の pH を測定し、pH が変化している場合再び水酸化ナトリウム溶液で pH を 9.8 から 10 に調節する。100 ml のメスフラスコに pH 9.8~10 の溶液 (水酸化ナトリウム溶液と塩酸で調製) を用いて移し入れ、その溶液で正確に 100 ml とする。この溶液を乾燥濾紙 (5 種 C) を用いて濾過する。濾液はホウ素定量に、沈殿はロジウムと希土類元素の定量に用いる。

3.3.3 ホウ素の定量 3.3.2 で得た濾液の一定量

を分取し (ホウ素として 2~6 mg 程度となるように)、硫酸 (1+5) を用いて中和し、更に過剰に 5 ml 加えた後水で約 150 ml とする。10 分間煮沸した後冷却し、水酸化ナトリウム溶液 (1, 4 及び 20 w/v%) で正確に pH 6.8 に調節する。マンニトールを 7 g 加えて溶解した後、0.05 M 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、pH が 6.8 になった点を終点とし、滴定量からホウ素量を算出する。試料中に共存する Cu は水酸化物として除去され、又、Al は微量であるためホウ素の定量に影響しない。

3.3.4 ロジウムの定量 3.3.2 で得た沈殿 (ロジウムとして 50~90 mg) を濾紙と共にビーカーに移し、過塩素酸 15 ml 及び硝酸 10 ml 加え、加熱して沈殿及び濾紙を完全に分解する。更に加熱を続け硝酸の除去のため十分に過塩素酸の白煙を発生させる。放冷した後、温水約 50 ml を加え塩類を溶解する。金属亜鉛 (砂状) 2~2.5 g を加え、静かに加熱し、ロジウム (Rh³⁺) を金属に還元する。過剰の金属亜鉛は硝酸 2.5 ml を加えて完全に溶解する。生成した金属ロジウムに少量の濾紙パルプを加え、濾紙 (5 種 C) を用いて濾過し、温硝酸 (1+10) と温水で交互に十分洗浄する。金属ロジウムは濾紙と共にあらかじめ恒量にした磁器るつぼに移し入れ、乾燥した後灰化する。磁器るつぼに少しすき間をあけてふたをし、2 個重ねたマッフル架の間に置き、都市ガスフレームで 1080 °C で 3 時間強熱する。ひょう量形は金属ロジウムとする。濾液と洗液は希土類元素の定量のために保存する。

3.3.5 希土類元素の定量 3.3.4 で得た濾液と洗液を合わせ、過塩素酸 10 ml 加え、過塩素酸の白煙が生じるまで加熱を続ける。放冷後、温水 30 ml を加えて塩類を溶解し、ポリエチレンビーカーに移す。セリウムを分析する場合は過酸化水素水 (30 w/v%) を 1 ml 加え、セリウム (Ce⁴⁺) をセリウム (Ce³⁺) に還元しておく。フッ化水素酸 (46 w/v%) 10 ml 加え、水で約 100 ml とし、80~90 °C の水浴中で 1 時間加熱し、希土類元素のフッ化物を沈殿させる。放冷後、沈殿に少量の濾紙パルプを加え、濾紙 (5 種 C) を用いて濾過する。沈殿を温フッ化水素酸 (1+100) で十分に洗浄する。沈殿を濾紙と共に白金るつぼに移し灰化する。過塩素酸を 2 ml 加え、加熱して蒸発乾固し、フッ化物を酸化物に変えて放冷する。塩酸 (1+1) 0.1 ml と少量の水で加熱して分解した後ビーカーに移し、水で約 50 ml とする。ただし、セリウムを分析する場合はフッ化物を酸化物に変えた後塩酸の代わりに過塩素酸 0.2 ml を加え、過塩素酸の白煙が発生するまで加熱して分解した後

Table 2 Analytical results of RE-Rh-B super-conductors, (%)

Sample	RE	Rh	B	Cu†	Al†	Total
a	Ce 18.3	63.9	3.13	14.1	—	99.4 _s
b	Nd 21.3 (21.2)	60.4 (60.2)	2.88 (3.02)	15.0 (14.9)	0.62 (0.62)	100.2 (99.9 _s)
c	Sm 27.4	67.5	4.30	0.83	—	100.0
d	Gd 26.9	67.4	4.25	1.28	—	99.8 _s
e	Er 21.8	71.7	5.60	0.003	0.08	99.1 _s

Values in parentheses are values determined by ICP-AES. † Values determined by AAS

ピーカーに移し、水で約 50 ml とする。ヘキサメチレンテトラミン溶液 (20 w/v%) を加えて pH を 6 に調節し、指示薬としてキシレノールオレンジ溶液 (0.1 w/v%) を数滴加え、0.02 M EDTA 標準溶液で滴定する (終点: 紫→黄)。滴定量から希土類元素の量を算出する。

3.3.6 Cu 及び Al の定量 Cu 及び Al の定量は、希土類元素、ロジウム及びホウ素の定量の場合とは別に試料 0.05 g を量り取り、王水 10 ml で分解し、冷却した後 100 ml のメスフラスコに移し入れ定容とした後、AAS で定量する。Cu は空気-アセチレンフレームを用い測定波長 324.8 nm で、Al は酸化二窒素-アセチレンフレームを用い測定波長 309.3 nm で吸光度を測定する。試料の成分元素は Cu 及び Al の吸光度に影響を与えなかったため、Cu 及び Al の検量線はそれぞれの測定元素のみを含み、酸濃度を試料溶液と合わせた溶液を用いて作成した。

3.4 分析結果

それぞれ別の希土類元素から成る RE-Rh-B 化合物超電導材料の単結晶を、本法に従って定量した結果を Table 2 に示す。Table 2 に示した希土類元素は ICP-AES では発光スペクトル線の数の多いものである。Table 2 から、分析した試料中の主要 5 元素の合計量はほぼ 100% であり、又、試料 b の分析値は ICP-AES の分析値⁹⁾ とほぼ一致した値であることから、希土類元素の種類が変化しても同一の分析法が適用でき、検量線作成などのために高価なロジウムを消費することもない化学分析法が適用できた。

本実験に御指導いただいた本研究所広川吉之助教授、化合物超電導材料の提供及び粉末 X 線回折像の解析に協力いただいた宍戸統悦氏並びに酸素分析に協力いただいた石黒三岐雄氏に感謝します。

文 献

- 1) J. G. Bednorz, K. A. Müller: *Z. Phys. B*, **64**,

189 (1986).

- 2) 伊原英雄: 化学と工業, **36**, 873 (1983).
- 3) 今野栄行, 木村 仁, 高田九二雄: 分析化学, **35**, T57 (1986).
- 4) 宍戸統悦: 私信 (1987).
- 5) 高田九二雄: 分析化学, **28**, T22 (1979).
- 6) 高田九二雄: 東北大学金属材料研究所共通施設技術研究報告, 8号, 21 (1978).
- 7) L. H. Fat, H. C. Lee: *Analyst* (London), **109**, 659 (1984).
- 8) 分析化学辞典編集委員会編: “分析化学辞典”, p. 2031 (1971), (共立出版).
- 9) S. Raoot, V. G. Vaidya: *Ind. J. Chem.*, **16A**, 996 (1978).
- 10) 日本分析化学会編: “分析化学便覧, 改訂三版”, p. 108 (1981), (丸善).
- 11) S. Kallmann; *Talanta*, **34**, 677 (1987).
- 12) 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄: “金属酸化物と複合酸化物”, p. 285 (1978), (講談社).
- 13) JIS G 1227, 鉄及び鋼中のほう素定量方法 (1980).

☆

Analysis of single crystalline rare earth element-rhodium-boron compound as super-conductor. Kunio TAKADA, Hideyuki KONNO and Tsutomu SYOJI (Institute for Material Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi 980)

The determination procedures of a major component of a rare earth element (RE)-Rh-B compound were investigated. The REs used were Ce, Nd, Sm, Gd and Er. The sample (0.08 to 0.15 g) was dissolved in aqua regia. The RE and Rh were removed as the hydroxides from B in the range of pH 9.8 to 10 with NaOH. Boron was titrated in the presence of mannitol with 0.05 M NaOH solution. Rare earth element and Rh hydroxides were dissolved in HClO₄. Rhodium(III) was reduced to metallic Rh by adding excess metallic Zn, about 2.5 g. The residual Zn was dissolved with HNO₃. Rhodium was filtered off, burnt to ash, heated for 3 h at 1080 °C in air and then weighed as metallic Rh. The RE in the filtrate was precipitated as the fluoride, filtered off, converted to the oxide by fuming with HClO₄ and drying, dissolved in HCl and then titrated with 0.02 M EDTA solution. Copper and Al existing as impurities in the sample were determined by flame AAS. The sum of percentages for five elements (RE, Rh, B, Cu and Al) found in the

sample was substantially 100%.

(Received October 22, 1987)

Keyword phrases

Total analysis of RE-Rh-B compound; EDTA titration for RE; gravimetric for Rh; acid-base titration for B; AAS for Cu and Al.
