

# 二結晶蛍光X線分析装置を用いたガラス中のイオウ成分原子価分析技術

酒井 千尋\*, 福島 整\*\*, 伊藤 嘉昭\*\*\*, 長嶋 廉仁\*\*\*\*, 本郷 年延\*\*

ガラスに含まれるイオウ成分の原子価(価数)の定量分析を行うために、反平行に配置した2枚のGe(111)分光結晶を搭載した広域型二結晶蛍光X線分析装置を用いて、分析技術の確立のための調査を実施した。本研究では、SK<sub>α</sub>プロファイルを高分解でピーク分離するために、状態標準のプロファイルとして硫化亜鉛ZnS(S<sup>2-</sup>)、斜方イオウ(S<sup>0</sup>)、亜硫酸ナトリウムNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(S<sup>4+</sup>)、および硫酸ストロンチウムNaSO<sub>4</sub>(S<sup>6+</sup>)の実測スペクトルを用いた。これらの測定からSK<sub>α</sub>(SK<sub>α1</sub>とSK<sub>α2</sub>)に対して多重ピーク分離が可能になり、ガラスに含まれるイオウ成分に対してS<sup>2-</sup>とS<sup>6+</sup>の原子価の定量的な分析が可能となった。その結果、著者らはガラス試料に含まれるイオウ成分の酸化・還元の状態と原子価の関係を明らかにし、ガラスに含まれるイオウ成分の化学的な原子価がガラスの表面とその内部で異なることを示した。非破壊での高分解能蛍光X線分析法によるイオウ成分の原子価の定量分析は、ガラスの熔融や加熱の過程での酸化・還元状態の定量的な変化を明らかにすることができる。

## 1. 緒言

イオウ化合物は熔融状態にあるガラスの脱泡や清澄など、ガラス製品の生産に対して最も重要な化合物である。一般的には、ガラスの製造において、原料バッチに芒硝(硫酸ナトリウムNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)が清澄剤として添加される。ガラス製品中のイオウ成分の酸化・還元の状態は様々なファクター(ガラス原料に添加されるカーボンなどの還元剤の量や熔融温度の違いなど)に影響され、特に原料の溶解の過程での雰囲気依存して変化することが知られている(Manring et al.<sup>(1)</sup>)。また、ガラス製品に含まれるイオウ成分の酸化・還元の状態は大気中での研磨などの試料の処理条件にも影響される。

ガラスに含まれるイオウ成分の価数の定量分析はJIS法(JIS R 3101<sup>(2)</sup>およびJIS G 1215-3<sup>(3)</sup>)によって標準化されているが、特にS<sup>2-</sup>成分の定量分析に対しては分析試料の作成や調整において分析中に酸化・還元状態を安定して維持することが難しいなど分析方法や測定者の技術力にも大きく依存し、高精度で価数の定量分析を汎用的に実施することは難しかった。さらに、湿式分析法は破壊分析であるためにガラスの表面部分に限定した分析ができなかった。

しかしながら、ガラスの製造工程(熔融、成型、徐

冷、研磨や切断などの工程)では、含まれるイオウ成分の酸化・還元状態は、添加される原料の種類や量あるいは溶解の温度や徐冷の速度の変化によっても大きく変わるので、製造条件との関係は未だに明らかにされていない。特に、これらの製造条件と酸化・還元状態に大きく影響されるイオウ成分の価数(S<sup>6+</sup>あるいはS<sup>2-</sup>)の関係は定量的に明確に示されていない。

ガラスに含まれる元素の化学状態(原子価や配位数などの状態)の調査の多くは、XAFS(X線吸収微細構造)やXPS(X線光電子分光法)によって実施されてきた。しかし、一結晶型のX線分光器を搭載した蛍光X線分析装置を使用して今までに実施されてきた報告もあり、その中にはリン酸アルミニウム(AlPO<sub>4</sub>: Al 4配位)、正長石(Al 4配位)あるいはα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al 6配位)などの状態標準を用いたAIK<sub>α</sub>プロファイルの化学シフトの解析の結果から、ガラスに含まれるAl<sup>3+</sup>の酸素配位数が4であることを示した研究もある(作花<sup>(4),(5)</sup>)。このように蛍光X線を用いた分析技術は、ガラス中の元素の化学状態の分析に対して有効な評価技術になる可能性が示されてきた。

真空に対するX線の屈折率は1より小さいことから、プリズムのような分散法をX線にも利用することは基本的に不可能である。そのため、よく知られているように、単結晶(分光結晶)の原子配列の精密な規則性を利用したブラッグ回折により必要な波長のX線を取り出すことが唯一の実用的な分光方法である。ブラッグ回折を利用した波長選択の精度を支配するもっ

\* ガラス分析技術ラボラトリー

\*\* 株式会社神戸工業試験所

\*\*\* 株式会社リガク X線研究所

\*\*\*\* 大阪府摂津市

とも大きな要因は分光結晶面に対する入射 X 線の平行度である。通常の X 線光源は一般に発散光源であるため、高いエネルギー分解能を得るには、分光結晶に入射する X 線の発散角を出来るだけ抑えるための入射スリット(ソーラスリット)の条件(スリット幅)が重要である。しかし、幅を狭くすると回折 X 線の強度が大きく落ちるため必要な高エネルギー分解能を実用的な強度で得ることは一般的に難しい。一方、分光結晶を二枚用いて分光面が適当な角度をなすように配置すると(いわゆる(+,+)配置と呼ばれる光学系)、両方の分光結晶をブラッグ回折の条件を満足して通過できる X 線の波長とその光路は分光面がなす角で厳しく制限される。第一結晶がソーラスリットの役目をするというよりも、結晶のある分散能に準じたスペクトル幅で回折線が第二結晶に入射する。より厳密で詳細な議論は参考文献(Tochio et al.<sup>(6)</sup>, Ito et al.<sup>(7)</sup>)を参照されたい。この事実が、蛍光 X 線分析法での実用的な非破壊での原子価(酸化状態)の分析を可能にする。

高分解能の蛍光 X 線分析は、複数(通常は二枚)の高い波長(エネルギー)分解能を有する分光結晶(例えば、Si(220), Ge(111), および ADP(101)など)を用いて、既無機材料の原子価のいくつかの定量分析で使われてきた(無機材料<sup>(8)</sup>, 環境測定<sup>(9), (10)</sup>, 一般的な分析<sup>(10), (11)</sup>, 油や髪の毛の分析<sup>(12)</sup>, あるいはガラスやセラミックスなどの分析<sup>(13)</sup>)。

我々は、この二結晶蛍光 X 線分析装置を使用して、状態標準の試料とガラス試料の SK<sub>α</sub>(SK<sub>α1</sub>と SK<sub>α2</sub>)の詳細な解析(それぞれのピークのエネルギー位置と半値幅など)に基づいてガラス中のイオウ成分の化学状態(原子価)の変化を定量的に検出することに成功した。これらの結果、非破壊分析によってイオウ成分の酸化・還元状態に対して有用な情報を得ることができた。以下に異なる酸化・還元状態で熔融されたいくつかのガラスの試料に対して、高分解能の二結晶蛍光 X 線分析装置を使ったガラス中のイオウ成分の原子価の分析結果を報告する。

## 2. 実験

### 2.1. 測定

高分解能蛍光 X 線スペクトルの測定は、Rh ターゲット X 線管を搭載したリガク system 3580EKI 広域型二結晶分光装置を用いて実施された(分析法の詳細は Tochio et al.<sup>(10)</sup>と高原<sup>(14)</sup>を参照して頂きたい)。管電圧と電流はそれぞれ 40 kV と 70 mA に設定して測定した。使用された分光結晶は Ge(111) (2d=0.6532 nm)である。測定された全ての SK<sub>α</sub> スペクトルは、スムージングなどの前処理はせずにそのままカーブフィッティングによる解析に用いた。カーブフィッティングによる解析では、状態標準試料のピーク形状およびエネ

ギー位置が必要である。ここでの状態標準には主に以下の3つの試料(試薬)を用いた。

粉末状の斜方イオウ (S<sub>8</sub>; 原子価 S<sup>0</sup>)

硫酸ストロンチウム (SrSO<sub>4</sub>; 原子価 S<sup>6+</sup>)

硫化亜鉛 (ZnS; 原子価 S<sup>2-</sup>)

これらの状態標準の試料は高純度化学研究所製の試薬(4 N クラスの高純度の市販の試薬)である。いずれも結晶の状態であり純度も事前に粉末 X 線回折装置(XRD)を用いて確認された。その結果、これらの標準物質は二結晶蛍光 X 線分析装置を用いた化学状態の分析に対して十分な信頼性を有することが確認された。

分光結晶が設置された分光器内の温度は全ての測定に対して 35°C ± 0.5°C に保持された。特に微量のイオウ成分の測定となるガラス試料では、長時間の測定(しばしば 25 時間以上となる)となるために装置の熱ドリフトが問題となる。この影響を見積もるため硫酸ストロンチウム (SrSO<sub>4</sub>) 粉末のピーク位置をガラス試料の前後に必ず測定してそのエネルギー位置を一定にすることで補正を行った。また、斜方イオウ (S<sub>8</sub>) は X 線の照射中に昇華してしまう可能性もあるため、エネルギー補正の標準試料としては使用しなかった。本測定と並行して硫酸ストロンチウム (SrSO<sub>4</sub>) と斜方イオウ (S<sub>8</sub>) についてスペクトルのプロファイルとピークエネルギー変化を測定して、この結果を用いて全てのピークシフトの値を原子価 S<sup>0</sup> からの値として表示することが出来た。斜方イオウ S<sub>8</sub>, 硫化亜鉛 ZnS, また硫酸ストロンチウム SrSO<sub>4</sub> の酸化・還元の状態においては X 線照射による変化は観察されなかった。

斜方イオウ (S<sub>8</sub>) は X 線の照射において昇華が起こる可能性が考えられ、また一般に真空中での X 線照射は還元の原因となり得る。しかし、今回の測定ではそれらを示すような試料表面の異常もしくは色変化などは生じず、測定された SK<sub>α</sub> のプロファイルに対しては測定前後で変化を生じていないと見なすことができた。

湿式の化学分析に対しては、全てのガラス試料が瑪瑙製の乳鉢と乳棒を用いて乾式条件で微粉碎された。イオウ成分の全量と S<sup>6+</sup> と S<sup>2-</sup> のそれぞれの定量分析は以下の手順で実施された。

全硫黄の濃度分析では、粉末のガラス試料をアルカリ混合物の融剤(炭酸ナトリウム:炭酸カリウム:ホウ酸=1:1:1)を用いてアルカリ融解した後に水抽出された液を分析溶液とした。分析溶液は、プラズマ発光分析装置(ICP-AES)を用いてイオウ元素の濃度として定量分析され、測定された結果を酸化物換算によって SO<sub>3</sub> 量として示した。

S<sup>6+</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 成分の定量分析に対しては、JIS R 3101<sup>(2)</sup>の記載に基づいてフッ化水素酸+過塩素酸の混酸によって粉末ガラスを分解し、その後乾固させ、さら

に脱 $S^{2-}$  ( $SO_3^{2-}$ )のためにバーナーによる加熱後に、アルカリ融解(炭酸ナトリウム:炭酸カリウム:ホウ酸=1:1:1の混合融剤を使用)によって水抽出された液を分析溶液とした。定量分析にはICP-AES分析装置が用いられた。

$S^{2-}$ の定量分析では、フッ化水素酸と濃塩酸の混酸を用いて粉末ガラスの試料を分解し、遊離した $S^{2-}$ 成分を酢酸亜鉛液(ホウ酸含有)にて吸収させて硫化亜鉛とし、これを過酸化水素水とクエン酸で溶解して分析溶液とした。定量分析には上記の全イオウと $S^{6+}$ の分析と同様にICP-AES分析装置が用いられた。試料調整の方法はJIS G 1215-3<sup>(3)</sup>に基づいた。

## 2.2. ガラス試料

異なる酸化・還元条件下で熔融されたガラス試料は、珪砂( $SiO_2$ )、ソーダ灰( $Na_2CO_3$ )、ドロマイト( $CaMg(CO_3)_2$ )と石灰石( $CaCO_3$ )を主要な原料として含むバッチ混合物からのソーダ石灰珪酸塩ガラスとして実験的に作製された。ガラス試料の酸化・還元の状態は、芒硝( $Na_2SO_4$ )と還元剤(カーボンおよび溶鋳炉スラグ)の含有量を調整することで変化させた。これらのガラス試料は、カンタル電気炉内に挿入された白金坩堝中で空気雰囲気の下において1450°C以上で熔融された。表1は、熔融されたガラスの設計された化学組成を示す。全てのガラス試料は組成の均一性を維持するために熔解中に攪拌された。熔融後に鉄板上にキャストされたガラス融液は、さらにニクロム炉内で徐冷されてガラス板として成形された。

高分解能で測定された蛍光X線スペクトルを用いてイオウの原子価の定量的な状態分析を行う場合には、定量分析の精度は以下のファクターに依存する。

表1. 試作されたガラス試料の化学組成(masswt.%).

Component	Glass-1	Glass-2	Glass-3
Components except sulfur in glass			
$SiO_2$	71.73	71.65	70.67
$Al_2O_3$	1.60	1.60	2.34
$MgO$	4.00	3.76	3.30
$CaO$	8.50	8.78	9.47
$Na_2O$	13.00	13.00	12.98
$K_2O$	1.05	1.05	1.05
$Fe_2O_3$	0.09	0.09	0.10
other	0.02	0.07	0.07
Total	100.00	100.00	100.00
Sulfur components added to glass batches			
$SO_3$ <sup>1)</sup>	0.81	0.11	0.20
$S^{2-2)}$	—	0.04	0.08

<sup>1)</sup>全イオウ成分の濃度は $SO_3$ として示した。イオウ成分の原料は、Glass-1に対しては芒硝( $Na_2SO_4$ )であり、またGlass-2とGlass-3に対しては熔融スラグを用いた。

<sup>2)</sup> $S^{2-}$ 成分の濃度は熔融スラグに由来する値を示した。

すなわち、

- 1) 状態標準の試料と未知の試料の粉末化における均質性
- 2) 粉末化における粒径や粒径分布の違い
- 3) 不純物の含有量
- 4) 分析におけるそれぞれのステップに対する測定時間

などである。

このため、高分解能測定のための板状のガラス試料の調整に対しては、各々のガラスが35 mm×35 mmの正方形に切断された。そして、平行平板となるように、約5 mmの厚さに粗研磨を行い、さらにスラリー状の酸化セリウムの研磨剤を用いて鏡面研磨を行った。

粉末ガラスの試料調整に対しては、試料の均一性を維持するためにアルミナ製の粉碎機を用いて粗粉碎された後、瑪瑙製の乳鉢と乳棒を用いて乾式条件でざらつきがなくなるまで5分間の微粉碎を行った。これらの粉碎のプロセス後に粉末化された試料をさらに十分に攪拌混合した。この粉碎・攪拌混合のプロセスを試料のそれぞれに対して2回繰り返した。その後、プレス機(180 kN/20秒)を用いてペレット状に調製した。

分析における状態標準の純度や標準試料とガラス試料のそれぞれの計測条件(ステップ間隔や測定時間)は後に示す。

## 3. 分析結果と議論

### 3.1. 標準試料の化学状態の検証

高分解能の二結晶蛍光X線分析を用いて測定された $SK_{\alpha}$ のエネルギー位置の変化は齊<sub>他</sub><sup>(12)</sup>によって詳細に報告された。表2は、齊<sub>他</sub><sup>(12)</sup>のTable 2から引用されたイオウ成分の異なる価数と $SK_{\alpha}$ の化学状態の変化(eV)の関係を示す。

この研究では、それぞれのガラスの熔融プロセスを考慮すると、1450°C以上での熔融条件下では有機イオウの化合物がガラス中に存在する可能性は非常に低いので測定条件の決定や解析では考慮しなかった。図1は、標準的な酸化状態に対して、無機材料に対する

表2. 蛍光X線分析による $SK_{\alpha}$ のケミカルシフト(eV).

$S^{2-}$	inorganic	-0.216	~	-0.176
	organic	-0.007	~	-0.106
$S^0$		0		
$S^{4+}$		0.809		
$S^{6+}$	inorganic	1.195	~	1.215
	organic	0.872	~	1.042

$S^0$  ( $S_8$  alpha sulfur) は reference.

\* 齊<sub>他</sub><sup>(12)</sup>によって報告された論文のTable 2から引用された。

\* 化学状態の変化に対応して $SK_{\alpha}$ プロファイルのピークの位置が大きくシフトすることがわかる。

SK<sub>α</sub>のそれぞれのスペクトル間のピークエネルギー位置とプロファイルの比較を示す。各々の標準物質も同じ測定条件で二結晶蛍光 X 線分析装置を用いて測定された。様々なイオウ成分に対する酸化・還元の状態の違いに対して、化学状態の変化に対応してSK<sub>α</sub>プロファイルのピークの位置が大きくシフトすることがわかる。すなわち、合成方法や化合物の違いに関係なく、SK<sub>α</sub>プロファイルに見られる原子価の変化が体系的に示されることがわかる。

測定された各試料のSK<sub>α</sub>のピークに対して、表3に示す酸化・還元状態の異なる標準物質のSK<sub>α</sub>を用いたフィッティングにより解析を行った。イオウに限らず一般的に、第三周期の元素より重い元素のK<sub>α</sub>スペクトルのピーク形状は、酸化状態に対応してほぼ一意的に決まることが経験的に知られている。また、ピークのエネルギー位置も酸化状態に対しの変化を示すが、その位置は同じ酸化状態でも化合物の違いなどで僅かに変化する。このため実際の分析では、表2に示したように酸化状態に対応したエネルギー領域(ケミカルシフトの範囲)に含まれるのかその近辺に存在するかどうかを確認することで酸化・還元状態の推定を行うこととした。

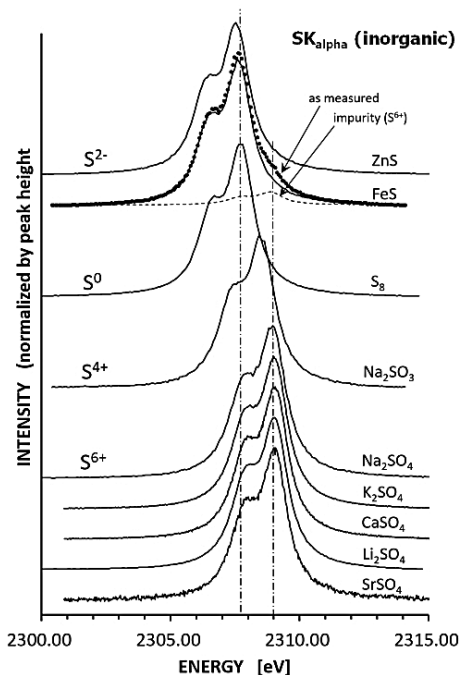


図1. 無機物質の異なる状態標準試料のSK<sub>α</sub>プロファイルの比較。横軸：エネルギー (eV)，縦軸：ピーク高さを規格化した強度。SK<sub>α1</sub>ピークの位置を一点鎖線で示した。

表3. SK<sub>α</sub>のケミカルシフトに対する標準試料。

S <sup>2-</sup>	ZnS	Zinc sulfide	Chemical reagent
S <sup>0</sup>	powder S	alpha Sulfur	Chemical reagent
S <sup>4+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sodium sulfite	Chemical reagent
S <sup>6+</sup>	SrSO <sub>4</sub>	Strontium sulfate	Chemical reagent

一般に、各化学状態*i*に対応するスペクトル形状をI<sub>*i*</sub>( $\epsilon$ )とすると、試料のスペクトルが状態標準スペクトルの線形結合で表せるという仮定が成り立つとすれば、試料のスペクトルをI( $\epsilon$ )、各状態の相対存在比を $\alpha_i$ 、ピーク位置を $\beta_i$ とすれば、 $I(\epsilon) = \sum_i \alpha_i I_i(\epsilon - \beta_i)$ と表せる。ここで注意しなければならないのは、特定の化学状態に対応した $\beta_i$ は、例えば表2に示されるようにその化学状態に対応したケミカルシフトの範囲内の値を取り化学状態に対応した定数ではないことである。したがって、フィッティング時には、 $\alpha_i$ だけでなく $\beta_i$ も最適化せねばならないことになる。すなわち分析試料の実測スペクトルR( $\epsilon$ )をこの式でフィッティングし、 $\alpha_i$ および $\beta_i$ を求め、 $\beta_i$ の属しているエネルギー領域に対応した化学状態を確認できれば、試料中に存在している状態とその存在比を推定することができる。

通常良く用いられているフィッティングによる解析では、I<sub>*i*</sub>( $\epsilon$ )のかわりにGauss関数やLorentz関数などの解析関数が用いられる。しかし、SK<sub>α</sub>に限らず一般に特性X線のピーク形状は化学状態に対して小さいながらも明確に変化することが観測されており、この点を解析関数で対応することは大変難しい。そのため、I<sub>*i*</sub>( $\epsilon$ )にも状態標準試料の実測スペクトルを用いることでこの点に対応させている。したがってフィッティング自体もGauss-Newton法によって行う非線形最小二乗法を用いた。

実際に用いたソフトウェアは、もともと合志らにより提案・作製されたものをベースに、逆行列を求める部分を掃き出し法からLU分解法に変更し、 $\beta_i$ を求めるために必要な内挿ルーチンをLagrangeの内挿法から3次のスプライン関数による内挿法に変更したものである。この結果、計算時間を大幅に短縮できたとともに、計算の安定度もオリジナルに比べて格段に改善されている。

### 3.2. 分析方法

今回の二結晶蛍光 X 線装置を用いた測定において、標準試料とガラス試料のそれぞれに対する計測時間は以下の通りである。

- 1) 標準試料：200秒/ステップ
- 2) ガラス試料：イオウ成分の含有量が0.5 mass% 以下のために500秒/ステップ

全体を通してガラス試料中のイオウ成分の含有量は1.0 mass%以下で非常に低濃度であるために長い測定時間が必要であった。すなわち、SK<sub>α</sub>のピーク解析を可能にする十分な信頼性のあるプロファイルを得るためには25時間以上の長い計測時間を要したが(それぞれのガラス試料のSO<sub>3</sub>濃度は表1を参照して頂きたい)、標準の試料の測定から、S<sup>2-</sup>、S<sup>6+</sup>およびS<sup>0</sup>の状態であれば、イオウ成分の原子価は長時間のX線照射の後でも変化がないことも確認した。

### 3.3. 分析結果

Glass-1 の試料は酸化雰囲気の中で熔融された。また、Glass-2 と Glass-3 の試料は還元雰囲気の中で熔融された。S<sup>2-</sup> と S<sup>6+</sup> の SK<sub>α</sub> のプロファイルを用いたピークのフィッティングの結果と共に、図2、図3 および図4はそれぞれのガラス試料の測定されたSK<sub>α</sub> のプロファイルを示す。

全ての分析されたガラス試料に対して、3成分系(S<sup>2-</sup>, S<sup>6+</sup>, およびその他のS<sup>0</sup>またはS<sup>4+</sup>)を仮定したピークフィッティングも標準試料(S<sup>6+</sup>: SrSO<sub>4</sub>, S<sup>2-</sup>: ZnS および S<sup>4+</sup>: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)の測定結果を用いて実施された。図5は、ガラス-2のスペクトルを3成分系(S<sup>2-</sup> と S<sup>6+</sup> と S<sup>4+</sup>)でフィッティングしたSK<sub>α</sub>のプロファイルの解析結果を示す。第3成分(S<sup>4+</sup>)のプロファイルを示す破線はベースラインにほとんど重なった。S<sup>4+</sup>成分の比率は計算上では0.8%と非常に低く、したがってガラス中にはほとんど含まれないと結論できる(S<sup>6+</sup>成分は47.1%であり、またS<sup>2-</sup>成分は52.2%を占める)。Glass-2に対する3成分系での分析結果(図5を参照)を2成分系の結果(図3を参照)と比較して表4に示す。

表4に示された結果から、第3の成分を仮定しても

フィッティングの結果では3成分目の存在はほとんど否定され、第1および第2成分のピーク位置も存在比もほとんど同じであることがわかる。一般に、高温状態ではS<sup>4+</sup>(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)成分の融液に対する溶解度は非常に低く、また低温ではS<sup>6+</sup>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が安定である。したがって、S<sup>0</sup>およびS<sup>4+</sup>がガラス試料の冷却後まで安定に存在するとは考えにくい。これらのことから、低エネルギー側(シフト量がマイナスの値)のピークはS<sup>2-</sup>起因であり高エネルギー側のピークはS<sup>6+</sup>起因であって、SK<sub>α</sub>のピークがこの2成分から構成されていることが結論できる。

本報告で用いているソフトウェアの精度・正確度は体系的に評価されていないが、原型となる合志らによるバージョン(成分スペクトルに実測スペクトルを用いているが一種類しか用いることができない)については、仮定される成分スペクトルによる結果の精度・正確度の評価が白ら<sup>(15)</sup>により実施されたシミュレーションを用いて評価されている。その結果は、仮定された成分スペクトルの幅が十分狭いと良い精度と正確度の結果が得られる傾向にあり、最も良い条件下では相対存在比で約2%程度の誤差となること、線幅が細

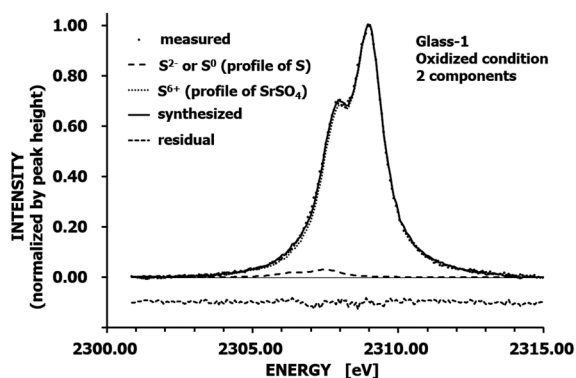


図2. 酸化雰囲気の中で熔融されたGlass-1の試料に対するS<sup>2-</sup>とS<sup>6+</sup>の2成分系でのSK<sub>α</sub>のピーク分析の結果。点の軌跡：測定結果，実線：ピーク分析後に合成されたピーク，太い波線：S<sup>2-</sup>成分，細い点線：S<sup>6+</sup>成分。

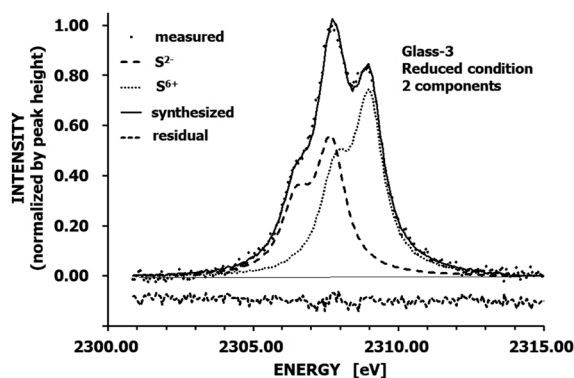


図4. 還元雰囲気の中で熔融されたGlass-3の試料に対するS<sup>2-</sup>とS<sup>6+</sup>の2成分系でのSK<sub>α</sub>のピーク分析の結果。点の軌跡：測定結果，実線：ピーク分析後に合成されたピーク，太い波線：S<sup>2-</sup>成分，細い点線：S<sup>6+</sup>成分。

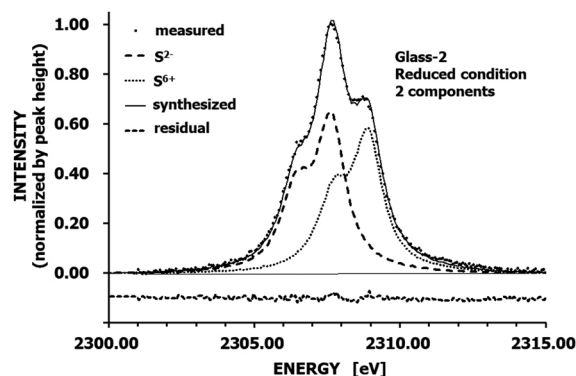


図3. 還元雰囲気の中で熔融されたGlass-2の試料に対するS<sup>2-</sup>とS<sup>6+</sup>の2成分系でのSK<sub>α</sub>のピーク分析の結果。点の軌跡：測定結果，実線：ピーク分析後に合成されたピーク，太い波線：S<sup>2-</sup>成分，細い点線：S<sup>6+</sup>成分。

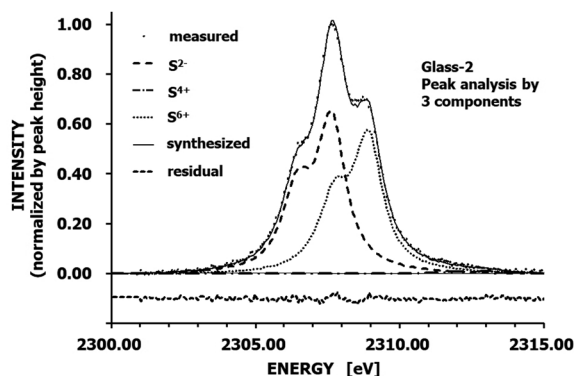


図5. 還元雰囲気の中で熔融されたGlass-2の試料に対するS<sup>2-</sup>とS<sup>4+</sup>およびS<sup>6+</sup>の3成分系でのSK<sub>α</sub>のピーク分析の結果。点の軌跡：測定結果，実線：ピーク分析後に合成されたピーク，太い波線：S<sup>2-</sup>成分，細い点線：S<sup>6+</sup>成分。

ければ成分スペクトルの位置はかなり正確に求められることが示されている。本報告でのソフトウェアは、この原型の改良版であり状態別にそれぞれの成分スペクトルを仮定できることから精度と正確度ともに改善されている。しかし、フィッティング結果の善し悪しは解析スペクトルの S/N にも大きく影響されることから、相対存在比が 2% 程度を切るような成分は意味のない成分として扱うことを原則とした。

表 4 において、SK<sub>a</sub> は内殻間遷移であるため、原子一個が放出する SK<sub>a</sub> ピークの面積強度は酸化状態にかかわらず一定と考えられる。したがって、フィッティングで求められた相対存在比とは各成分ピーク的面積強度比から求めたものでありそれぞれの酸化状態の原子数比に比例する。すなわち、相対存在比はモル比と同等であると考えられる。

表 5 には異なる酸化・還元条件下で熔融されたガラス試料のイオウの 2 成分系 (S<sup>2-</sup> と S<sup>6+</sup>) での原子価の定量分析の結果をまとめた。表中の各成分の存在比は

表 4 と同じである。Glass-1 (酸化条件下で熔融されたガラス) の S<sup>2-</sup> / (S<sup>2-</sup> + S<sup>6+</sup>) 比は 6 回の測定に対して 0.04 ± 0.01 であった。したがって、Glass-1 の試料は大部分が S<sup>6+</sup> から成ると結論される。そして、その結果は湿式化学分析で得られた S<sup>2-</sup> / (S<sup>2-</sup> + S<sup>6+</sup>) 比である 0.1 とよく一致していた。

上記とは反対に、表 5 に示されるように、還元雰囲気の下で溶解されたガラス試料 (Glass-2, Glass-3) に対して、S<sup>2-</sup> / (S<sup>2-</sup> + S<sup>6+</sup>) 比は蛍光 X 線分析において板状と粉末状のガラスの間で明らかに異なっていた。蛍光 X 線分析の測定は、板状のガラス試料に対してはガラス表面上で数 μm の深さまでの結果である。粉末状のガラス試料に対する S<sup>2-</sup> と S<sup>6+</sup> の各成分の定量分析の結果は、Glass-2 が Glass-3 よりも還元側にあり、湿式の化学分析の結果とほとんど同じ傾向を示した。

いっぽう、板状のガラス試料の高分解能蛍光 X 線分析の測定結果では、表面研磨されたガラス試料のみを測定した。その理由は平滑なガラス表面を測定するた

表 4. 2 成分系と 3 成分系での SK<sub>a</sub> のピーク解析の結果 (eV).

Sample	position	S <sup>6+</sup>			S <sup>2-</sup>			another component			χ <sup>2</sup>
		position	shift	amount	position	shift	amount	position	shift	amount	
Glass-2	2307.880	2308.471	1.045	0.479	2307.232	-0.195	0.521	—	—	—	0.027
		2308.482	1.056	0.471	2307.235	-0.191	0.522	2312.730	5.303	0.008	0.026

position: SK<sub>a</sub> に対する重心位置 (eV) を示す。

shift: S<sup>0</sup> に対する重心位置のシフト量 (eV) を示す。

amount: フィッティングされたプロファイルに占めるそれぞれの状態標準の割合を示す。面積強度比で算出されたために、相対存在比はモル比と同等であると考えられる。

χ<sup>2</sup>: ピークのフィッティングの良好性 (データの分散の確率分布) を示し、本研究では十分な信頼性を得ていると考えられる。

表 5. ガラス試料の SK<sub>a</sub> の定量的な価数分析の結果。

Sample	Double crystal XRF			Chemical analysis	Area
	S <sup>6+</sup>	S <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup> / (S <sup>2-</sup> + S <sup>6+</sup> )	S <sup>2-</sup> / (S <sup>2-</sup> + S <sup>6+</sup> )	
Glass-1 Sheet (1 <sup>st</sup> )	0.97	0.03	0.030		φ35 mm
Glass-1 Sheet (2 <sup>nd</sup> )	0.96	0.04	0.036		φ35 mm
Glass-1 Sheet (3 <sup>rd</sup> )	0.95	0.05	0.048	0.013	φ35 mm
Glass-1 Sheet (4 <sup>th</sup> )	0.95	0.05	0.053	(S <sup>6+</sup> = 0.154 wt.%)	φ35 mm
Glass-1 Sheet (5 <sup>th</sup> )	0.95	0.05	0.053	(S <sup>2-</sup> = 0.002 wt.%)	φ35 mm
Glass-1 Sheet (6 <sup>th</sup> )	0.96	0.04	0.045		φ35 mm
Glass-2 Sheet (1 <sup>st</sup> )	0.57	0.43	0.434	0.622	φ35 mm
Glass-2 Sheet (2 <sup>nd</sup> )	0.48	0.52	0.521	(S <sup>6+</sup> = 0.014 wt.%)	φ10 mm
Glass-2 Powder	0.27	0.73	0.728	(S <sup>2-</sup> = 0.023 wt.%)	φ35 mm
Glass-3 Sheet	0.57	0.43	0.428	0.580	φ35 mm
Glass-3 Powder	0.46	0.54	0.542	(S <sup>6+</sup> = 0.021 wt.%) (S <sup>2-</sup> = 0.029 wt.%)	φ35 mm

\* 二結晶蛍光 X 線分析による S<sup>6+</sup> と S<sup>2-</sup> の各成分の割合はフィッティング結果の面積強度比で得られたので、相対存在比はモル比と同等であると考えられる。

\* 湿式化学分析による S<sup>6+</sup> と S<sup>2-</sup> の各成分値は重量 % で示される。湿式の化学分析での検出限界は 0.002 masswt.% である。

\* ガラス試料の大部分は通常の測定面積 (φ35 mm) の試料を用いたが、一部で試料の量が確保できないものは小さい測定面積 (φ10 mm) で測定した。

めであり、熔融雰囲気と接する火造り面の測定は実施しなかった。表5に示されるように、研磨されたガラス表面で測定されたSK<sub>α</sub>のプロファイルは、粉末状のガラス試料と比較して高エネルギー側(酸化が進む方向)へシフトしていることがわかった。したがって、同じ化学組成でかつ熔融や冷却などの作製のプロセスが同じガラス試料において、イオウ成分の化学原子価の違いが研磨面(表面)と粉末(内部)で異なることが示されたことになる。蛍光X線分析において、真空雰囲気下ではX線照射は還元を引き起こすことが知られているが、今回の実験においてはそのような変化は観察されなかった。

板状のガラス試料に対して、高エネルギー側(酸化が進む方向)へのシフトがガラス表面の研磨の過程で起こる可能性が指摘される。このことは、硫化物イオウの研磨に対する不安定性によるものと考えられる。すなわち、ガラス表面近くでは研磨の間に温度上昇が生じて、これによって比較的容易に酸化される可能性が高いと考えられる。

#### 4. 結 言

著者らは、Ge(111)の分光結晶を搭載した広域型の高分解能二結晶型蛍光X線分析装置を用いてガラス製品中のイオウ成分の酸化・還元状態を評価した。その結果、硫酸ストロンチウム(SrSO<sub>4</sub>)や硫化亜鉛(ZnS)などの状態標準物質を用いたSK<sub>α</sub>の測定とフィッティングによる解析を通して、還元状態(S<sup>2-</sup>)と酸化状態(S<sup>6+</sup>)の両方に対して定量的にイオウ成分の価数の存在比を決定できた。また、同じガラスの試料に対して、研磨加工されたガラス表面は粉末化後にペレット化されたガラスよりもより酸化状態のイオウ成分が有意に多いことも示された。すなわち、Glass-3に対して研磨されたガラス表面の測定では $S^{2-}/(S^{2-}+S^{6+})=0.43$ であるが、粉碎されたガラス試料では $S^{2-}/(S^{2-}+S^{6+})=0.54$ であった。このことから、熔融されたガラスに対して下記2点の可能性が考えられる。

すなわち、

- 1) 酸化・還元の状態はガラス表面とガラス内部でガラス形成時に既に異なっている。
- 2) ガラス表面は、研磨の過程で酸化された。

今回の調査の範囲においては、上記の項目1)と項目2)のどちらが支配的であったかは判断できなかった。また、未研磨状態のガラス試料に対して、表面部分(いわゆる火造り面)とガラス内部(いわゆる破断面)の比較も今回は実施できていない。今後、新たな試料の調整法(例えばガラス内部の測定では広い範囲で破断面を得ることなど)なども工夫しながら分析技術を向上させることは、ガラスの熔融から冷却に至る過程でのガラスの特性を明らかにするためにも有用である

と考える。

今回の調査では、ガラス試料の表面と内部に対して、非破壊でイオウ成分の原子価(酸化数)を解明するための定量的な分析方法を確立することができたと考える。イオウ成分の原子価において、本測定で観察されたSK<sub>α</sub>プロファイルの変化から、ガラスの製造において酸化・還元状態の変化を解明するための情報が得られることが示された。この結果は、さらに、原子価の定量的な状態分析がガラスの着色性や物理化学的な特性(例えば強度や耐久性など)の変化に対応した分析でも活用できることを示している。

本稿では、高分解能蛍光X線分析法(高分解能特性X線分光法)について、ガラス中の不純物レベルのイオウ成分の定量的な状態分析法について紹介した。化学状態分析、特に酸化数分析ではX線光電子分光法(XPS)や放射光を使用したX線吸収微細構造(XAFS)分析が代表的になっているが、ガラスは絶縁物であり表面状態に結果が大きく左右される。そのために、XPSでの微量成分の信頼性の高い分析は難しい。また、XAFSはどうしても放射光の利用が主となり自由度の高い利用には制限があることなどから、高分解能蛍光X線分析法が今後さらに注目されると考えられる。株式会社リガクの今後のさらなる装置開発にも期待するところである。

#### 謝 辞

著者らは、この原稿を査読して頂いた京都工芸繊維大学の坂口浩一博士と日本板硝子株式会社の白木康一博士に対して心から感謝をする。また、ガラス製造において、熔融と冷却の過程でイオウ成分の挙動に対して有益な議論をして頂いた京都大学名誉教授の作花済夫博士にも心からの感謝をする。あわせて、湿式の化学分析の情報の提供に対しては日本板硝子株式会社の小林茂人氏に感謝する。

#### 参 考 文 献

- (1) W. Manring, D. Billings, A. Conroy and W. Bauer: *Glass Industry*, **48**(1967), 374-380.
- (2) JIS R 3101, 日本工業規格 Japanese Standards Association (JSA): (1995), 27-30.
- (3) JIS G 1215-3, 日本工業規格 Japanese Standards Association (JSA): (2010), 1-12.
- (4) 作花済夫: 窯業協会誌, **85**(1977), 168-173.
- (5) 作花済夫: 窯業協会誌, **85**(1977), 299-305.
- (6) T. Tochio, Y. Ito and K. Omote: *Phys. Rev.*, **A65**(2002), 042502.
- (7) Y. Ito, T. Tochio, H. Ohashi, M. Yamashita, S. Fukushima, M. Polasik, K. Słabkowska, Ł. Syrocki, E. Szymańska, J. Rządkiwicz, P. Indelicato, J. P. Marques, M. C. Martins, J. P. Santos and F. Parente: *Phys. Rev.*, **A94**(2016), 042506.
- (8) 合志陽一, 柳ヶ瀬健次郎: 燃料協会誌, **52**

- (1973), 926–931.
- (9) K. Furuya, Y. Kato, T. Kikuchi and Y. Gohshi: *Microchim. Acta*, **80** (1983), 263–270.
- (10) T. Tochio, S. Sakakura, H. Oohashi, H. Mizota, Y. Zou, Y. Ito, S. Fukushima, S. Tanuma, T. Shoji, H. Fujimura and M. Yamashita: *Ana. Sci.*, **26** (2010), 277–279.
- (11) 安田誠二, 垣山仁夫: 分析化学, **29** (1980), 447–451.
- (12) 斉 文啓, 河合 潤, 福島 整, 飯田厚夫, 古谷圭一, 合志陽一: 分析化学, **36** (1987), 301–305.
- (13) 酒井千尋: *NEW GLASS*, **28**, 109 (2013), 3–11.
- (14) 高原晃里, 庄司 孝, 伊藤嘉昭: リガクジャーナル, **52** (2021), No. 2, 11–19.
- (15) 白友 兆, 福島 整, 飯田厚夫, 合志陽一: X線分析の進歩 **XVI**. アグネ技術センター (1984), pp. 193–207.