

ガラスの組成分析

旭硝子(株) 技術本部先端技術研究所 共通基盤技術グループ 分析化学チーム 特任研究員

竹中 敦義

Composition analysis of glass

Atsuyoshi Takenaka

ASAHI GLASS CO., LTD. Technology General Division, Innovative Technology Research Center,

Common Core Technology Group, Analytical Science Team Junior fellow

ガラスの組成は微妙な差で機械特性、光学特性、化学耐久性などに大きく影響するため、正確に測る必要がある。組成分析はバルク組成分析と表面組成分析に大きく分けられ、バルク分析は主成分分析と微量成分（不純物）分析に分けられる。それぞれの注意すべき点について解説する。

(1) バルク組成分析：主成分分析

主成分分析は数～10種類ぐらいの元素を数日かけて別々に濃度測定したのち、合計が99.5～100.5 wt%の範囲に収まっていないとやり直しになるため、担当者泣かせの分析である。含有量の多い元素は特に高い精度が要求され熟練を要する。

主成分分析では含有量の多い元素は有効数字4桁を確保したいため、3桁目に誤差を含む機器分析では対応が難しい。そのため重量法、滴定法を主体とした化学分析で濃度測定が行われる。具体的な操作手順はJIS⁽¹⁾に詳しく書いてあるが、往々にしてJISの手順通りに操作してもうまくできないことがある。おそらく熟練者には常識的なノウハウがJISの本文中にすべて

記載されているわけではないと思われる。そのようなノウハウをすべてここで述べることはできないが、見落としがちなポイントについて述べる。

(a) 試料調製

ガラスやガラス原料のサンプルは砂状～塊状、板状と形状・大きさは様々であるが、化学分析の水溶液化には粒度は細かい方が有利なので粉碎が必要である。塊状の試料はガーゼ、ビニール、布等にくるみハンマーなどでたたき粗砕する。超硬材料の B_4C （炭化ホウ素）、WC（炭化タングステン）などを用いた破砕機も市販されている。ガラスは組成がほぼ均一と考えられるが、ガラス原料（鉍石）は組成が不均一な可能性があるため、ある程度の粒度に破砕したのちに二分割器や円錐四分法⁽²⁾などで平均化する。平均化が十分でないと測定値のバラツキの原因となる。

粉碎は主に乳鉢で行われ、材質には陶器、磁器、アルミナ、メノウなどがあり、特殊なものとして SiC 製、 B_4C 製、WC製などがある。注意すべき点は粉碎時に乳鉢成分が混入する可能性があることである。そのためガラスの粉碎に陶器、磁器は不適當で、メノウ乳鉢が多用されている。メノウ乳鉢は衝撃に弱くひびが入りやすいので、大きな試料をメノウ乳鉢の中で破砕

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150

TEL 045-374-7327

FAX 045-374-8892

E-mail: atsuyoshi-takenaka@agc.com

するのは厳禁である。機械的な粉碎法としてボールミル法があり、容器内に試料とボールをいれ回転もしくは振動を与えて容器とボールの衝突力で試料を粉碎する。ボールミル法では時間とともに容器材質の混入量が増えるため粉碎時間を必要最小限に短くする必要がある。

粒度は小さいほど試料分解に有利だが、ガラスの組成によっては湿気や二酸化炭素と反応して重量変化することがある。微粉末ほど誤差が大きくなるためJISでは250 μ m以下程度と表現しており、ガラス組成を考慮して粉碎後の粒度を決めるべきである。粉碎した試料は吸湿を防ぐため乾燥デシケーターで保存し、二酸化炭素の吸着が懸念される場合は窒素充填などの処置を講じる。

(b) 重量測定

試料の秤量やSiO₂重量法などで天秤を用いた重量測定が行われる。現在は電子天秤が主流で、高性能なタイプでは6~7桁の数字が表示され非常に精度が高い印象を与える。しかし使い方によっては期待した有効数字の桁数が得られないので注意が必要である。

設置に関しては振動が大きい、直接日があたる、エアコンの風が当たる、静磁場・静電場がある、人が頻繁に通るなどの場所は不適格である。電源の切/入で装置の安定に時間がかかるため、常時電源を入れたままにすることが望ましい。長期間使用しているうちにずれが生じる可能性があるため、定期的に点検・校正を行うことが原則である。

天秤が正しい作動状態であっても、試料および容器が冷蔵庫保管または乾燥直後などで室温と異なると、天秤内で冷気よどみや上昇気流が発生して誤差の原因になる。よって天秤と秤量物が同じ温度になってから重量測定すべきである。その間に湿気が吸着しないようにデシケーターに入れて室温に戻す。

重量法などで有効数字が4~5桁必要な場合は、浮力補正を行わないと0.1%レベルの誤差

が生じる。これは校正に用いる分銅（真鍮またはステンレス、比重8.0）と試料の密度差による浮力が原因である。気温、気圧、湿度から空気密度を算出し、補正係数計算式から補正係数を求めて見かけの重量を補正する⁽³⁾。

(c) 液体の分取

容量分析などでは一定体積を測る操作があり、全量フラスコ（メスフラスコ）、全量ピペット（ホールピペット）などのガラス製体積計が用いられる。ガラス製体積計には受用（InまたはTCと印字）、出用（EXまたはTDと印字）の2種類があり、共通の注意点と出用特有の注意点がある。

共通の注意点は温度管理である。体積を測るガラス器具は20℃を基準にして標線がつけられているため、室温が20℃以外では液体およびガラスの体積膨張（収縮）による誤差が生じる。理化学用ガラス（パイレックスなど）の線膨張係数は3.5 $\times 10^{-6}$ /K程度なので、室温25~30℃では0.5~1 $\times 10^{-4}$ 程度の体積変化が起きる。水の膨張はさらに大きく、20℃に比べて25℃では0.12%、28℃では0.20%の体積膨張があり、それぞれ25 ml、10 mlの全量ピペットの許容誤差（クラスA）に匹敵する。全量フラスコでも同様に20~25 ml以上の体積ではクラスAの許容誤差をはるかに超える誤差になる。温度管理を意識しないと夏場の実験室では許容誤差を超えた分取操作を行っている可能性がある。ガラス製体積計の温度による校正に関してはJIS⁽⁴⁾を参照されたい。

出用特有の注意点として正しく排出することがあげられる。受用体積計は標線にメニスカスを合わせて終了だが、出用体積計は標線に合わせてから液体を排出することで操作が完了する。全量ピペットではガラス内壁に液膜が一定量残っている状態が正しい排出状態なので、内壁の液膜を洗って濯ぎ落とすことは厳禁である。また液体の排出速度が速すぎるとガラス内壁の液膜の下降速度が追いつかず、残液量が多

くなり誤差を生じる。全量ピペットの先端はわざと狭めて排出速度を適正に調整しているの
で、先端が変形したピペットを使用したり、安全ピペッターなどで加圧して無理やり速く排出したりしてはならない。適正な排水時間は容量によって定められているが、例えば 25 ml で 10~50 秒と幅がある。これは旧 JIS 法に排水時間の長い ISO 規格を包含させたためである。排水時間は適正範囲内で長めにした方が、ばらつきが小さくなり望ましい。最後の一滴は排水時間を待って吸い口をふさいで胴部を手で温めて押し出すのが通常の方法であるが、ISO 規格では先端を器壁に当てて 3 秒待ち、擦って無理に出してはいけないとある。すなわち最後の一滴は管先に残った状態になる。JIS R 3505 (1994) には旧 JIS 法と ISO 法のどちらの方法で最後の一滴を処理するかは明文化されていない。しかし日本製の全量ピペットは胴部温め法で標線を付けているのでそれに従う方が望ましく、先端押し当て法では 10~20 μL 程度の負誤差が生じる。逆に海外製品 (ISO 準拠品) は先端押し当て法で標線を付けているので胴部温め法を行うと正誤差が生じる。

(2) バルク組成分析：微量成分～不純物分析

微量成分分析はガラス中の SiO_2 および B_2O_3 を HF 処理で除去しても、Si・B 以外の主成分が 20~30 wt% 残り、その妨害を回避しながら目的の元素を測るため、前処理、検出法にノウハウが必要である。さらに不純物分析では主成分の妨害に加えて汚染との戦いになり、分離・濃縮など前処理のノウハウが必要なうえに、試薬、容器、雰囲気などからの汚染に気を配る必要がある。

数 wt% 以下の微量成分では有効数字が 3 桁程度の機器分析で対応できる。機器分析として発色剤による吸光光度法、原子吸光法、ICP 発光法、ICP-MS 法、蛍光 X 線法などが用いられる。

吸光光度法の発色剤には特定の価数の元素と

反応する選択性の高いものがあり、主成分の妨害なしに元素を定量できるとともに、価数別分析にも用いられる。吸光係数の高い高感度試薬が多く開発されているので、測定濃度として ppm (mg/L) レベルでも十分に測定可能な元素が多い。

ICP 発光法で微量成分を測る際は主成分が妨害しない程度に希釈するが、微量成分の濃度が低い場合は希釈に限界があり、主成分から分離・濃縮する必要がある。ICP-MS 法は主成分が濃いまま導入すると装置が汚染されて主成分元素のバックグラウンドが下がらなくなるため、やはり分離してから測る方が望ましい。分離濃縮法として、イオン交換樹脂法 (キレート型、ホストゲスト型を含む)、沈殿分離法 (共沈、沈殿剤を含む)、溶媒抽出法などがあり、測定対象元素の性質を利用して適した手法を選択する。近年有機溶媒の取り扱いに制限が多くなり、溶媒抽出法の適用が難しくなっている。溶媒に抽出する代わりに疎水性物質 (フィルター、温度感応性ポリマー) に吸着させて回収する方法が多数報告され⁽⁵⁾、溶媒抽出法にかわる分離濃縮法としてガラス試料に応用できる可能性がある。

蛍光 X 線法は固体のまま測れるので水溶液化の前処理が不要で、多元素を迅速に測れる特徴がある。定量は標準なしで概算値を求めることも可能だが、正確さを要求される場合は標準を用いて検量線法または FP 法で定量を行う。標準の正確さが測定値の正確さに直結するので、通常化学分析により標準の値付けを行う。しかし微量不純物になると化学分析で定量値を求めることが難しいことがしばしばある。そのような場合、試料に Sr, Ba, Pb, Bi など X 線遮蔽効果の大きい元素を含まないこと、測定元素ピークが主成分ピークと重ならないこと、数 μm レベルまで微粉砕が可能の場合は、試料粉末に標準液を添加して乾燥・混合均一化する標準添加法で微量不純物を簡易定量することができる⁽⁶⁾。検出下限はガラス組成と測定元素

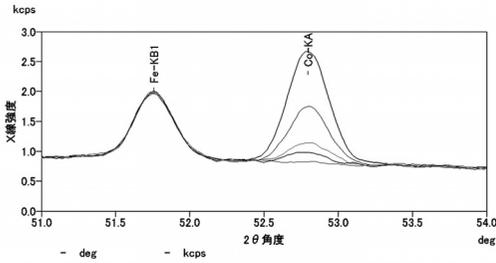


図1 Co添加ガラス粉末のCo-Kα線スペクトル (Co : 0, +10, +20, +50, +100 ppm).

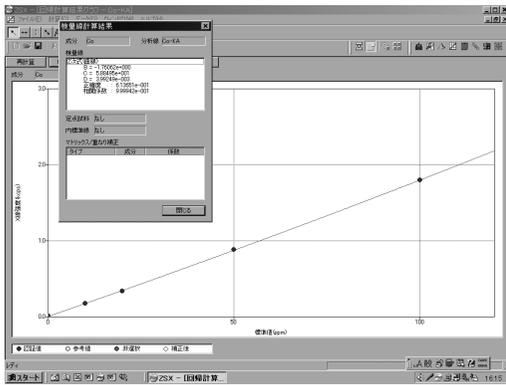


図2 Co添加ガラスの検量線

によるが概ね0.5~5 ppm程度である。ガラス試料にCoを添加した例を図1に、その検量線を図2に示す。10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm添加のCo-Kα線強度はきれいに直線にのっている。微量元素の定量値として標準なしのFP法概算値よりは実態に近いと考えられる。

(3) 表面組成分析

表面組成分析はXPS (ESCA), SIMSなど表面選択性の高い元素分析装置を用いて測定を行う。スパッタしながら表面組成を測ることで元素の深さ方向の分布(デプスプロファイル)を得ることができる。しかしスパッタ条件によってNa⁺など移動しやすいイオンは拡散が顕著である。正しいデプスプロファイルを得るには特別な手法が必要である。

図3(a)はソーダ石灰ガラス(24.5 at%-Si, 0.6 at%-Al, 2.5 at%-Mg, 2.7 at%-Ca, 9.5 at%-Na, 60.1 at%-O)をAr⁺イオンスパッタしながらXPSでデプスプロファイル

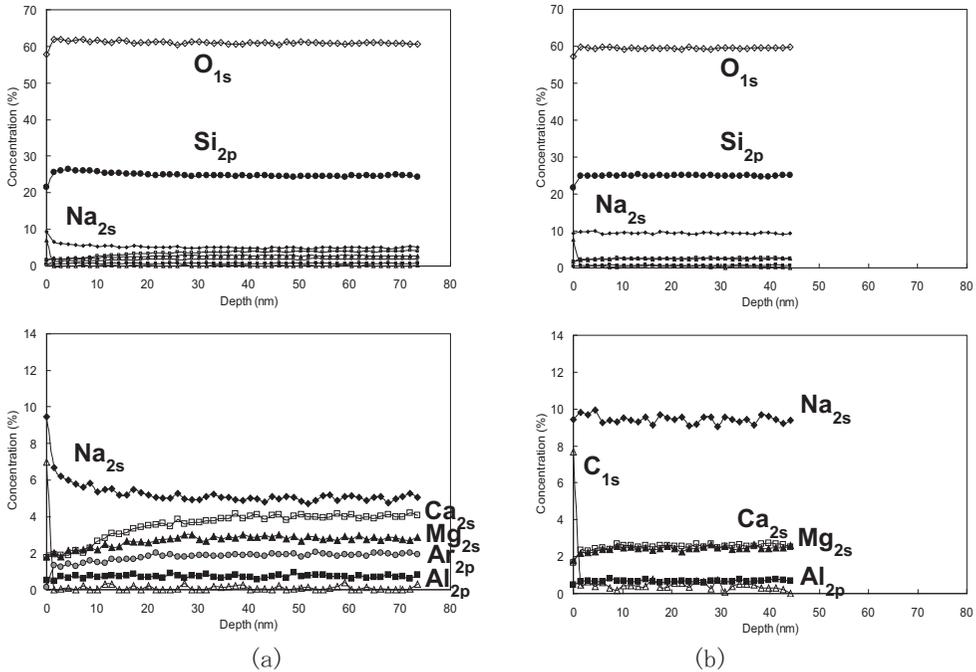


図3 ソーダ石灰ガラスのXPS デプスプロファイル (下図は縦軸拡大)
 (a)Ar⁺イオンスパッタ, (b)C₆₀⁺イオンスパッタ
 ● : Si, ◇ : O, ◆ : Na, □ : Ca, ▲ : Mg, ■ : Al, ● : Ar, △ : C

を測った例である⁽⁷⁾。Ar⁺イオンスパッタによりガラス表面にAr⁺イオンが撃ち込まれ、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺が静電反発によりガラス内部に移動し、動きやすいNa⁺は深くまで移動するため低く検出され、やや動きにくいMg²⁺、Ca²⁺は押し込まれながら測るため高く検出されている。Arが2at%近く検出され、スパッタ時に内部にAr⁺が撃ち込まれていることがわかる。Ar⁺がガラス内部に撃ち込まれることでNa⁺、Mg²⁺、Ca²⁺が静電反発の玉突き状態で移動するため、正しいデプスプロファイルを取ることができない。これに対してスパッタイオンとしてフラーレン(C₆₀⁺)を用いた場合のデプスプロファイルを図3(b)に示す。表面数nmの表面変質層を抜けると各成分はほぼ一定になりバルク組成(at%)に収束している。最表面は汚染でカーボンが高く検出されているが、内部では0.5at%以下の微量しか検出されていない。このようにカーボンクラスターは表面で碎け散ることで内部に打ち込まれにくく、正電荷粒子の内部侵入による静電反発が起きにくいため組成分布を反映したデプスプロファイルを得ることができる。カーボンクラスターとしてフラーレン(C₆₀)の他にコロネン(C₂₄H₁₂)も同様の効果がある。なおカーボンクラスターイオン

スパッタはケイ酸ガラス、リン酸ガラスなど軽い元素の酸化物ではスパッタレートが高いが、重たい金属元素の酸化物ではスパッタレートが低いいため、適用対象には注意が必要である。

参考文献

- (1) JIS R 3101 (ソーダライムガラス), JIS R 3105 (ホウケイ酸ガラス), JIS M 8851 (ドロマイト), JIS M 8852 (高シリカ質原料), JIS M 8853 (アルミノケイ酸塩質原料), JIS M 8856 (高アルミナ質原料), JIS R 9301 (アルミナ粉末) など
- (2) JIS Z 8816 (粉体試料サンプリング方法通則)
- (3) JIS K 0050 (化学分析方法通則) 附属書 G (はかり(天びん)のひょう量値に対する空気の浮力補正)
- (4) JIS R 3505 (ガラス体積計)
JIS K 0050 (化学分析方法通則) 附属書 H (体積計の校正方法)
- (5) 後藤克己, 波多宣子; 分析化学 44 (3) (1995) 169,
田口茂, 笠原一世, 波多宣子; 分析化学 44 (7) (1995) 505
田口茂, 孫恵峰, 波多宣子, 笠原一世; 分析化学 49 (12) (2000) 941
齋藤徹, 松原チヨ, 平出正孝; 分析化学 52 (4) (2003) 221
- (6) 竹中敦義; 旭硝子研究開発報告 54 (2004) 27
- (7) Yuichi Yamamoto, Kiyoshi Yamamoto; Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 14 - 18