

UDC : 543.427.4 : 666

6. ガラス・セラミックス試料の簡易不純物定量法 Simple Impurity Determination for Glass and Ceramics

竹中 敦義*
Atsuyoshi Takenaka

ICP-AES is widely applied for the elemental analysis of glass and ceramics. However, such application might be impossible because of the difficulty in sample decomposition, and evaporation and/or precipitation of the objective elements when the sample is prepared in solution. XRF is capable for the elemental analysis in solid or powder states while the standard preparation is sometimes difficult for calibration. In this paper, we have investigated the simple technique of standard preparation for XRF measurements. Standard solution containing known amount the objective elements is added to a sample powder, then dried and mixed. The calculation of detection depth for X-ray implies that the standard preparation technique developed here could be applied for the elements heavier than Na if the particle size is less than 1 - 2 μ m. The detection limits of Na - Bi are 0.1 - 10 ppm in SiO₂ matrix.

1. 緒 言

ガラス、セラミックス材料中の不純物元素は材料特性や製品の信頼性に影響を与え、また環境問題の観点からも定量が必要になることが多い。通常は化学分析で酸分解などにより溶液化してから元素分析装置(ICP発光法、ICP-MS法、原子吸光法、イオンクロマトグラフィなど)で測定を行うが、組成によっては 分解が困難、分解時に揮散、不純物元素と主成分が難溶性塩になるなどのため溶液化が困難な場合がある。濃度既知の標準があれば分解せずに固体のまま元素分析装置(蛍光X線法、SIMS法、GD-AES法、GD-MS法など)で定量できるが、市販されている標準試料が利用できない場合は、自分で調達・調製しなければならない。この場合、化学分析が困難な試料を一度は化学分析しないといけない矛盾が生じる。この矛盾を避けるため粉末標準添加法とバルク固体の分析法である蛍光X線法と組み合わせる検討を行った。このような例はセメント中のClを測定するためにNaCl溶液を添加・乾燥した例はあるが⁽¹⁾、ガラス、セラミックス試料における例は見当たらない。検討の結果、簡便にppmオーダーの微量不純物を定量できる手法を確立し、ガラスマト

リックス中の数十種類の元素の検出下限を測定したので報告する。

2. 装置、試薬

2.1 装 置

本研究で使用した装置を以下に示す。

蛍光X線分析装置

RIX3000(リガク社製) Rh管球(3.0kW)/Cr管球(2.4kW)デュアルタイプ
ZSX100e(リガク社製) Rh管球(4.0kW)

2.2 試 薬

本研究で使用した試薬を以下に示す。

原子吸光用標準液(Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Ce, W, Pt, Pb, Bi)

イオンクロマトグラフ用標準液(SO₄²⁻、PO₄³⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻)

特級硝酸、純水(蒸留 イオン交換水)

*Research Center

3. 実験操作

ガラス、セラミックス試料をアルミナ乳鉢で粗粉砕した後に、メノウ乳鉢を用いて微粉砕する。その際に湿式粉砕のほうがより微細化できるが、試料成分が水・アルコールと反応もしくは溶出しやすいときは乾式で行うのが望ましい。ガラスフリットは製品自体が粉末なのでそのまま用いる。

ポリビーカー 3 個を洗剤で洗浄した後純水でよく濯ぎ、添加する元素の原子吸光用標準液 (1000ppm) を 0ml、0.5ml、1.0ml 添加し、0.1N-HNO₃:5ml、エタノール:1ml を加えて混合した後、試料粉末 10g を加えて混ぜる (ハロゲン元素を添加する場合には 0.1N-HNO₃ に替えて 10mN-NaOH を用いる)。ウォーターバス上で蒸発乾固し、乾固物をメノウ乳鉢で再粉砕し PTFE 棒で全体をよく混合した後、プレス成型して蛍光 X 線用の測定試料とする。この操作で測定元素を 0ppm、50ppm、100ppm 標準添加した標準系列を得ることができる。標準添加濃度を変更する場合は、原子吸光用標準液原液または適宜希釈した標準液を用いて、下記の式から添加液量を算出する。

(標準添加濃度 ppm)

$$= (\text{標準液濃度 ppm}) \times (\text{添加液量 ml}) \div (\text{試料重量 g})$$

4. 結果と考察

4.1 粉末標準添加法の考え方

化学分析 (溶液系) では元素分析装置で定量する際に、試料溶液の共存元素 (マトリックス) を無視して測定元素だけの標準溶液で検量線を作ると分析値に誤差が生じることがある。標準液に共存元素の各成分濃度が一致するように添加することでその影響を補正できるが、試料によって共存元素の組成、濃度が微妙に異なる場合、共存元素濃度を定量してから標準を作る作業を試料毎に行うのは極めて煩雑である。その場合は、試料を 3 ~ 4 個に小分けして測定元素を一定量ずつ添加する標準添加法を用いる。たとえば 添加無し、10 μg 添加、20 μg 添加、30 μg 添加してからそれぞれを一定体積に定容すると、マトリックスが完全に一致した標準系列を得ることができる。これらから作成した検量線の傾きはマトリックスの影響を反映しているので、添加無しの試料の信号強度を濃度に換算するとマトリックス誤差が補正された分析値を得ることができる。試料溶液に測定元素を添加した際、試料由来の不純物元素と添加した標準元素は完全に均一に混ざるため精度と再現性が確保できるのが溶液系の標準添加法の考え方である。

ガラス・セラミックスに対して標準添加法を適用する場合、原料調合に標準元素を添加しても熔融・焼成の際に濃度変化が起こり、最終生成物中の濃度は化学分析しないと確定できない。これに対して試料粉末に測定元素を含む標準液を滴下し乾燥・混合

すると試料に対して任意の一定量の標準元素を添加することができる。しかしこの場合、添加元素は試料粒子表面に付着するか、それ自体が微粒子となって混在することになり、溶液系のような完全な均一系にはならない点が問題として残る。

試料粉末を蛍光 X 線法で測定する場合、測定元素の特性 X 線が試料粉末粒子を通過する際に減衰を受け、共存元素によってその減衰率が影響を受ける。試料粉末の内部に測定元素が均一に存在している場合は、X 線の減衰は指数関数曲線を描くが、試料粉末と標準添加元素が不均一に混在している場合は、不規則な階段状の減衰曲線となる。しかし、粉末粒子が十分に細かいか、粒子径に比べて測定深さが十分に深ければ、相対的に階段状のピッチが狭くなり指数関数曲線に漸近していくので、均一系と同等に扱えると考えられる。

粒度に関してはガラス・セラミックス試料をメノウ乳鉢で丁寧に粉砕すると 1 ~ 2 μm 程度の粒度になり、ボールミルなどの粉砕機 (湿式) を使用すると 1 μm 以下の微粒子を得ることができる。しかし粉砕に時間をかけると粉砕器材からの汚染が増えるので、あらかじめ測定元素が混入しないか確認が必要である。

測定深さは軽元素と重元素で大きく異なり、0.1 ~ 数百 μm もの開きがある。また特性 X 線には K 線、L 線、M 線と種類があり、同じ元素でも用いる特性 X 線のエネルギー (波長) によって測定深さは変わってくる。できるだけ測定深さが大きい特性 X 線を選ぶことが望ましく、通常 B ~ Cs は K 線で、Ba ~ Bi は L 線で測定するが、Ru ~ Cs は L 線で測定するほうが S/B 比が優れることもある。測定深さが 20 ~ 30 μm 以上あれば粒子径が 1 ~ 2 μm 程度でも相対的に均一系と見なせると考えられ、粒子径が 1 μm 以下であれば測定深さが 20 ~ 30 μm 弱の元素でも対応できると考えられる。各元素における測定深さについては次節で詳細に検討する。

4.2 測定深さ

測定元素から発生した特性 X 線は他の物質を通過する際に強度が減衰する。

その減衰は指数関数曲線を描き、下式で表される²⁾。

$$I(t) = I_0 \exp(-\mu t)$$

t : 通過する物質の厚さ

μ : 通過する物質の減衰係数

I₀ : 入射 X 線強度

I(t) : 厚さ t の物質を通過した後の X 線強度

ここで入射 X 線強度がちょうど半分になる厚さを半減厚 D とすると減衰曲線は以下のように書きなおすことができる。

$$I(t) = I_0 (1/2)^{t/D}$$

このように物質の減衰係数は半減厚に含まれ、物質の厚さを半減厚の何倍かに換算すると減衰後の強度が見積もりやすくなり、減衰挙動の検討には半減

厚を用いた方が簡便でわかりやすい。たとえば $t/D = 7$ のときは $(1/2)^7 = 1/128$ 、 $t/D = 10$ のときは $(1/2)^{10} = 1/1024$ となり、約百分の一、約千分の一に減衰する。

測定元素を含む均一な物質からの特性X線強度は、深さ t からの減衰を受けたX線強度の積分になるので、厚さ t の物質の総X線強度 $C(t)$ は下式のようになる。

$$\begin{aligned} C(t) &= \int_0^t I_0 \exp(-\mu t) dt \\ &= C \{1 - \exp(-\mu t)\} \\ &= C \{1 - (1/2)^{t/D}\} \end{aligned}$$

ここで C は物質厚さが十分に大きくて強度が飽和したときの無限厚強度である。 $t/D = 7$ のときは無限厚強度に対して99.2%、 $t/D = 10$ のときは99.9%になるので、半減厚の10倍（実質的には7～8倍）以上あれば測定強度は無限厚強度とほぼ同等になり、それ以上の厚みはあってもなくても測定強度に影響が無い。すなわち半減厚の10倍の深さが測定強度に影響を与える測定深さとなる。よって測定対象元素の測定深さは次のように簡便に表すことができる。

$$\text{測定深さ} = (\text{マトリックス物質中の半減厚}) \times 10$$

半減厚を求めるにはマトリックス物質の減衰係数が必要であるが、マトリックス物質が多成分系の場合は下式のような計算が必要になり、さらに減衰係数は特性X線の波長（またはエネルギー E ）の関数になるので、元素ごとの基本定数（ファンダメンタル・パラメーター：FP）の詳細な一覧表と特殊な計算ソフトが必要となる。

$$(\mu_i(E))^{-1} = (C_i / \mu_i(E))$$

(C_i : 成分 i の濃度、 $\mu_i(E)$: 成分 i の減衰係数)

蛍光X線装置（リガク製）のデータベースには詳細なFPが格納されており、計算ソフトである「オフライン定量」または「シミュレーション」を用いると多成分系マトリックスにおける任意の特性X線に対する半減厚を簡便に求めることができる。

特性X線のK線シリーズに対する半減厚を計算で求めた例をFig. 1に示す。マトリックス物質として合成石英ガラス、ソーダライムガラス、無アルカリガラスを用いた。主成分であるSi、Oの少し高いエネルギー領域でSi、Oの吸収による半減厚の大きな低下が見られ、As、ANではSi、O以外の成分元素（Na、Mg、Al、Caなど）付近でも半減厚の低下が見られる。ASはAl、Na、Mg、K、Caと比較的軽い元素が主成分なので、半減厚の低下は小さく合成石英ガラスとほぼ同等であるが、Sr、Baなどの重元素を多く含むANガラスでは半減厚が全体的に小さくなっている。

半減厚の10倍を測定深さとする、石英ガラスマトリックスでNaは約5 μm 、S、Clで10～15 μm 、Feで約20 μm 、Cuで約40 μm となる。ANガラスではFe付近から上のエネルギー領域で石英ガラスとの乖離が大きくなり、Feで1/2弱、Asで1/3、Rhで1/4弱、Ceで1/6になる。Sr、Pb、Biなどを含むフリットガ

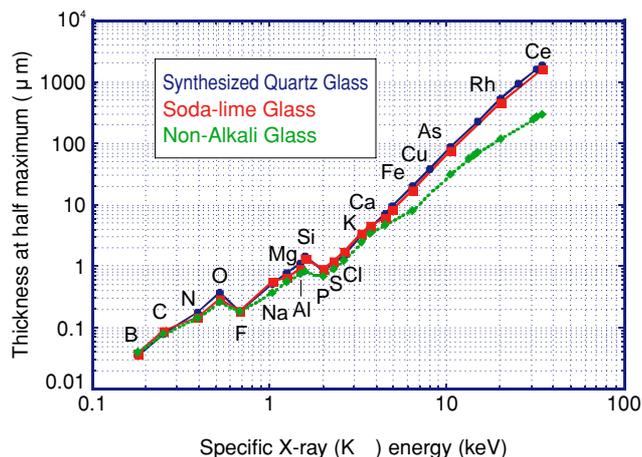


Fig. 1 Thickness at half maximum in glasses by FP calculation.

ラスやファンネルガラスはX線の透過率が極めて低く、半減厚は数十分の一になると予想される。

特性X線のL線シリーズに関しては横軸のエネルギーからグラフを読み取ればおよその半減厚を見積もることができる。

測定深さが大きいほど測定に関わる原子数が増えるので感度の向上が期待できる。しかし、測定深さが大きい=励起エネルギーが高いことになり、1次X線で十分に励起できずに感度低下が起きるため、横軸にエネルギー（原子番号）、縦軸に検出下限を取るとU字型になると推定される。検出感度の詳細については次節で述べる。

4.3 検出感度

ガラスにおける各元素の検出下限を評価するために、理想的な系として合成石英ガラスをマトリックスとした場合の検出下限を測定した。測定条件は以下の通りである。

装置：RIX3000（リガク社製）

管球：Rh（50kV-50mA）、Cr（40kV-55mA）

分光結晶：TAP（001）・・・Na、Mg

PET（002）・・・Al、Si

Ge（111）・・・P、S、Cl

LiF（200）・・・K～Bi

1次フィルター：Zr、Cu、Ti、Al 適宜使用

測定径：30mm、測定時間：40秒

測定試料：合成石英ガラスをメノウ乳鉢で粉砕し、原子吸光用標準液を100ppm分添加し乾燥後再粉砕しプレス成形して各元素のX線強度を測定する。未添加試料をブランクとして40秒×10回測定し、ブランク値の標準偏差の3倍を濃度換算したものを検出下限とする。

測定結果のK線シリーズをFig. 2、L線シリーズをFig. 3に示す。

蛍光X線分析でRh管球が一般に用いられるのは、Rh-Ka線 (20.2keV) が中～重元素を、Rh-La線 (2.7keV) が軽元素をバランスよく励起できるためである。Rh (原子番号45、Fig. 2中*印) より原子番号がやや小さい元素は最も効率よく励起されるため1 ppm以下の検出下限を持つが、軽元素に向けて次第に検出下限は悪くなる。またRhより原子番号が大きい元素に対してはRh-Ka線で励起できず、バックグラウンドの連続X線で励起しているため効率が悪く検出下限が悪くなる。このようにRh付近を底にして検出下限はU字型を描くことがわかる。

Rh-La線の少し上の2.7～5keVの領域 (Cl-Ka～Cr-Ka) はRh-La線では励起できず、Rh-Ka線からは遠くて励起効率が低い谷間の領域だが、Cr管球を用いると効率よく励起できるためRh管球よりも検出下限が良くなる。Cl-Kaで2.5倍、Ti-Kaでは10倍近く検出下限が改善され、Sn-La～Ba-Laでも10倍近い改善が見られる。

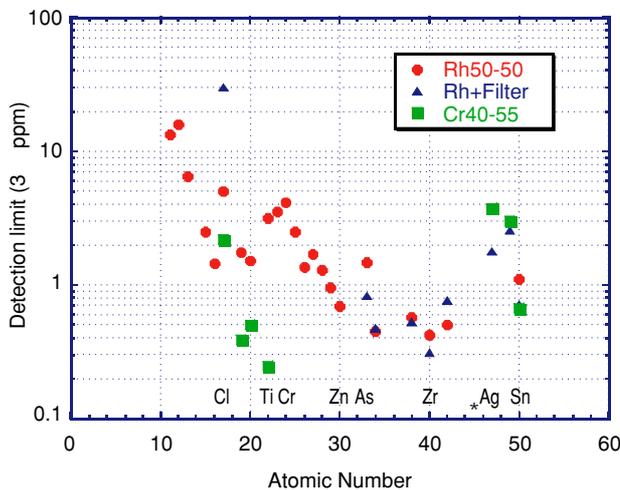


Fig. 2 Detection limit for specific X-ray (Ka).

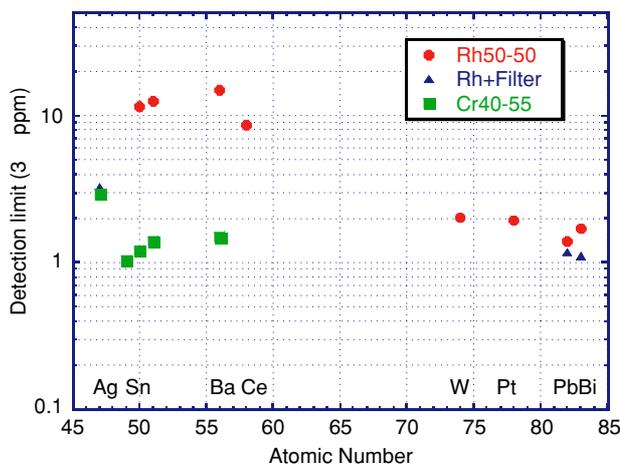


Fig. 3 Detection limit for specific X-ray (La).

以上より、SiO₂のみの理想的なガラスでは検出下限は0.1～10ppm程度になることがわかる。積算時間を40秒より長くすると時間の平方根に反比例して検出下限は下がる。また管球出力を50kV-50mAより高くするとより検出下限の改善が期待できる。しかし実際のガラス試料ではSiO₂以外の成分が10種類前後共存して半減厚を低下させ検出下限を悪化させる。さらに測定元素と原子番号に近い元素がガラスに共存していると共存成分ピークが重なって測定元素のピークが検出不能になる可能性もある。また管球由来の不純物ピークとしてFe、Cr、Ni、Cuが0.5kcps前後検出されることがあり、それらの微量不純物を測定する場合は注意が必要である。合成石英ガラス基板を測定してそのような不純物ピークが出るかどうかあらかじめ確認して、バックグラウンド強度として差し引けば補正になる。

4.4 粉末標準添加法の再現性と正確性

粉末試料に溶液を添加し乾燥させる標準添加法では、試料粉末と添加した測定元素が均一に混合していることが前提であるが、それを検証するために実験を行った。測定深さの浅い元素としてNa (SiO₂中約4 μm)、深い元素としてZn (SiO₂中約400 μm)を選び、5回プレス成型しなおして蛍光X線強度を測定した結果をTable 1に示す。もともとNaは蛍光X線強度が弱いためRSD%は高くなりやすいが、RSD% = 3.4から混合時の偏差は小さいといえる。Znでは測定深さが十分に深く、多少の混合の不均一があっても平均化されてRSD%は小さくなっていると考えられる。よって十分に注意して試料調製を行えば試料粉末と標準添加元素の不均一性は無視できると考えられる。

測定条件...試料：合成石英ガラス、
 添加濃度：100ppm、
 測定出力：Rh50kV × 50mA
 積算時間：40秒、
 測定径：30mm

また従来法とのクロスチェックとしてフッ酸分解 - ICP発光法で不純物濃度を比較した結果をTable 2に示す。両者には良い一致が見られる。

Table 1 Reproducibility of Sampling.

	Na	Zn
Intensity (kcps)	0.0292	1.742
	0.0313	1.780
	0.0310	1.714
	0.0297	1.757
	0.0320	1.763
Average	0.0306	1.751
Standard Deviation	0.001037	0.02223
RSD%	3.4%	1.3%

Table 2 Comparison New Method with Ordinary Method.

(unit : $\mu\text{g/g}$)	Elements	ICP-OES	XRF
Colored glass	Co	3	4
Flit glass	Fe	7	7
	Pb	11	11

4.5 応用例

(1) 合成石英ガラス中のCl分析

合成石英ガラスは SiCl_4 を原料とするため製造条件によってClがガラス中に残留することがあり、機械的特性、光学的特性に大きく影響する。したがってCl量の把握は重要である。蛍光X線 (Rh管球) で微量Clを測定する場合、Rh-La線の裾にCl-Ka線が重なり検出下限が悪化する。粉末標準添加法により検出下限を見積もるとRh管球では5ppm (DL=3) である (粉末標準添加法でClおよびハロゲン元素を添加する場合に、添加標準液が酸性だとHClになって揮散するためアルカリ性で添加する)。Cr管球を用いるとCl-Ka線の励起効率が高くなり、Rh-La線の妨害もないため検出下限が向上する。用いた装置がRh/Crデュアル管球のためCr励起線にRhのゴーストピークが微小であるが存在するため、Cl測定に若干妨害を与える。この場合の検出下限は2 ppmである。Rh管球とCr管球のベースラインの違いをFig. 4に示す。90°付近のRh-La線との分離を向上するためFineスリットを用いているが、Rh管球ではまだRh-La線の裾がCl-Ka線にかかりベースラインが斜めで凹んでいる。Cr管球ではCl-Ka線付近はほぼフラットなベースラインになっている。また出力がRh管球 (40kV-70mA) に比べてCr管球 (40kV-55mA) は約3/4であるが、蛍光X線強度はほぼ同等であることからCl-Ka線に対してCr管球の励起効率が高いことがわかる。

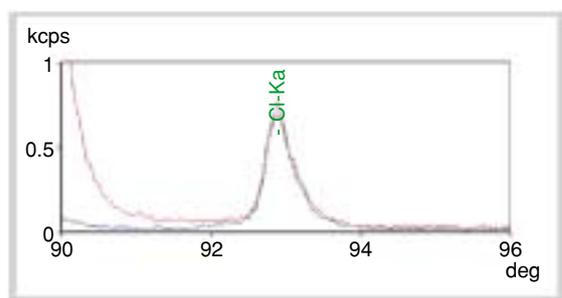


Fig. 4 Cl-Ka spectra by Rh-tube (red line) and Cr-tube (blue line).

(2) ガラス中Coの分析

ガラスの着色剤であるCoは色調調整のため濃度管理が必要である。通常ガラス中には1~10ppm程度の添加であるが、濃色ガラスなどは濃度が高いので

100ppmまでの標準添加系列を作成した。スペクトルと検量線をFig. 5、Fig. 6に示す。良い直線性を示し、数ppmから数十ppmの測定に対応が可能である。

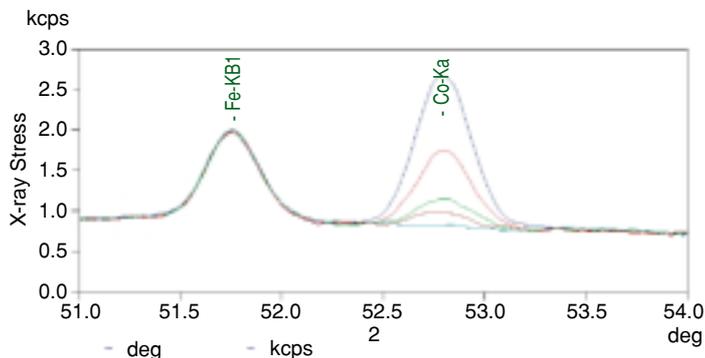


Fig. 5 Co-Ka Spectra of Co added glass (Co:0, +10, +20, +50, +100ppm).

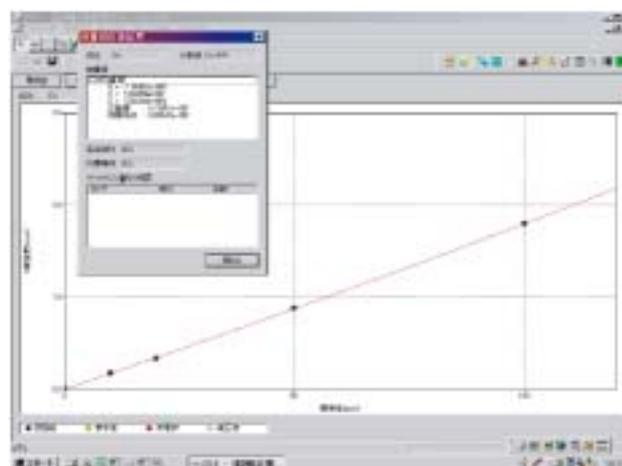


Fig. 6 Calibration curve for Co added glass.

(3) ブラウン管用パネルガラス、ファンネルガラス中の有害元素分析

製品中に有害元素 (Cd, Pb, As, Hg, Cr) が規定濃度 (5ppm) 以上含有していないことを客先にデータ提出するため粉末標準添加法を用いて測定を行った。Cdは蛍光X線装置のRh管球由来のピーク (Rh-Kb₁) がCd-Ka付近にでるため、測定条件は以下のようにした。分光結晶を分解能の高いLiF (222) を用いたが、標準装備のLiF (220) とFineスリットを用いても同様の測定が可能である。

- 測定条件...Rh管球50kV x 70mA、
- 1次フィルター : Zr、
- スリット : Coarse (標準)
- 分光結晶 : LiF (222)
- 測定線 : Cd-Ka線、

測定例をFig. 7に示す。Cd-Ka線にRh-Kb₂線がほぼ重なるため、合成石英ガラス (Cd < 1 ppb) をブランク試料として測定し、Cd-Ka/Rh-Kb₂強度比を算出

し差し引いてから標準添加補正を行い定量する。定量結果をTable 3に示す。ソーダ石灰系ガラスであればCr、Cdは1 ppm程度の検出下限が予想される。しかし、パネルガラス、ファンネルガラスはX線阻止能の高いガラス組成のため検出下限が高くなっているが、5 ppm以下を確保できるように積算時間で調整した。

Table 3 Measurement of Cr, Cd in TV Tube Glass.

(unit : μg/g)	Cr		Cd	
	DL	DL	DL	DL
Panel glass	3.0	DL:1.1	<1.7	DL:1.7
Funnel glass	3.0	DL:1.8	<3.9	DL:3.9

5 . 結 言

粉末標準添加法で第三周期以上の元素を蛍光X線で定量する方法を確立した。それはガラス・セラミックス試料を粉砕して粉末粒度を1~2 μmもしくはそれ以下にする。さらに測定元素を含む標準液を試料粉末に添加し乾燥・再粉砕する方法である。酸溶解、完全溶液化が困難な試料でも、測定元素と主成分元素の蛍光X線ピークが重ならなければ数ppmレベルの検出下限で測定が可能である。

- 参考文献 -

- (1) リガクアプリケーションレポートXRF139
- (2) 蛍光X線分析の手引き(リガク社製非売品)

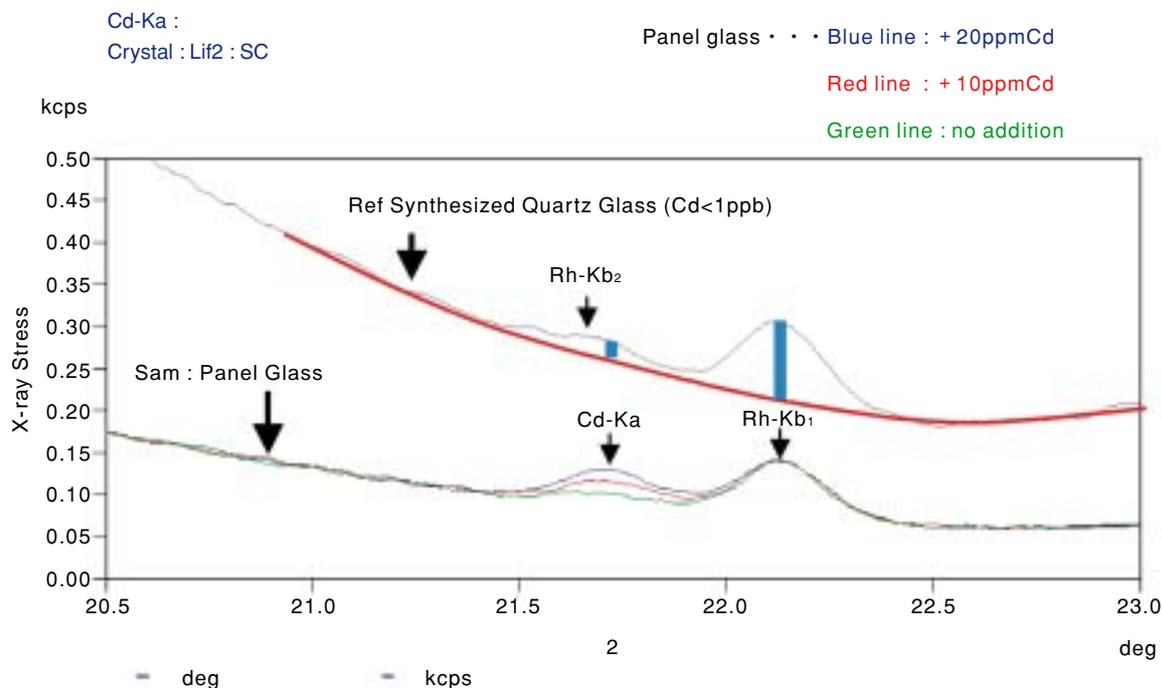


Fig. 7 Cd-Ka Spectra of Cd added panel glass.