

二結晶蛍光X線分析装置によるソーダ石灰ガラスの Fe と S の 価数分析技術の調査

Atomic value analysis of Fe (and S) in soda-lime glass by X-rays
fluorescence (XRF) analyzers with two spectroscopic crystals

酒井 千尋¹⁾

Chihiro SAKAI

¹⁾ 日本板硝子テクノロジー株式会社

(概要)

産業用途のソーダ石灰組成の板ガラスに対して、添加された鉄成分の酸化・還元状態の把握に
対して放射光光源を用いた2結晶蛍光X線分析によって測定を行った。その結果、酸化側で溶融
されたガラスと還元雰囲気中で溶融されたガラスに対して異なる FeK α 線の蛍光X線パターンを得
ることができ、ガラスサンプルにおいても SPring-8 の2結晶蛍光X線分析が価数分析に対して有効
であることが示された。通常の板ガラス中の鉄成分の含有量は 1.5wt.%以下と低濃度であるが、SPring-8
(BL14B1)での測定では十分な感度を得ることができた。

今回の測定では、それぞれのサンプルに対して照射エネルギーを 7500eV から 7115eV まで変えなが
ら FeK α 線の蛍光X線のプロファイルを測定して詳細な解析を行った。その結果、照射エネルギーの違
いに対して、ピーク位置や価数分析値が逆転する結果も得られた。これらの価数分析値の違い
に対しては、蛍光X線のエネルギー位置やプロファイルの形状変化に加えて種々の要因（ラマン
効果など）も考えられるため今後の検討課題として進めていく予定である。

また、イオウの価数分析に対しては、十分な検出感度を得ることができなかつたので、今回の
調査では測定を断念した。

キーワード：板ガラス、酸化還元状態、状態分析、価数分析、鉄、イオウ、

1. 目的

ガラスの色調は、含有する元素の酸化還元の状態に大きく依存する。板ガラスの機能は高い透
過性能を有しながら、紫外線のカット、近赤外線の入射量の低減や制御、あるいは種々の機能性
の発現のために、車両搭載用途（自動車や他の輸送機関など）や建材用途目的に、新機能商品
の開発が進んでいる。特に、近年の安全性向上や機能性あるいは快適性能の向上のために、これら
のガラス機能の発現要求は高く、また、省エネやエコロジー運動のなかでの需要は高くなってい
る。

本研究は、今までに十分明確になっていないこれらの機能を制御する着色材料（例えば鉄成分
など）の結合状態を明らかにして、ガラス製造に対する化学的なアプローチを行なえる基礎的な
データを得ることにある。特に、着色性能やそれに伴う光学的あるいは熱的な機能制御に大きく
影響する鉄成分の酸化還元状態を非破壊で比較的短時間で測定できる評価技術を構築して、Cr
や他の元素に対して汎用化されつつある2結晶蛍光X線分析による価数分析（鹿籠ら¹⁾と福島²⁾
などを参照）を、ガラスのように含有量が低い鉄の価数分析でも活用できるようにすることが目
的となる。また、その際に、共存するイオウ成分の酸化還元状態の調査は、鉄の挙動と大きく関
与するために重要であると言われている。

ガラスの鉄成分に対する酸化還元性の評価技術は、湿式化学分析やメスバウアー分析法によっ
て従来から測定されてきた。しかしながら、これらの分析手法は本質的には破壊分析であること、
また、サンプル中に含まれる微量成分の分析に対してはしばしば困難であるなど課題が多かつた。
さらには、ガラスの酸化還元作用に影響するイオウの価数分析は従来の分析手法では対応が十分
に出来なかつた。

その他の分析手法として表面分析技術の中に光電子分光分析法（XPS）があるが、この分析法

はサンプル中に含まれる成分の含有量が数%以上でないといふと分析や解析が困難であり、特にソーダ石灰組成のガラス中に含まれる鉄やイオウ成分は 0.5wt%以下であることから、従来の表面分析手法でも十分な測定ができなかった。

そのために、今回の調査の目的は、検出感度の高い二結晶蛍光X線分析装置を用いて微量に含まれる鉄とイオウ成分の酸化還元状態の正確な分析を行なうことである。また、この分析手法は、非破壊での分析や微量成分の検出に対しては大きなメリットがあり、ガラス製造の分野では初めての分析技術の構築のための研究となる。したがって、ガラス製造側からの要求や産業発展の面からも非常に重要な評価技術となると考える。

2. 方法

1) 分析装置

SPring-8 のビームライン BL14B1 に付随する二結晶蛍光X線分析装置を用いて測定を行った。装置の概要を図1に示す。今回の測定で使用した分光結晶は Ge(111) であり、これらの2枚の分光結晶を用いて FeK_{α} 線のエネルギーシフトを高分解能で測定した。

測定に用いたサンプルは、約 1.0mm の厚みで加工された（鏡面研磨）ガラスサンプルであり、これらの板状のサンプルを専用の治具に装着して測定を行った（図2を参照のこと）。測定は、ロータリーポンプの吸引による低レベルの真空雰囲気下で行った。

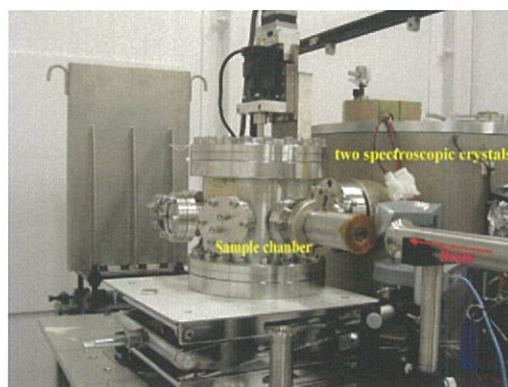


図1. 測定に用いた2結晶蛍光X線分光装置

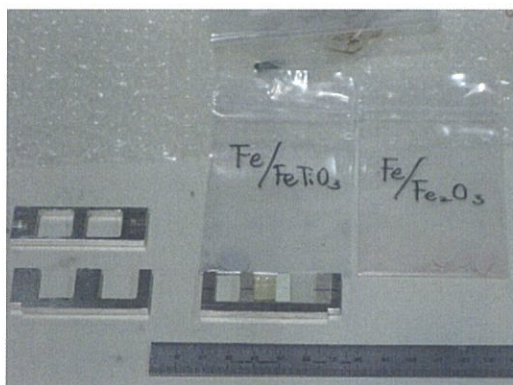


図2. 分析したガラスサンプルと試料ホルダー

2) 測定したサンプル

測定に用いたガラスサンプルは、既に京都大学化学研究所のラボ蛍光X線分析装置（40kV-70mA）によって、 FeK_{α} 線のプロファイルが得られており、これらの測定結果から、それぞれのサンプルに対しては以下のような酸化・還元状態にあると考えられているものである。

表1と図3には京都大学のラボの二結晶蛍光X線分析装置を用いた測定と解析の結果を要約した。

表1. ガラスサンプルの解析結果

Sample	状態	事前測定 FeO/total Fe
Fe1.5-1	酸化	0.14
Fe1.5-2	還元	0.51

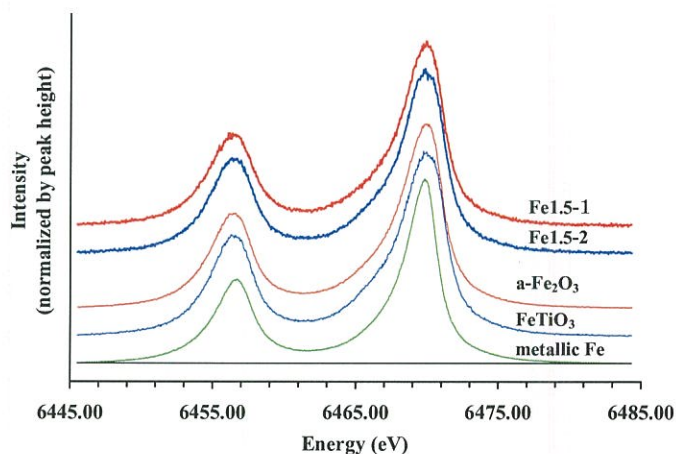


図3. ガラスサンプルの FeK_{α} プロファイルの比較（ラボ装置）

Spring-8 の測定では、サンプルへの照射エネルギーを変化させながら、図 3 に示された FeK_{α} 線のプロファイル形状とピーク位置 (eV) の変化を比較しながら、それぞれのエネルギーに対する価数分析の結果を比較した。

3. 研究成果

1) Fe1.5-1 の測定結果

図 4 は BL14B1 において測定された Fe1.5-1 (酸化状態で溶融された) のガラスサンプルの FeK_{α} 線のプロファイルと比較した図である。この図で、照射エネルギーの変化 (7119eV → 7121eV → 7130eV → 7211eV) に伴って、 FeK_{α} 線のプロファイルの形状が連続的に変化して、ピーク位置 (eV) が連続的に低エネルギー側にシフトすることがわかる。

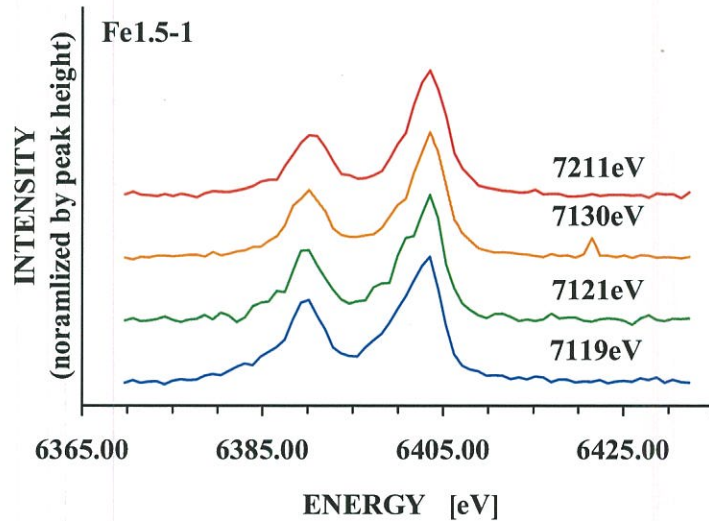


図 4. ガラスサンプル Fe1.5-1 (酸化溶融) の FeK_{α} 線プロファイルの比較

2) Fe1.5-2 の測定結果

図 5 は、Fe1.5-2 (還元状態で溶融された) のガラスサンプルの FeK_{α} 線のプロファイルについて、照射エネルギーの変化に対して測定された結果を示している。この測定では、7115eV の測定結果も比較して示した。Fe1.5-1 のサンプルと同様に、照射エネルギーが変化すると、プロファイルの形状とピーク位置が連続的に変化することがわかる。

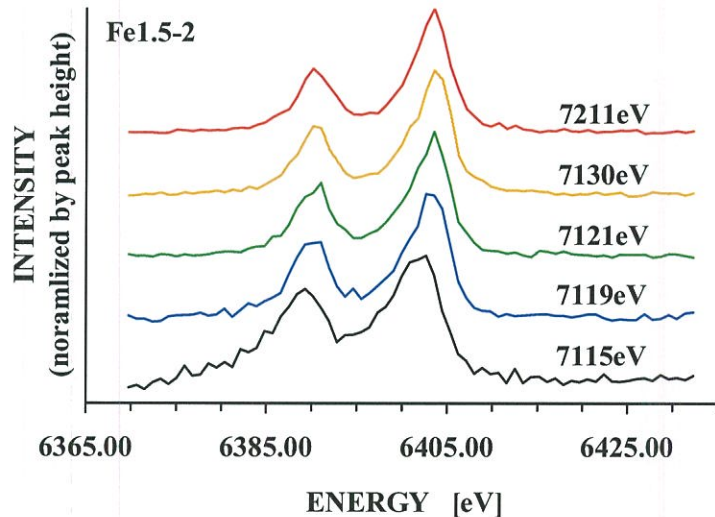


図 5. ガラスサンプル Fe1.5-2 (還元溶融) の FeK_{α} 線プロファイルの比較

今回の測定において、上記の 2 つの酸化・還元状態の異なるガラスサンプルに対して、それぞれ Fe_2O_3 (Fe^{3+}) と $FeTiO_3$ (Fe^{2+}) の標準サンプルの測定を上記の異なる照射エネルギー毎に行った。また、これらのガラスサンプルに対して、 FeK_{α} 線のプロファイルのピーク位置 (eV) の補正を行った。さらに、それぞれの標準サンプルのピーク位置とプロファイルを用いて、測定されたガラスサンプルの結果と比較しながら含有される Fe^{2+} と Fe^{3+} の割合を算出した。これらの一連の解析は、独立行政法人物質材料研究機構の福島整博士によって行われた。

4. 結論・考察

表2には、価数分析の解析結果を照射エネルギー毎に示した。表1に示された京都大学のラボの二結晶蛍光X線分析装置の測定結果の解析によって得られたそれぞれの価数 (Fe^{2+} と Fe^{3+}) の割合に対して、表2で示された SPring-8 (BL14B1) での測定結果は異なる照射エネルギーに対して大きく異なることがわかる。

すなわち、それぞれの照射エネルギーに対して、吸収端の近傍あるいは低エネルギーの場合には、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在割合が大きく異なることがわかる。今回の測定されたガラスサンプルでは、既に、分光透過率の測定で、 Fe^{2+} の含有量はほぼ表1の値に近いことがわかっている（波長 1000nm での透過率から計算された値）。したがって、上記の条件も考慮すると、7211eV の照射エネルギーでの測定結果が最も整合的な結果になるように思われる。

今後、さらに、照射エネルギーの値を変えながら（例えばもう少し高い値にするなど）、複数の分析結果がほぼ一致する条件を決めていく必要があると考える。また、低エネルギー側では、ケミカルシフトに加えて FeK_α 線のプロファイルの形状を変化させる他の要因も考慮することが必要であり、この場合には、さらにラマン現象などの他のパラメータの解析も重要になると考える。

表2. 2種のガラスサンプルの価数分析の結果 (SPring-8のBL14B1で測定)

Fe1.5-4									
excitation energy (eV)	peak position	Fe^{2+}			Fe^{3+}			χ^2	remark
		position	sift	ratio	position	sift	ratio		
7119	6396.927	6397.564	-1.057	0.557	6396.059	-2.562	0.443	0.075	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \cong 1 : 1$
7212	6397.849	6397.821	-0.799	0.787	6396.562	-2.058	0.213	0.124	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \cong 4 : 1$
7130	6398.591	6424.203	25.583	0.015	6396.564	-2.057	0.985	0.113	ほぼ Fe^{3+}
7211	6398.542	6399.075	0.455	0.608	6398.036	-0.584	0.392	0.076	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \cong 3 : 2$

Fe1.5-22									
excitation energy (eV)	peak position	Fe^{2+}			Fe^{3+}			χ^2	remark
		position	sift	ratio	position	sift	ratio		
7115	6395.590	6395.802	-2.819	0.647	6392.945	-5.676	0.353	0.122	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \cong 2 : 3$
7119	6397.743	6397.864	-0.756	0.907	6395.868	-2.753	0.093	0.099	ほぼ Fe^{2+}
7212	6398.092	6398.103	-0.517	0.702	6397.087	-1.534	0.298	0.082	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \cong 3 : 2$
7130	6398.588	6398.719	0.099	0.401	6398.583	-0.038	0.599	0.062	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \cong 2 : 3$
7211	6398.632	6399.222	0.602	0.465	6397.996	-0.625	0.535	0.076	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} \cong 1 : 1$

尚、今回の調査において、照射エネルギーを低くしてガラスサンプル中のイオウのケミカルシフトの測定も行った。イオウ粉末 (S) の標準サンプルの測定は十分な感度を得ることができたが、0.25wt. %以下の含有量であるガラス中のイオウ成分を検出することができなかった。したがって、今回の調査ではSPring-8でのイオウの二結晶蛍光X線分析による価数分析を断念した。

5. 引用文献

- 1) 鹿籠康行、寺田慎一、福島整、古谷圭一、合志陽一 「高分解能 $\text{CrK}\alpha_{1,2}$ スペクトルによる定量的状態分析」 X線分析の進歩、20、79-91、1989.
- 2) 福島整 「化学状態によるX線スペクトル変化の研究」 東京大学博士論文

6. 謝辞

今回の SPring-8(BL14B1)での二結晶蛍光X線分析の調査においては以下の方々大変お世話になった。ここに心から感謝の気持ちを示します。

伊藤嘉昭 京都大学化学研究所電子領域分野 准教授

福島 整 独立行政法人 物質材料研究機構 分析支援ステーション 工学博士

米田安宏 日本原子力開発機構 量子ビーム応用研究部門 研究副主幹