ガラス中の硫黄元素の価数の定量分析技術の標準化

○酒井千尋 A, 長嶋廉仁 A、伊藤嘉昭 B、福島整 C
問合先 : e-mail　Chihiro.sakai@nsg.com

Standardization of quantitative analysis of chemical valence of sulfur element in glass /

○ Sakai, C., Nagashima, Y., Ito, Y. and Fukushima, S. (Nippon Sheet Glass, Kyoto Univ., NIMS) /

Quantitative analysis of chemical valence of sulfur element is very important to make clear the melting behavior of molten glass. Several measurement conditions have been standardized in the double crystals XRF analysis, for the standardization of quantitative analysis of the different chemical valences such as S^{2-}, S^0, S^{4+} and S^{6+}. Several standard materials (such as ZnS or NiS, powder Sulfur, Na_2SO_3 and $CaSO_4$) without sample damage by X-radiation were selected for sulfur valence analysis. The standard measurement conditions are 20kV-20mA except for Na_2SO_3. The measurement conditions for Na_2SO_3 (S^{4+}) are 20kV-10mA, because of X-radiation damage. Sulfur valence analysis of glasses which were analyzed by using of standardized measurement conditions has shown some interested results (such as relationships between iron concentration and sulfur valence). e-mail: chihiro.sakai@nsg.com

---

1. はじめに

ガラスに含まれる種々の元素の価数や配位数の情報は、ガラスに特有の機能を発現させるために非常に有用なものであり、それらの高精度で正確な評価技術に対して簡便的および迅速な測定が求められている。価数分析に対しては、既に化学（湿式）分析法があるが、ガラスサンプルを非破壊で、また表面部分や特定の場所を選択的に測定できれば非常に有用なデータを得ることができる。さらに、ガラスの熔融過程や徐冷におけるガラス表面での価数の変化などは、湿式分析法では得ることが非常に困難である。

著者[1),2)]らは、数年間に渡って、主として二結晶蛍光X線分析装置を用いて、ガラスに含まれる鉄、硫黄、セリウムなどの価数の定量分析を行ってきた。また、アルミニウムやマグネシウムなどのガラスネットワーク構造と複雑な関係を持つ元素の配位数分析も実施してきた。そして、このような新たな分析技術の構築においては、定量分析化への要求も高まった。特に、ガラス中の硫黄元素は、最も汎用的な元素であるにも関わらず、清澄作用や酸化・還元作用、あるいは他の元素の価数変化への影響など、その価数の解明に対しては、重要な開発要素を含んでいる。

分光結晶を2組装着した二結晶蛍光X線分析装置は、上記の非破壊による価数や配位数の分析に対して、主としてエネルギーシフトとして現れる化学シフトを高感度で測定できる分析装置である。著者らは、二結晶蛍光X線分析装置によるガラス中の硫黄の価数分析に対して、異なる価数の標準サンプル（S^{2-}：ZnSあるいはNiS、S^0：粉末硫黄、S^{4+}：亜硫酸ナトリウムNa_2SO_3、およびS^{6+}：硫酸カルシウム$CaSO_4$）を用いて、X線の照射条件の最適化を行い、X線照射の影響を受け易い亜硫酸ナトリウムに対して強度減衰の無い条件を見出した。本報告では、これらの測定条件の標準化の詳細を報告し、幾つかの硫黄の価数の定量分析の応用例を紹介する。

2. 実験方法

本調査を通して、二結晶蛍光X線分析は以下の条件で実施された。また、使用された分光器は、温度変化によるエネルギーシフトを防ぐために、測定中は常に35℃±0.1℃の一定温度で保持された。

装置：Rigaku SYSTEM3580EKI（京都大学化学研究所の伊藤嘉昭研究室）、管球：Rh

加速電圧と照射電流の変化によるサンプル表面のダメージの調査は、以下のような組み合わせで行われた。

20kV-5mA: 0.1kW, 20kV-10mA: 0.2kW, 20kV-20mA: 0.4kW, 40kV-10mA: 0.4kW, 40kV-60mA: 2.4KW

分光結晶：Ge(111)×2、スキャン範囲：2θ＝110.20°～111.809°(SK_α)

ステップ幅は0.005°、計測時間は500sec／step

本調査で使用した硫黄の異なる価数を有する標準サンプルは以下の通りである。

S^{2-}：ZnS or NiS、S^0：powder Sulfure、S^{4+}：Na_2SO_3、およびS^{6+}：$CaSO_4$

3. 結果と考察

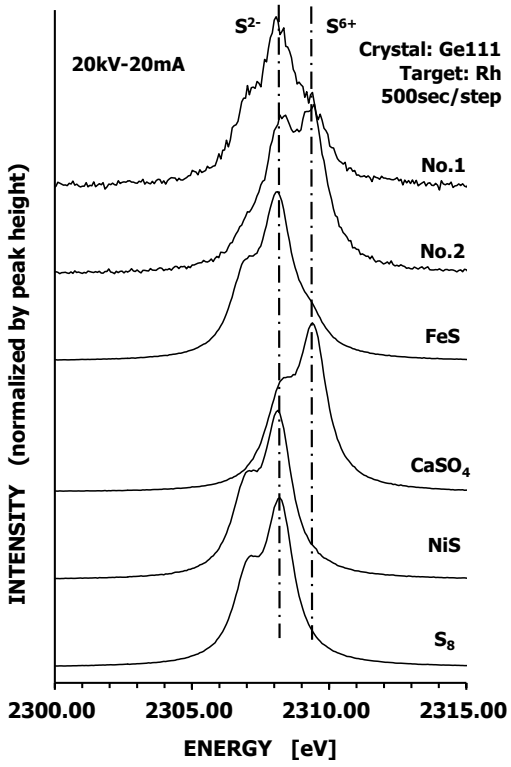

Figure 1. Measurement results of SK_α profiles for glass and standard materials

図1は、今回の調査で最適化された測定条件（20kV-20mA）でのガラス（No.1とNo.2）と標準サンプル（$CaSO_4$、NiSおよび粉末硫黄）の二結晶蛍光X線分析による測定結果を示す。

S^{4+}（Na_2SO_3）を除く全ての標準サンプルに対する測定では、20kV-20mAのX線照射条件で、SK_αプロファイルのエネルギー変動の少ない結果を得ることができた。1step当たりの測定時間は、硫黄含有量の高い標準サンプルでは50sec照射で行い、また、硫黄含有量が1.0wt.%以下のガラスサンプルに対しては、500sec照射で行った。これらの照射時間の調整は、硫黄含有量に対応した検出強度を確認しながら行った。

図2は、S^{4+}の標準サンプル（Na_2SO_3）の 20kV-10mA での測定結果を示す。3回の連続測定では、非常に僅かなプロファイルの変化が認められるが、ほとんど変質の無い条件で測定が可能となった。S^{4+}の SK_α のピーク位置が、S^0 と S^{6+}の間に位置していることが確認された。

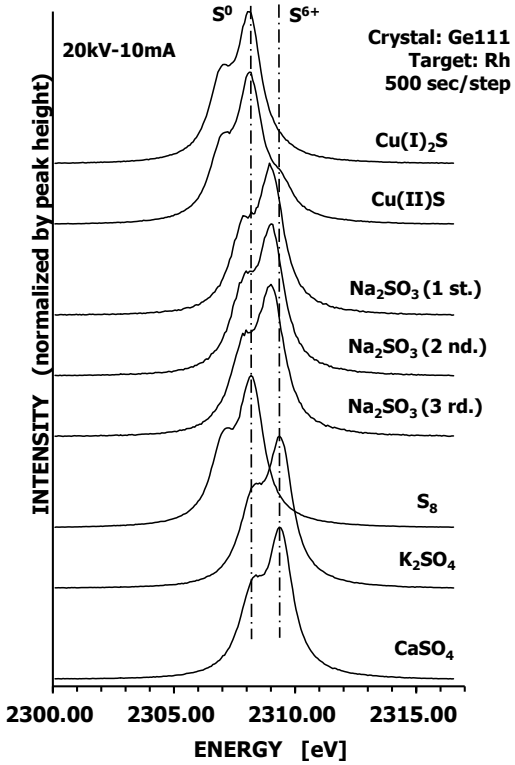

Figure 2. Measurement results of SK_α profiles for Na_2SO_3 (S^{4+}) standard material

本講演では、上記の標準化された二結晶蛍光X線分析法による硫黄の価数分析に対して、ガラスサンプルのX線照射による表面変質を可能な限り低減させた幾つかの測定結果を示す。

4. 参考文献

1） 酒井千尋, 長嶋廉仁, 伊藤嘉昭, 福島整, 第 46 回ガラスフォトニクス討論会, P2-14（2012）

2） 酒井千尋, 高分解能蛍光X線分析による価数と配位数の分析、NEW GLASS, 28, 3-11, 2013