

ガラス

西條 佳孝, 竹中 敦義

1 序 論

4000年以上前に偶然作られたと言われるガラスは、板ガラス、瓶ガラス、液晶用ガラス、理化学用ガラス、光学ガラス、ガラス繊維など幅広い用途で我々の日常に溶け込んでいる。それらの化学組成はソーダ石灰ガラス、ケイ酸ガラス、カリ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラスなど多種多様である。

他の材料と比較したときのガラスの素材としての特徴は、アモルファスであること、ネットワーク構造を持つこと、多成分系であること、透明であること、耐酸性が高いこと、絶縁体であること、などが挙げられる。特にシリカを主成分とするガラスは耐酸性・耐薬品性が高い。その特性を生かし多くの試薬瓶に使われる。分析の観点から見ると、高い耐酸性・耐薬品性はガラスを薬剤にて分解する際には難点となる。絶縁体であることは電子線やイオンビームを用いて分析する際には問題になることがある。また上記に示したようにガラスの組成は幅広く、分析する際はその組成や分析の目的に適した手法を用いる必要がある。

ここでは紙面の都合上、最も一般的であるソーダ石灰ガラスやホウケイ酸ガラスといったシリケート系ガラスの分析についての流れ、諸注意点を述べる。

2 ガラスの組成分析

ガラスの諸特性はその組成によって大きく変化するため、組成を把握することは重要である。また近年は従来では問題とされていなかった微量な不純物量の把握が必要な場合があり、微量成分の分析のニーズは高まっている。ここでは大きく化学分析（ここでは広義に試料を溶液化した後に測定する手法とする）と固体の直接分析である蛍光 X 線分析に分けて論じる。

2.1 化学分析

2.1.1 化学分析の際の一般的な諸注意

ガラス試料は通常板状か塊状で入手されることが多

い。したがって切断もしくは破碎及び粉碎により、試料の溶液化に適した大きさにする必要がある。

板状のガラスの切断は①ダイヤモンドガラス切り（ガラスカッター）、②ロールカッター、③ダイヤモンドペンでガラスに切り線（クラック）をつけ、ガラスペンチ、万力などを用いて3点曲げの原理でその切り線を広げ応力をかけて破断する。薄板では切り線の裏側に定規、針金、爪楊枝などを置いて段差をつけ、上からゆっくり押す方法で切断することもできる。切り線については、斜め横から光を反射させた際に縦一筋に見えるものが望ましい。切り線を導入する時に力を入れすぎた場合は白くギザギザしたものとなる。この場合、破断面が横に逸れやすく好ましくない。切り線を入れたのちにガラスが割れない場合は、別の場所に切り線を入れる。同じ場所に切り線をつけるとガラスカッターを痛める。塊状の試料はガーゼ、ビニール、布等でくるみハンマーなどで粗砕する。その際にはジグ由来の不純物の混入があるため、希塩酸で超音波洗浄し、純水ですすいで洗浄した後に乾燥させる。また超硬材料の B_4C （炭化ホウ素）、 WC （炭化タングステン）などを用いた破碎機も市販されている。

粉碎は主に乳鉢で行われる。乳鉢の材質には陶器、磁器、アルミナ、メノウなどがある。特殊なものとして SiC 製、 B_4C 製、 WC 製などがある。粉碎では乳鉢の成分が混入する可能性に注意する必要がある。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ため、大きな試料をメノウ乳鉢の中で破碎するのは厳禁である。事前にザラメ程度の大きさに粗砕しておく必要がある。その他に機械的な粉碎法としてボールミル法がある。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。

粉碎後の試料の粒度は小さいほど短時間で試料を分解できる。しかし、ガラスの組成によっては大気中の水分や二酸化炭素と反応し、重量が変化することがある。その重量の変化は微粉末化するほど大きくなる。そのため一般にJISではガラスの粉碎後の粒度を $250\ \mu m$ 以下程度としている。

試料の重量の測定は通常電子天秤^{てんびん}で行う。電子天秤での秤量^{ひょうりょう}についてはその設置場所、温度、気圧、湿度などの注意点があるが、「ぶんせき」誌の記事¹⁾を参考にしてほしい。

ガラス試料の分解に使用する容器は、主に白金皿、白金るつぼが用いられる。白金は王水、もしくは水酸化ナトリウムなどを用いた融解以外では溶解、腐食を起こさない。そのため、ガラスの主な分解法であるフッ化水素酸による分解とアルカリ融解の両方に使用される。また白金に金やロジウムを添加した合金も使用される。白金るつぼ、白金皿は薄く柔らかいため使用中に変形しやすい。そのため使用前にプラスチックの棒などで凹凸をならして成形する。白金容器の洗浄は通常アルカリ融解及び酸を用いた洗浄により行う。炭酸ナトリウムと炭酸カリウムを重量比で1:1に混合した塩を白金容器に入れ、ガスバーナーで融解して内側の隅々までよくいきわたらせる。これにより白金容器に残存していた酸化物の大半は炭酸塩になる。放冷後、固化した塩を除き、希塩酸に漬け込むことで不純物を洗浄する。この際に、万一硝酸が含まれると酸が王水化し白金が溶解するので注意する。汚れが取れにくい場合やガラス中の微量の成分を測定する場合は、二硫酸カリウムまたは硫酸水素カリウム融解を用いる。これらの場合はブンゼンバーナーを使用して比較的低温で硫酸白煙が出るまで加熱し、内側の隅々までよくいきわたらせて洗浄する。放冷した後に希塩酸、純水で洗浄し乾燥させる。なお白金容器をガスバーナーで加熱する際、内側の還元炎に触れると炭素が白金の結晶に入り込み硬くなってヒビが入りやすくなる。そのため還元炎に触れないように注意する。還元炎が小さく火力の大きいメッセルバーナーを用いると融解の操作がしやすい。また加熱された白金容器は先端に白金をかぶせた Tongue (るつぼばさみ) で扱う。高熱の白金に他の金属や鉄錆が接触すると合金化するためである。また白金容器でアルカリ融解する際に、還元されやすい金属、揮散しやすい元素 (例えば Pb, Bi, As, Sb, Se, P) がガラス成分に含有されていると回収率の低下、白金の損傷を起こすので注意する。

容量分析では一定の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。ガラス製体積計の注意点としては温度による体積の変化や排出操作などがあるが、こちらも「ぶんせき」誌の記事²⁾が参考になる。

2・1・2 主成分の分析

主成分の分析ではガラスに含まれる数~10種類程度の元素の定量を行う。その合計が 99.5~100.5 wt% の範囲に収まることを目標とする。含有量の多い元素は特に高い精度が要求される。二酸化ケイ素などの含有量の多い成分は小数点以下第1位までの3桁で含有量を出すため、4桁目 (小数点以下第2位) の数字が必要とな

る。そのため重量法、滴定法を主体とした古典的な化学分析で定量が行われる。具体的な操作の手順は JIS R 3101³⁾、JIS R 3105⁴⁾、ASTM C169⁵⁾ に従う。しかし、概してノウハウ的な部分は記載されていない。ここでは二酸化ケイ素の重量法と酸化アルミニウムの滴定法を例に注意点を述べる。

(1) 二酸化ケイ素の凝集重量吸光光度併用法

まず操作の概要を述べる。試料を炭酸ナトリウムとホウ酸で融解し、塩酸に溶解し、ポリエチレンオキシドを加えてケイ酸を凝集させた後、沝過する。沈殿を強熱して恒量とし重量をはかり、次にフッ化水素酸を加えて二酸化ケイ素を揮散させた後、再び強熱して恒量として重量をはかる。その減量から主に二酸化ケイ素量を求める。沝液を分取してモリブデン青吸光光度法で残留する二酸化ケイ素量を求める。両者の和を二酸化ケイ素の全量とする。

融解及びケイ酸の凝集についての注意点を述べる。融解操作では白金皿に試料と融剤を加えたのち白金蓋を用い、低温から次第に温度を上げ約 1000 °C にて融解する。急に温度を上げると試料、融剤が飛び跳ねることがある。融解した後の試料は薄く広げるようにしてから冷却する。後の塩酸による溶解が容易になるためである。また冷却した時に試料が薄片化し飛散することがある。そのため冷却の時も白金蓋をしておく。塩酸 (1+1) を加え水浴上で加熱溶解した後、少量の粉末沝紙と 0.05 % ポリエチレンオキシド溶液を加えてガラス棒などでよくかき混ぜる。ここで、JIS では5分間放置するとある。しかし、ケイ酸のゼリー状の状態により、沝過後のナトリウムおよびホウ素の共存量に変化し、ケイ酸の定量値に影響を与えることが知られている⁶⁾。そのため、分析するガラスの組成により放置する時間や加熱する時間の最適化が必要と考えられる。

次に沝過操作の注意点を述べる。沝紙 (5種B) は四つ折りにし、事前に純水を用いて漏斗へよく密着させる。さらに、熱塩酸と熱水を用いてよく洗浄する。沝過の操作では白金皿を変形させ沝ぎ口を作り、まず上澄み液をガラス棒などに伝わらせながら静かに沝紙上に注ぐ。液量が少なくなったら沈殿も沝紙に流しだす。その後、熱塩酸 (1+50) を用いて白金皿内の残留する沈殿を沝紙上に洗い出す。沈殿の全量を沝紙に移した後、沝紙内の沈殿を熱塩酸 (1+50) および熱純水で洗浄する。洗浄は少量の洗浄を複数回行うほうが、溶解性の成分を洗浄できる。

灰化、重量測定、及び二酸化ケイ素の揮散について注意点を述べる。沝過されたシリカ分は、沝紙ごと白金るつぼに移し、硫酸 (1+1) を1滴加え、低温で加熱し沝紙を灰化する。この際に強熱すると試料が飛散したり、灰化がうまくいかずグラファイト化する恐れがある。その後、約 1100 °C で1時間強熱する。デシケー

ターで放冷した後に重量を測定する。その後、水で湿らせた後、硫酸(1+1)を3滴およびフッ化水素酸10 mLを加え、砂浴上で加熱乾固し、約1100℃で5分間強熱した後にデシケーターで放冷し重量を測定する。

汙液中のケイ素の測定について述べる。汙過操作で得られた汙液および洗浄液を集めて定容し、10 mLを分取した後にフッ化水素酸(1+9)2 mLを加え、10分間放置した後、ホウ酸溶液50 mLを加える。この際、フッ化水素酸はケイ素(ケイフッ化水素酸)のブランクを下げるため事前に陰イオン交換樹脂カラムに通じておく。もしくは高純度品を用いる。なおホウ酸を加えるのはフッ化水素酸を BF_4^- としてマスキングするためである。これは、過剰のフッ化水素酸がケイモリブデン酸の生成を妨害するためである。その後モリブデン酸アンモニウム溶液を2 mL加え10分間放置した後、酒石酸溶液5 mL、アスコルビン酸溶液2 mLを加え定容した後、吸光度を測定する。吸光度を測定する際の標準試料は、ブランク操作の液を添加してマトリックスを合わせる。

(2) 酸化アルミニウムのEDTA滴定法

まず操作の概要を述べる。試料をフッ化水素酸と硫酸で加熱分解し、蒸発乾固した後、塩酸で溶解して定容とする。この一部を取り、過剰のEDTA溶液を加え、pH5.5に調整し、煮沸してアルミニウム-EDTAキレートを作成させる。冷却後、キシレノールオレンジを指示薬として亜鉛標準溶液で滴定する。次にフッ化ナトリウムを加えて煮沸し、冷却後、置換遊離したアルミニウム及びチタンに相当するEDTAを亜鉛標準溶液で滴定する。二酸化チタン量を差し引いて酸化アルミニウム量を算出する。

試料の分解操作について注意点を述べる。試料の分解はフッ化水素酸に対応したスクラバードラフト内で行う。試料ガラスの粉末1.0 gを白金皿に入れ純水1 mLで湿し、硫酸(1+1)4 mL、フッ化水素酸10 mLを加え、砂浴上で加熱する。砂浴は場所によって温度分布が生じる。砂浴の代わりにホットプレートを使用することもできる。ホットプレートは砂浴より温度の均一性は高い。しかし、ドラフト内の気流などのため手前より奥側の温度が上がりやすいといった温度分布が生じることがある。いずれも温度分布を事前に確認したほうが良い。試料を分解した後、硫酸白煙が出るまで加熱する。この際にケイ素及びホウ素が揮散分離できる。放冷した後、白金容器の内壁を少量の純水で洗い落とし、硝酸1 mL、フッ化水素酸5 mLを加え、加熱して硫酸白煙を約5分発生させる。なお白金皿の内壁を洗うのは、内壁についたフッ化水素酸やフッ化ケイ素酸を洗い落とすためである。この操作及び硫酸の白煙処理が不十分だとフッ化物イオンが残留する。すると、 Al^{3+} が AlF_6^{3-} となり、後の滴定において低値を与える原因となる。そのた

め、分解操作時にフッ化物イオンを十分に揮散させるように注意する。放冷した後、塩酸(1+1)20 mLおよび純水約30 mLを加えて加熱して可溶性の塩類を溶解する。冷却後、250 mLに定容し、試料溶液とする。なお硫酸と難溶性塩を作るBa, Srなどを含有するガラスを分解する場合は、硫酸ではなく過塩素酸を用いて同様に行う。なお過塩素酸を用いる場合、有機物と加熱すると爆発的に反応するので注意する。

次に滴定操作について注意点を述べる。定容液の一部を正確に分取し、溶液中のAlに対して過剰の0.01 M EDTAを添加する。熱水100 mL、メチルオレンジを1滴加える。アンモニア水(1+9)を溶液が橙色になるまで添加し、緩衝溶液(pH5.5)を15 mL加えて煮沸する。煮沸はEDTAとAlのキレートを完成させるために行う。冷却後キシレノールオレンジを4~5滴加え、0.01 M Zn標準液で滴定する。この時Znと反応するのは、過剰のEDTAである。その後フッ化ナトリウム1.0 gを加え煮沸する。滴定における注意点としては、指示薬の色の変化が鋭敏でないことが挙げられる。JISに「黄色がわずかに赤みを帯びた点」とあるように変化の見極めが難しい。そのため熟練者に変化点を習い、本番に取り組む前に練習する必要がある。なお、ピーカーの下に白い汙紙を置いておき、色の変化を見やすくしておくとうい。なおTi及びZrもAlと同様の反応をするため、別途定量し滴定によるAlの定量値から引く必要がある。

2・1・3 微量成分の分析

ガラス中の微量成分の分析では、前処理として一般にフッ化水素酸による分解が行われる。ガラス中のケイ素及びホウ素を揮散分離できるためである。しかしケイ素及びホウ素を揮散分離しても、それ以外の主成分が20~30 wt%程度残存する。残存する主成分からの妨害を回避し目的の成分を測るため前処理、検出法にノウハウが必要となる場合がある。

一般に数wt%以下の微量成分は古典的な化学分析法ではなく機器分析で測定する。機器分析として発色剤による吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分光法、ICP-MS法などが用いられる。吸光光度法の発色剤は選択性が高く主成分の妨害をほとんど受けずに定量できるものがある。モル吸光係数の高い高感度試薬が多く開発されており、測定濃度としてサブppm(mg/L)レベルでも十分に測定が可能な元素が多い。また特定の価数の元素と反応するものもあり、価数別の分析にも用いられる。ICP発光分光法やICP-MS法で微量成分を測る際は機器が汚染されない程度に希釈する必要がある。しかし、希釈により定量下限値を下回ることがある。その際には微量成分を主成分から分離・濃縮することが好ましい。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る。測定する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の制限が強化され、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ており、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。これらの手法はガラス中の成分の分析に特化したものではなく、鉄鋼やセラミックスなどの他の分野で用いられている手法を適用することが多い。また従来の方法と新規な方法を組み合わせることもある。その際には都度適用できるか確認が必要である。適用が可能かどうかの判断については、認証値付きの標準試料を分析し、認証値が得られることを確認する手法が最も良い。

通常のフッ化水素酸による分解で残差が生じる、または分解が不可能な組成系のガラスの分析については、JIS R 3258⁷⁾が参考になる。本規格においては、開放系でのフッ化水素酸及び過塩素酸または硫酸または硝酸による分解に加え、密閉系でのフッ化水素酸及び硝酸または塩酸によるマイクロウェーブもしくは加圧分解が規定されている。残差が生成する場合にはアルカリ融解する流れで完全分解を行う。

2.2 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線法は試料の水溶液化の前処理が不要で、固体のまま測定が可能である。また多元素を迅速に測定できる。定量は標準なしで概算値を求めることも可能である。正確さを要求される場合は標準試料を用いて検量線法または FP 法で定量を行う。標準試料中の含有成分量の正確さが測定値の正確さに直結する。そのため通常は化学分析により標準試料の値付けを行う。もしくは、目的組成に近い組成の市販の標準試料を購入し、測定における標準試料として用いることも可能である。

2.2.1 主成分の分析

一般にガラスの製造拠点では波長分散型(Wave Dispersive)蛍光 X 線法によりガラス組成の管理がされていることが多い。これは上記のように作成もしくは購入した複数の標準試料を用い、プログラムを組んで行う。試料の表面は鏡面であることが好ましい。板ガラスは製造された時点で試料の表面は鏡面であるが、製造方法によっては表面に異質相がある場合がある。そのため研磨やエッチングで表面の異質相を除去して測定に供する。

蛍光 X 線法は標準なしで概算値を求めることも可能なため全く未知のガラスの組成分析に使われることもある。この際の注意点として、軽元素の取り扱い、ピーク干渉がある。例えばリチウムは蛍光 X 線法では検出できない。そのためリチウムが試料に含有されるかどうかは別の手法で確認する必要がある。またホウ素は、検出は可能であるが感度が悪くまたベースラインも十分に低

くない。そのため概略分析による定量値の扱いには慎重になるべきである。ピーク干渉としては Zn-L α による Na-K α への干渉、Br-L α による Al-K α への干渉などがある。

2.2.2 微量成分の分析

一般に蛍光 X 線法における定量下限は 0.01 wt% 程度である。しかし、溶液における標準添加法を固体に適用することにより、蛍光 X 線法にて微量の元素を定量できる⁸⁾。試料粉末を数 μm レベルまで微粉碎し、目的の微量元素の標準溶液を複数の水準で添加する。乾燥させた後に再度粉碎し均一化する。それらを蛍光 X 線法により測定し、目的の元素のピーク強度と標準添加量の関係から濃度を算出する。検出下限はガラス組成と測定元素によるがおおむね 0.5~5 wtppm 程度である。注意点として、試料に X 線遮蔽効果の大きい元素(Sr, Ba, Pb, Bi など)を含まないこと、測定元素ピークが主成分ピークにより干渉を受けないこと、を満たす必要がある。

3 ガラス表面の組成分析

ガラス表面の組成分析は X 線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)、二次イオン質量分析法(SIMS: secondary ion mass spectrometry)といった表面選択性の高い分析装置を用いて測定を行う。これらは高真空を用いる表面敏感な方法であるため、試料の取り扱いや前処理が不適切であると、表面組成や状態が変化し本来の情報を得られないことがある。表面分析における試料の取り扱い方として大切なことは、分析対象である試料の表面を汚染させないことである。理想的には試料の採取から測定まで、分析面に何も触れない状態で測定を行うことが望ましい。ただし実際のガラスの表面分析において理想的な状態を実現することは一般に困難である。ここでは JIS K 0154⁹⁾に基づき、特にガラスの表面分析に重要な注意点を述べる。

まず試料の採取及び輸送に関する注意点を述べる。ほとんどの場合試料の採取と分析の場所は異なる。そのため何を目的とした分析を行うのか、どのように採取しどのように輸送すればよいのかを関係者で共有しておく必要がある。試料の採取はできる限り試料の表面に何も触れずに行うようにする。素手はもちろんであるが、手袋をした状態でも測定表面に触れることは避ける。指の皮脂や手袋の樹脂成分がガラス表面に付着し汚染するためである。輸送に関しては非接触で保管できる専用容器を用いることが好ましい。ただしその容器から微粒子、ガスなどが試料表面に転写しないことも重要である。例えば可塑剤のような揮発性成分を含む容器は不適當である。非接触での輸送が困難である場合、清浄であることが確認されたアルミホイルで包む方法がある。

次に前処理及び測定における注意点を述べる。上記では試料表面を汚さずに元の状態を保つ重要性を述べた

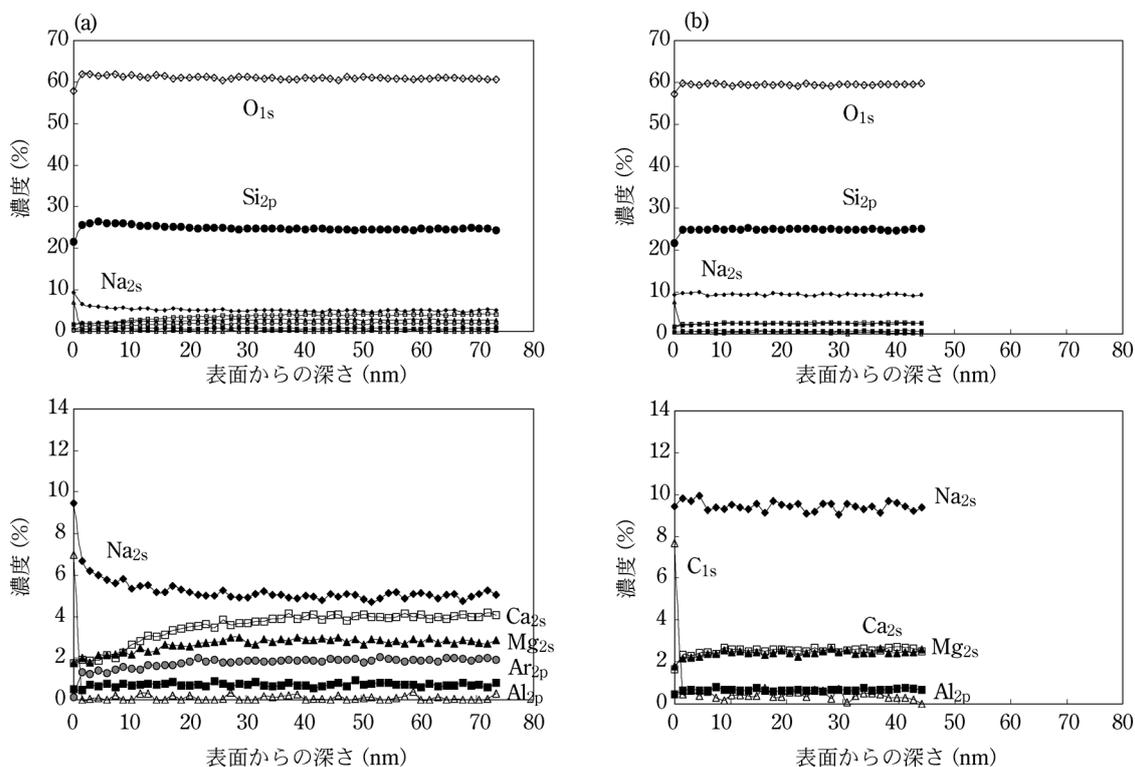


図1 ソーダライムガラスのXPSデプスプロファイル（下図は縦軸拡大）
 (a) Ar⁺ イオンスパッタ, (b) C₆₀⁺ イオンスパッタ。○: Si, ◇: O, ◆: Na, □: Ca, ▲: Mg, ■: Al, ●: Ar, △: C

が、分析の採取した時点で汚染がある場合、目的によってはその汚染を除去する必要がある。例として有機汚染を除去するためには、純度の高いエタノール、イソプロパノール、アセトンなどを用い、超音波洗浄機と組み合わせて洗浄する。その他にイオンスパッタリング、紫外線照射などの処理があるが、試料表面を変化させる可能性がある。そのため目的に合わせた処理を行う。前処理でガラスの切断が必要な際は、清浄なピンセットを用い、試料の端部を持ち操作する。その際、ガラスの小片が発生した際はブローする必要がある。ブローには清浄なステンレス配管を用いたドライ窒素や不活性ガスを用いるのが良い。供給ラインから微粒子やオイルが発生しないことも確認する。また試料と共に測定の際に真空チャンバー内に入れる測定ホルダーも清浄に保つ必要がある。

測定について、XPSではスパッタを併用す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が、スパッタ条件によってはアルカリ金属元素などの移動が起こるため注意が必要である。図1(a)は切断したソーダライムガラス(24.5 at%–Si, 0.6 at%–Al, 2.5 at%–Mg, 2.7 at%–Ca, 9.5 at%–Na, 60.1 at%–O)のAr⁺イオンスパッタによるXPSデプスプロファイルである。Ar⁺が2 at%程度検出され、ガラスにAr⁺が侵入していることがわかる。Ar⁺の侵入による静電反発により、Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺がガラス内部に移

動し、バルク値より低く検出されている。つまり、Ar⁺イオンスパッタでは正しいデプスプロファイルを得ることができない。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1(b)に示す。表面数nmの最表面の変質層より深い領域では各成分はほぼ一定になりバルク値を示す。最表面では汚染由来のカーボンが高く検出されるが、内部では検出限界以下となる。このようにカーボンクラスターは表面で砕け散ることで内部に打ち込まれにくく、正電荷粒子の内部への侵入による静電反発が起きにくい。そのため組成分布を反映した正しいデプスプロファイルを得ることが可能である¹⁰⁾。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)も同様の効果が確認されている。

4 欠点分析

ガラスの欠点はガラス製造工程における欠点、それ以降の切断、成形、研磨、物理強化、化学強化、製膜などの後工程に由来した欠点がある。問題となる欠点サイズは用途に応じてmmオーダーからnmオーダーと極めて様々である。そのため分析上の注意を一概にくることは困難である。ここではガラスの欠点として一般的と思われる無機成分の欠点について、電子顕微鏡を用いた観察や組成分析を行う際の諸注意を述べる。有機成分の欠点の場合、FT-IR, Ramanといった分光法, ToF-

SIMS 法が使われるが、ここでは割愛する。

一般的なガラスの欠点分析の流れは、欠点の検出→欠点の観察→加工→電子顕微鏡による観察・分析となることが多い。欠点の検出とそれ以降の欠点の分析は、製造部門と分析部門といった異なる場所にて行われることが多い。ここでは、必ず欠点の状態を保ったまま分析部門に持ち込むことが重要である。試料の輸送の注意点は3. ガラス表面の組成分析と同様である。例えば表面に欠点がある場合は、やはり非接触で試料を縦置きできる専用ケースを用いることが好ましい。本来の情報を保ったまま得られた欠点は、そのサイズが数 μm 以上である場合はまず光学顕微鏡、実態顕微鏡により観察される。次に、試料を分析機器に導入できるサイズまで小さくする際や、試料内部にある欠点を表面に露出させる際には加工が必要になる。欠点を表面に露出させる加工については、目的に合わせて研磨紙やスラリー分散砥粒を用いた研磨、イオンミリング、FIBによる化学的な加工が用いられる。物理的な研磨では、欠点の組成がある程度推察できる場合はそれと同様の成分を含む材を用いてはいけない。例えば、アルミナ系の欠点と推察される場合、アルミナ砥粒を用いた研磨を行ってはいけない。

観察・加工を経て電子顕微鏡による欠点の観察及び組成分析を行う際には、ガラスは絶縁体のため、導電性の物質を試料表面にコートする必要がある。導電コートとしては Au, Pt, Os, カーボンなどがある。欠点が表面に露出しておりその形態を観察できれば良い場合は、Au もしくは Pt コートし、二次電子による観察を行う。組成分析が必要な際は、軽元素の定量分析の精度や導電コート由来のピーク干渉を勘案し、カーボンコートが用いられることが多い。例えば Pt コートを行うと、軽元素の蛍光 X 線が遮蔽されて強度が落ちる、Pt-M α による Zr-L α や S-K α へのピーク干渉が起きる、といった問題が生じる。電子顕微鏡による欠点の組成分析としては SEM-EDS もしくは EPMA が用いられる。表 1 にそれぞれの特徴を示す。分析の速度を求めるなら SEM-EDS、分析の精度を求めるなら EPMA を使用することが望ましい。いずれも所有している場合には、欠点の性質と分析の目的に合わせて使い分けることで、分析を効率化することができる。一般に EPMA では SEM-EDS に比較して一桁以上高い電流値で分析する。そのため試料ダメージを考慮する必要がある。一点に収束した電子線を試料に照射すると、特にアルカリ金属元素が著しく減衰する。相対的に他の元素の定量値にも影響する。これを避けるため EPMA 分析では 10 μm 径のブロードビームを用いたり、アルカリ元素をシークエンスの最初に設定したりするといった工夫が必要となる。

表 1 EPMA と SEM-EDS の比較

	EPMA (WDX)	SEM-EDS
定量下限 B~F	0.01~0.05 wt%	1~10 wt%
定量下限 Na~	0.001~0.01 wt%	0.1~0.5 wt%
エネルギー分解能	~20 eV	~150 eV
分析電流	大 (数 nA~数 100 nA)	小 (~数 nA)
試料ダメージ	大	小
測定時間	遅い (数分~)	早い (数秒~数十秒)
多元素同時分析	複数 ch 同時- シーケンシャル	可能
試料形状	平面であること	多少の凹凸があってもよい
得意な分析	定量・微量分析	定性・半定量分析

5 結 言

ガラスを分析する際の試料の取り扱い方、分析上の注意すべき点について述べた。しかし、分析の精度はサンプリングの精度を上回ることにはない。そのため試料の取り扱い方のみならず、サンプリングから注意を払う必要がある。サンプリングの注意点については同シリーズの金属（非鉄金属）¹¹⁾で詳しく述べられている。ガラスにおいても同様であるため、参照していただきたい。

企業における分析の目的は、製造部門における欠点の原因を推察し歩留まりを向上させる、開発段階における問題を解決し開発速度を上げる、などがあるが、最終的にはよりよい社会を創出するためではないかと思う。また分析部門における技能、ノウハウの伝承は産学官問わず大きな課題である。本稿がその一助となることを願う。

文 献

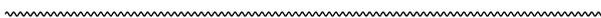
- 宮下文秀：ぶんせき，2020，94.
- 鈴木憲子：ぶんせき，2020，51.
- JIS R 3101：1995，ソーダ石灰ガラスの分析方法.
- JIS R 3105：1995，ほうけい酸ガラスの分析方法.
- ASTM C169-16，Standard Test Methods for Chemical Analysis of Soda-Lime and Borosilicate Glass (2016).
- 渡辺光義，大槻聡子：分析化学，57，31 (2008).
- JIS R 3258：2010，ガラス中の微量のカドミウム，クロム及び鉛の定量方法.
- 竹中敦義：旭硝子研究報告，54，p27 (2004).
- JIS K 0154：2017，表面化学分析—分析試料の準備及び取付けに関する指針.
- Y. Yamamoto, K. Yamamoto: *J. Non. Cryst. Solids*, 356, 14 (2010).
- 富岡賢一，林部 豊：ぶんせき，2020，78.



西條佳孝 (Yoshitaka SAJJO)
 AGC 株式会社先端基盤研究所共通基盤技術部分析科学チーム (〒221-8755 横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地)。大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程修了。(修士)。《現在の研究テーマ》ガラス中の微量元素の定量方法、多価元素の価数分析方法に関する開発。《趣味》テニス。
 E-mail : yoshitaka.saijo@agc.com



竹中敦義 (Atsuyoshi TAKENAKA)
 AGC 株式会社先端基盤研究所共通基盤技術部分析科学チーム (〒221-8755 横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地)。早稲田大学大学院理工学研究科化学専攻修士課程修了。(修士)。《現在の研究テーマ》高マトリックス試料中微量元素の定量、高精度・高感度な簡易分析法の開発。《主な著書》前処理ハンドブック (共著) (丸善)。《趣味》日本酒試飲会巡り。
 E-mail : atsuyoshi.takenaka@agc.com



原稿募集

創案と開発欄の原稿を募集しています

内容：新しい分析方法・技術を創案したときの着想、新しい発見のきっかけ、新装置開発上の苦心と問題点解決の経緯などを述べたもの。但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 会員の研究活動、技術の展開に参考になるよう、体験をなるべく具体的に述べる。物語風でもよい。2) 従来の分析方法や装置の問題点に触れ、記事中の創案や開発の意義、すなわち主題の背景を分かりやすく説明する。3) 図や表、当時のスケッチなどを用いて理解しやす

くすることが望ましい。4) 原稿は図表を含めて 4000~8000 字 (図・表は 1 枚 500 字に換算) とする。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区五反田 1-26-2
 五反田サンハイツ 304 号
 (公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
 [E-mail : bunseki@jsac.or.jp]