報 文

ガラスの局部分光分析の試み

松 本 忠 恕*

(昭和37年11月27日受理)

Spectroscopic Analysis of Specific Portion of a Glass Mass

Chujo MATSUMOTO

(Industrial Research Institute, Osaka Pref.)

In glass making, inclusion of alien substances invites serious troubles later on. If they are found in a produced glass mass, it is must important to trace where they came from. The detection is made by the following method.

The portion of the glass mass, where the undesirable object lies, is sampled and a ground thin slice is made from it. The slice, with a small hole drilled through the object, is affixed to a copper plate, which serves as the electrode for spark discharge through the hole to determine spectroscopically the constituents of the object.

In the author's experiment with his devised voltage regulator, the above method enabled the origin of intruded substances to be traced whether it was the refractories or the glass raw materials.

1. 緒 言

ガラス製品の欠陥として問題となるものに、石、ふし、すじ、脈理および泡などがある。これらの欠陥の原因はガラスを熔融する操作上の問題にあつて、それらの問題の相互間には複雑な因果関係がある。一般に石はガラス中に夾雑する結晶質の異物のことで、石の原因としてあげられるものには

- (1) 侵食に伴つて剝離した耐火物の小片
- (2) バッチの未熔融異物
- (3) バッチ中に混在していた難溶性異物
- (4) 失透によつて生じた結晶の集合体

などがある。これらの未熔融異物の組成を迅速に知り、その石の履歴を追求し、さらにその原因を知ることはガラス熔融操作の管理上極めて重要なことであるので、筆者はこの点に着目して局部分光分析を行なうと同時に偏光顕微鏡によつて鉱物学的組成を調べて両者を比較検討した。

発光分光分析を用いた局部分析は、従来は主として金属組織の判別の一方法として用いられてきた。G. Thanheiser および J. Heyes¹⁾ は、細孔をあけた雲母板を用いて、供試試料の目的箇所はこの細孔をあて、鋼表面の微細な不純物を検出し、大中、寺内²⁾ は同様な方法により、プラスチックで鋼表面の非金属介在物を定性している。安田³⁾ は対電極の尖端に特別な加工を加えて行なつており、J.K. Hurwitz⁴⁻⁸⁾ は moving-plate および moving sample 法を用いて偏析の測定を行なっている。またこれらの方法と異なり、金属組織の観察も同時に行ない得る方法として、F.R. Bryan⁹⁻¹⁰⁾ および

- 1) G. Thanheiser and J. Heyes: *Archiv.*, **11**, 543 (1941).
- 2) 大中都四郎, 寺内 裕: *応用物理*, **18**, 15 (1948).
- 3) 安田和夫: *鑄物*, **26**, 608 (1954).
- 4) J.K. Hurwitz: *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 30 (1954).
- 5) J.K. Hurwitz: *Spectrochim. Acta*, **7**, 1 (1955).
- 6) J.K. Hurwitz: *ibid.*, **9**, 3 (1957).
- 7) J.K. Hurwitz: *ibid.*, **12**, 211 (1958).
- 8) J.K. Hurwitz: *Metal Prog.*, **75**, 72 (1959).
- 9) J.R. Bryan and G.A. Nahstoll: *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 311 (1947).
- 10) J.R. Bryan and C.H. Neveu: *Metal Prog.*, **64**, 82 (1953).
- 11) J.R. Bryan and E.F. Runge: *Appl. Spectroscopy*, **13**, 74 (1959).

* 大阪府立工業奨励館、分析部、金属分析課（大阪府立工業奨励館、大阪市西区江ノ子島上ノ町）

G.A. Nahstoll⁹⁾ は双眼顕微鏡と透明石英管を用いて、非鉄金属 (Pb-Ni-Cu) における拡散について報告している。大藤、浜口¹²⁾ は金属顕微鏡と透明石英管を用い、試料表面と透明石英管の細孔中に白金線にて発光する装置を考案し、これにより球状黒鉛鉄中の Mg の所在について報告している。

筆者は硝子のような非電導性物質の局部分光分析に上記の金属の局部分光分析に用いた方法とは逆な方法¹⁸⁾を利用して行なった。すなわち、あらかじめ硝子試料より厚さ 0.1 mm 程度の研磨薄片を鉍物薄片を作る方法を用いて作製し、未溶解異物 (径約 1 mm~0.2 mm) の中に自作のキリを用いて、直径 0.10 mm の孔をあけ、試料薄片とし、これを銅板上にレークサイトセットを

用いて添付して下部電極 (+) とし、また銅片を対電極にして発光した。

以上の方法により、硝子の未溶解異物の成分について、硝子の matrix と比較し、定性的な結果を得たので、その装置および硝子の未溶解異物の成分について報告する。

2. 局部分光分析装置

1) 装置

分光器：島津製中型水晶分光写真器 (QF-60)

発光装置：直流断続弧光装置 (350 V, 120 mA)

直流電源としては Fig. 1 に示すような定電流・整流装置を自作し、断続弧光装置の電源に接続した。

Fig. 1. Arc Source Circuit Diagram

電極間隙：1.0 mm

スリットの中：10/1000 mm

断続比：1/10 断続速度：60 回/分

結像法：新集光レンズ系

カメラレンズの絞りを取り外す。

露光時間はすべて40回とした。なお断続アークを使用したのは、永続アークを用いた場合、試料電極にあけた細孔がアーク放電によつて大きくなり、局部分析の目的からややはなれるきらいがあるためである。

上部電極：先端を45°に尖らした厚さ0.3 mmの高純度銅片を使用。

Fig. 2. The spark stand and arrangement of the electrodes

12) 大藤能親, 浜口隆信: 日本金属学会誌, 17, 346 (1953).

13) 湊 秀雄: 鉱山地質, 8, 57 (1958).

a)

b)

Photo. 1. Photomicrographs of sample holes

a) Illustrating a hole before discharge b) Illustrating a hole after discharge; magnification, $\times 65$

下部電極：厚さ 0.1 mm の試料薄片を銅の補助電極の上部の平面上にレークサイトセメントを用いてはりつけ、自作のキリで径 0.1 mm の細孔をあける。(Fig. 2, Photo. 1)

乾板：オリエンタル SS ハイパーパン (ASA 100)

現像：コニードールスーパー, 20°C, 15 分

Table 1. Coefficient of variation

Element	Analytical line pairs	Coefficient of variation (%)
Cu	Cu I 3273 Å/Fe I 3286 Å	3.02
Si	Si I 2881 Å/Fe I 2806 Å	3.52
Mn	Mn II 2939 Å/Fe II 2926 Å	2.84
Ni	Ni I 3414 Å/Fe I 3399 Å	2.00
Cr	Cr II 2677 Å/Fe II 2730 Å	2.45
	Fe II 2730 Å/Fe I 2806 Å	3.05

なお本実験に使用した自作の直流断続弧光装置の発光精度を検討する目的で、当館の日常分析に使用している鉄鋼の標準試料を用いて実験を行なった。まず Fe のスペクトル線中の中性原子線とイオン線との二本のスペクトル線の強度比、すなわち限定線対比を測定し、その結果を発光の再現性を調べる基準に用いた。また分析時には検量線を作製し、それを基にして定量を行なうのであるから、分析値の精度は検量線の傾斜の影響を受けるので鉄鋼中の Cu, Mn, Si, Cr および Ni の各元素について分析精度を検討し、両者の総合的な結果から本発光装置の精度は 2~3.5% で、ほぼ実用上差し支えないものと思われる。

3. 実験方法

本実験に用いた試料は民間 A, B 2 社のガラス製造工程中に製作されたもので、主としてガラス瓶およびアンブル瓶である。可検硝子試料は 0.5 cm 角に切り、台ガラス上でカーボラダム (#100, #300) を用いて、平面がでるまで研磨する。研磨後はカバーガラスにカナダバルサム用いてはりつけ、さらに厚さ 0.1 mm になるまで台ガラス上でカーボラダム (#100→#300 の順) を用いて研磨する。研磨後このカバーガラスをキシロール溶液中に放置し、剝離した研磨片はレークサイトセメントを用いて、銅の補助電極の上部平面にはりつける。その後、所定の箇所自作のキリにより径 0.10 mm の細孔をあける。穿孔後電極支持台にとりつけて放電する。放電前後の放電部分の写真を Photo. 1 に示す。放電跡はほぼ 0.25 mm 程度になっている。

4. 実験結果

各試料について鉱物組織の写真 (Photo. 2, a~f) を偏光顕微鏡によつて撮り、写真判定の結果と分光分析の結果とを比較した。

a 試料は顕微鏡写真の判定では、はつきりした mullite の柱状結晶からさらに mullite の針状結晶が晶出しているように見える。分光分析の結果もやはり珪素、およびアルミニウムを認められ、mullite であることを確認した。b 試料についても顕微鏡写真の判定では、クローム鉱と思われる黒色粒が見えるが、分光分析の結果もやはりクロームのスペクトル線が強く認められたので、クローム鉱であることを確認した。c 試料については、顕微鏡写真の判定では節の核心硝子中に含まれる mullite の針状結晶らしい結晶が認められたが、分光分析の結果もやはり珪素およびアルミニウムを認めたので mullite で

a)

×400

e)

×400

b)

×400

f)

×400

c)

×400

g)

×400

d)

×400

Photo. 2. Microstructures of unfusing material

あることを確認した。d 試料は顕微鏡写真の判定では、節の中に quartz, mullite および nephelite が共存しているような状態と思われたが、分光分析の結果もやはり珪素、アルミニウムおよびカルシウムが認められたの

で, quartz, mullite および nephelite が共存している状態であることを確認した。e 試料については顕微鏡写真の判定では、節の中に quartz およびタンザク状の結晶をしている mullite からなっているように思われるが、分光分析の結果もやはり珪素およびアルミニウムが認められたので, quartz および mullite からなっていることを確認した。f 試料は顕微鏡写真の判定では, matrix は mullite であるが, その中に quartz と cristobalite が存在しているほか, マグネシウム, カルシウムなどを含むと思われる黒色状の不明の鉱物からなっているように見えるが, 分光分析の結果からも珪素, アルミニウム, マグネシウムおよびカルシウムが認められ, 顕微鏡写真

Table 2. Comparison data on deflectiones of galvanometer between matrix and unfusing material

Specimen	Discharge point	Deflection of galvanometer						
		Si I 2516 Å	Al I 3961 Å	Ca I 3933 Å	Cr I 4254 Å	Na I 5895 Å	Mg I 2852 Å	B I 2497 Å
a	Matrix	470	400	420				470
	Unfusing material	145	265	140				260
b	Matrix	455		400	430		450	
	Unfusing material	225		300	160		220	
c	Matrix		490					510
	Unfusing material		400					420
d	Matrix	110	400	240		125		420
	Unfusing material	275	340	245		370		135
e	Matrix	320	390					
	Unfusing material	350	280					
f	Matrix	280	541	540		318	543	470
	Unfusing material	470	355	155		516	455	560
g	Matrix	445	550				550	300
	Unfusing material	540	135				490	540

の結果を再確認することができた。g 試料は mullite のように顕微鏡写真の判定から思われたが、分光分析の結果もやはりアルミニウムおよび珪素が認められ、mullite からなっていると確認した。

以上の実験結果を Table 2 に表示する。

5. 結 言

以上硝子の未溶融異物の鉍物組成と局部位性分光分析

の結果はほぼ一致したと考えられるが、なお定性分析にのみとどまっているので不確定な点はまぬがれない。実験の結果、一応未溶融異物の生成は原料に原因するのか、または耐火物そのものに原因するのかを判別することができた。

実験の終りにあたり、いろいろと御教示頂いた東京大学湊秀雄教授に対して深謝の意を表する次第である。