ヒ素-イオウ系カルコゲン化合物ガラス中のヒ素、 イオウのけい光 X 線分析

大 庭 茂 樹*

(1974 年 5 月 31 日受理)

ヒ素-イオウ系カルコゲン化合物ガラス中のヒ素、イオウのけい光 X 線分析を試料調製条件から検討した。分析の迅速化を図る目的もあって、ケイ酸塩ガラスの例にならい、板状試料の一面を各種条件のもとに研磨して、分析精度への影響を調べた。研磨材にアルミナとダイヤモンドペーストを用いた場合、ヒ素の分析はいずれの研磨材でも化学分析値とよく一致した。イオウ分析値についてはダイヤモンドペーストの場合のみよく一致して、アルミナの場合には若干のばらつきが認められた。この際の研磨面にはアルミナ粒子によると思われるアルミニウムが検出された。別に質量吸収係数の補正について検討し、良好な結果を得た。

1 緒 言

イオウ、セレン、テルルの単体、その化合物およびそれらの混合物はガラスを形成するものが多く、カルコゲナイドガラスと総称されている。特に、ヒ素-イオウ系、ヒ素-セレン系とこれらと他の多くの元素を含むガラスが研究されている。これらのガラスの化学分析法として、特にヒ素-イオウ系ガラスの分析法としては、土橋ら¹⁾、上野ら²⁾、著者ら³⁾がある。これらの方法は時間がかかりすぎるので短時間で分析できる方法として、けい光 X 線による方法を検討した。イオウのけい光 X 線分析としては松村ら⁴⁾があり、ヒ素のけい光 X 線分析としては Raymond⁵⁾、Vassilaros ら⁶⁾が研究している。ガラスは結晶と異なり異方性がないので粉末にすることなどの試料の破壊を行なうことなく、研磨し測定を行なうことができる。研磨するのは表面層の影響を除くためと、試料面を幾何学的平たん面に仕上げることにある。Franz ら⁷⁾と Austin ら⁸⁾はガラスを研磨して、けい光 X 線で分析している。研磨に関しては鉄鋼中のイオウの測定において、研磨紙で研磨して粒径の影響を報告している⁴⁾。研磨した表面の状態によって成分の値が異なる場合がある。この例として、Kilday ら⁹⁾は鉛含有鋼中の鉛の定量において 0.25μ のダイヤモンドダストで仕上げ研磨して好結果を得た。カルコゲン化合物ガラス中のヒ素やイオウのけい光 X 線分析に際して、研磨条件についての報告が見られないので研磨材の種類や研磨時間を

変えて、X 線分析に最適な条件の検討を行なった。

2 装置と試薬とその他の材料

2.1 装 置

けい光 X 線分析装置：理学電機社製ガイガーフレックス SX 型けい光 X 線分析装置にマクレット社製 X 管球（ロジウム対陰極：3 kW）を装着して使用した。

研磨機：アルミナ研磨の場合には、鋳鉄盤のついたマルトー製を、ダイヤモンドペースト研磨の場合には、笠井商工製 Jewer を使用した。

超音波洗浄器：ブランソン製 12 型を使用した。

2.2 試薬とその他の材料

ガラス原料としてはアサルコ製 99.999% イオウと三菱金属鉱業製 99.9999% ヒ素を、化学分析試薬はすべて特級をそのまま使用した。研磨材は 1000 mesh（平均粒径 16μ ）、1500 mesh (10μ)、4000 mesh (3μ) の不二見研磨工業製アルミナと 1μ および 0.25μ の Struers Scientific Instruments 製ダイヤモンドペーストを使用した。

3 合成および測定方法

3.1 試料合成

イオウ-ヒ素ガラスは通常の方法に従って合成した。簡単に述べると、ヒ素とイオウをシリカガラスアンブルに入れ、このアンブルを 10^{-5}mmHg の真空で封じ切り、揺動式電気炉で 1 分間に 1 回の割りで動かしながら 400°C まで 2 時間で上昇させ、 400°C で 2 時間保ち、さらに 700°C まで 2 時間で上昇させ、 700°C で 18 時間

* 科学技術庁無機材質研究所：茨城県新治郡桜村倉掛

保持したのち揺動を止め、試料を垂直に保持したまま加熱電源を切り、自然放冷して得られたガラス棒を切断したものを試料とした。これらの試料の組成は化学分析で定めた。

3.2 化学分析

ガラス試料のイオウおよびヒ素の定量分析は著者ら³⁾の方法に従って行なった。簡単に述べると次のとおりである。試料を白金ざら中で水酸化ナトリウムと過酸化水素水で分解後、過塩素酸酸性にして過塩素酸バリウムで硫酸バリウムとしてイオウを定量後、ろ液に水酸化ナトリウムを加えたのち酢酸を加え、フェノールフタレインの赤色が消えたのちさらに1~2滴加え、硝酸銀を加え、ヒ酸銀としてヒ素を定量した。試料の上下を分析し、その平均値を出してガラスの組成値とした。この誤差は0.3%以下であった。

3.3 X線分析条件

各元素のけい光X線測定条件はTable Iに示した。なお、測定には波高分析器を使用し、定時計数法と標準試料を使用したレシオ法も併用した。標準試料はヒ素含有量60.90 wt%のガラスを1 μ のダイヤモンドペーストで10分間研磨したものを使用した。直径が約1cm、厚さ5mmの試料に対し、直径5mmの穴あきチタンマスクまたは銅マスクを使用した。

Table I X-Ray operating conditions

Conditions	X-Ray of elements		
	AsK α	SK α	AlK α
X-Ray tube		Rh-target	
Tube intensity (kV-mA)	40~15 50~30 50~40	40~65 55~40	40~40
Crystal	LiF	EDDT	EDDT
Detector	SC	F-PC	F-PC
Path		Vacuum	
Operation time(sec)	10	40	20

4 結果および考察

4.1 研磨試料のけい光X線強度の再現性

ガラスの研磨は通常の方法で行なった。すなわち、アルミナの1000 mesh, 続いて1500 mesh, そして4000 meshと段階をふんで行なった。ダイヤモンドペーストでの研磨はアルミナ4000 meshによる研磨後に行なった。0.25 μ の研磨は1 μ のペーストで研磨後に行なった。研磨後すべての試料を超音波で水洗後測定を行なった。

研磨した試料に対しけい光X線強度の測定を行ない、その再現性を確かめた。試料としては、化学分析で化学組成の違い $\pm 0.1\%$ 以内の均質なガラス（ヒ素組成：60.90 wt%）5個を同一条件で研磨を行なった。アルミナ研磨材の1000 mesh, 1500 meshは鋳鉄製研磨盤で、4000 meshはガラス板で、ダイヤモンドペーストの1 μ および0.25 μ はたく磨盤上で使用した。研磨時間はアルミナの場合は2分間、ダイヤモンドの場合は5分間とした。この結果をTable IIに示した。測定条件はヒ素の場合、50 kV-40 mA, イオウの場合、40 kV-65 mAで、レシオ法で測定した。他の測定条件でも同様な結果を得た。

Table II からわかるように再現性は非常によかった。

Table II Precision of measurement under various surface preparation conditions (X-Ray intensity ratio)

Abrasive	Grain size (μ)	Precision (%)	
		Arsenic	Sulfur
Alumina (1000 mesh)	16	0.2	0.3
Alumina (1500 mesh)	10	0.1	0.2
Alumina (4000 mesh)	3	0.2	0.2
Diamond	1	0.2	0.3
Diamond	0.25	0.1	0.3

4.2 研磨時間とけい光X線強度

4.2.1 アルミナ 4000 mesh (平均粒径3 μ)

試料として、ヒ素含有量60.90%と45.50%の二つを用いた。これらの試料をガラス板上で時間を変えて研磨を行なった。水を用いて超音波で洗浄後、X線強度の測定を行なった。ヒ素の場合は50 kV-40 mA, イオウの場合は55 kV-40 mAの下で、レシオ法で測定した結果をFig. 1に示した。他の測定条件下でも同様な結果を得た。

Fig. 1より2試料とも2分間以上研磨すれば、X線強度は一定となることがわかった。以後、アルミナ4000 meshの研磨時間を2分間とした。

4.2.2 ダイヤモンドペースト (1 μ)

試料としては、ヒ素含有量60.90%と45.50%の二つを用いた。試料を研磨盤上で、0.5, 1, 2, 5, 10分間研磨し、超音波で水洗後、X線強度を測定した。ヒ素の場合は50 kV-30 mA, イオウの場合は40 kV-65 mAの下で、レシオ法で試料を測定した結果をFig. 2に示した。他の測定条件下でも同様な結果を得た。

Fig. 2より2試料とも5分以上研磨すれば、X線強度は一定となったので、以後ダイヤモンド1 μ の研磨時間

Fig. 1 Influence of fine grinding time on the intensity of X-ray fluorescence (Al_2O_3 4000 mesh)

(A) As : 60.90 wt%, S : 39.10%; (B) As : 45.50 wt%, S : 54.50%

Fig. 2 Influence of polishing time for the intensity of X-ray fluorescence (Diamond 1μ)

(A) As : 60.90 wt%, S : 39.10 wt%; (B) As : 45.50 wt%, S : 54.50 wt%

を5分間とした。

4.3 研摩材の粒度による研摩面のけい光X線強度

試料として，ヒ素含有量 60.90, 45.50 および 40.30% の三つを使用した．アルミナ研摩材を使用した場合，研摩時間を2分間，ダイヤモンド研摩材を使用した場合，研摩時間を5分間とした．これらの試料のけい光X線強度をヒ素の場合は 50 kV-40 mA，イオウの場合は 55 kV-40 mA の下で，レシオ法で測定した結果を Fig. 3 に示した．

Fig. 3 Influence of grain size of abrasive on intensity ratio

(A) As : 60.90 wt%, S : 39.10 wt%; (B) As : 45.50 wt%, S : 54.50 wt%; (C) As : 40.30 wt%, S : 59.70 wt%

Fig. 3 からヒ素の場合，研摩材の粒度に関係なくけい光X線強度はほぼ一定であった．イオウの場合は研摩材の粒径が小さくなるとともにけい光X線強度は強くなったが，ダイヤモンド 1μ と 0.25μ によって研摩した試料のけい光X線強度はほぼ同じであった．なお，アルミナで研摩を行なえば粗面状となり，ダイヤモンドで研摩すれば鏡面状となった．

4.4 研摩条件による検量線

アルミナで研摩を行なった場合は，最小粒径の 4000

mesh の場合が最もけい光X線強度が強かったので、これで研磨した試料で検量線を作成した。またダイヤモンドペーストで研磨した場合は、作業時間の短い 1μ の試料で検量線を作成した。

4.4.1 アルミナ 4000 mesh (3μ) 化学組成の異なる 10 個の試料をガラス板上で 2 分間研磨し、超音波で水洗したのち研磨面の各けい光X線強度を測定した。ヒ素の場合は 50 kV-40 mA で、イオウの場合は 40 kV-65 mA の下で、レシオ法で測定した結果を Fig. 4 に示した。他の測定条件下でも同様の結果を得た。

Fig. 4 Analytical curves for relations between intensity ratio and composition (after fine grinding with alumina 4000 mesh)

Fig. 4 に示したように、ヒ素の場合はきれいな線になるが、イオウの場合はよい結果を得られなかった。そこで研磨材のアルミナが関係していると思われるので、研磨面のアルミニウムのけい光X線測定を行なった。測定結果を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 からわかるように、イオウの含有量が多い試料ほど、アルミニウムのけい光X線のカウント数がだいたい大きくなっていた。アルミナの研磨材がイオウ含有量の比較的多い試料の研磨面に残り、超音波で水洗しても取れないと思われる。このように、研磨材のアルミナはヒ素の測定の場合には影響を与えないと思われるが、イオウの測定にはなんらかの影響を与えていると思われる。

4.4.2 ダイヤモンド (1μ) 各試料を研磨盤上で 5 分間ダイヤモンドペーストで研磨を行ない、超音波で水洗し、研磨面のけい光X線を測定した。ヒ素の場合、50 kV-30 mA、イオウの場合、55 kV-40 mA の下で、

Fig. 5 Intensity of $AlK\alpha$ of alumina abrasive in glass samples

Fig. 6 Analytical curves for relations between intensity ratio and composition (after polishing with diamond 1μ)

レシオ法で測定した結果を Fig. 6 に示した。

Fig. 6 に示したように、ヒ素、イオウの検量線からのずれの誤差は 0.5 wt% 以内であった。他の測定条件下でも同様の結果を得た。

4.4.3 質量吸収係数の補正 ダイヤモンド 1μ で研磨した試料の測定結果の補正を行なった。構成元素の変化による被測定元素の強度変動は、構成元素の各元素濃度と各元素による被測定元素のけい光X線による被測定元素のけい光X線に対する質量吸収係数に影響される。すなわち、次のような近似式で表わされる¹⁰⁾。

$$I_i = \frac{KW_i}{\mu_i(iK\alpha)W_i + \sum \mu_M(iK\alpha)W_M} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 I_i は被測定元素 (i) のX線強度、 μ_i は被測定元素の $iK\alpha$ 線に対する質量吸収係数、 μ_M は他の構成

元素の iK_{α} 線に対する質量吸収係数， W_i は被測定元素の濃度， W_M は他の構成元素濃度， K は装置の幾何学的条件と i 成分の性質によって決まる定数である。

そこで式 (1) を用いてヒ素，イオウの測定結果について補正を行なった。質量吸収係数は Müller ら¹¹⁾ の数値を用いた。その結果を Fig. 7 に示した。

Fig. 7 Calibration curves for relations between intensity ratio and components after correcting the values of X-ray mass absorption

Fig. 7 からヒ素，イオウとも 50 wt% を境として 2 直線で表わせば 0.5% 以内の誤差でよい結果を得た。

5 結 論

ヒ素-イオウ系カルコゲン化合物ガラス中のヒ素，イオウのけい光X線分析の場合，試料を 1μ のダイヤモンドで研磨を行なって測定すれば良好な結果を得ることができた。また，質量吸収係数を用いて補正した検量線もよい結果を与えた。この方法は他の化学分析と比較して，短時間（約 20 分）で分析ができる。この試料中のイオウの分析の場合，アルミナ 4000 mesh の使用は適当でないと思われる。

終わりに，本研究実施にあたり終始適切な助言をいただいた本研究所の長谷川泰総合研究官および上野精一主任研究官に謝意を表する。

文 献

- 1) 土橋正二，河本洋二，足立桂一：窯協，**76**，[4]，101 (1968)。
- 2) 上野精一，長谷川泰：日本分析化学会第 20 年会講演要旨集，p. B194 (1971)。
- 3) 大庭茂樹，上野精一：本誌，**21**，1084 (1972)。

- 4) 松村哲夫，小谷直美，五藤 武，成田貴一：鉄鋼，**58**，2049 (1972)。
- 5) T. M. Reymond, R. J. Dubois : *Anal. Chim. Acta*, **56**, 1 (1971)。
- 6) G. L. Vassilros : *Talanta*, **18**, 1057 (1971)。
- 7) F. Gebhardt, S. Kimmel : *Glastechn. Ber.*, **40**, 307 (1967)。
- 8) M. J. Austin, W. W. Fletcher, K. Hickson, J. Leech : *Glass Technology*, **12**, 65 (1971)。
- 9) B. A. Kilday, R. E. Michoelis : *Appl. Spectrosc.*, **16**, 136 (1962)。
- 10) E. Gillam, H. T. Heal : *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 353 (1952)。
- 11) R. O. Müller : "Spectrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz", 1st Ed., p. 24 (1967), (R. Oldenbourg, München Wien).
The international union of crystallography : "International Table for X-ray crystallography", 2nd Ed., Vol. 3, p. 174 (1968), (The Kynoch Press, Birmingham, England)。

Determination of arsenic and sulfur in As-S system chalcogenide glass by X-ray fluorescence analysis. Shigeki Ooba (National Institute for Researches in Inorganic Materials, Kurakake, Sakuramura, Niihari-gun, Ibaraki)

On the determinations of arsenic and sulfur by X-ray fluorescent analysis, the influence of the grinding condition of disk shaped samples was examined. It was taken about 2 min by grinding of the sample with alumina abrasive to give constant X-ray intensity and was taken more than 5 min by polishing of the sample with diamond paste. The X-ray fluorescence intensities of sulfur were affected by grinding conditions; with alumina abrasive, the grain size ground the surface of sample was smaller, the intensity of X-ray fluorescence became stronger. The use of the diamond paste gave the strongest intensities. The intensities of X-ray fluorescence of arsenic were not changed by size or kind of abrasives used. The calibration curve of the glass samples which were finely ground with 4000 mesh of alumina was good for arsenic, but was not good for sulfur. Aluminum was detected at these sample surface by AlK_{α} spectrum, and its intensity was stronger by increasing with the sulfur content. Alumina abrasive found on the ground surface would play some effect for the determination of sulfur. When the samples were polished with one micron of diamond paste, the error of analytical curves for arsenic and sulfur were within 0.5%. The X-ray intensity ratio were also examined using the values of X-ray mass absorption coefficients. Their calibration curves were good for arsenic and sulfur within the error of 0.5%. The time required for the present method of arsenic and sulfur was 20 min per one sample while for the chemical analysis was one day per one sample.

(Received May 31, 1974)