^{19}F 広幅 NMR によるガラス中の弗素の定量

能 代 誠・実 桐 幸 男

(旭硝子(株) 研究所)

The Determination of Fluorine in Glass by Wide-line NMR

By

Makoto NOSHIRO and Yukio JITSUGIRI

(Research Laboratory of Asahi Glass Co., Ltd.)

The method for the direct determination of fluorine in glass on a solid by wide-line NMR (60 MHz) is studied.

The results are summerized as follows.

1) As the water content of a powdered sample was increased, intensity of fluorine resonance decreased.

2) As the amounts of paramagnetic impurities increased, intensity of fluorine NMR signal increased enormously and the plateau regions were in the range more than 0.06% for Fe_2O_3 .

3) R.F. saturation factor and spectral line width of ^{19}F signal on fluoride system differed with glasses.

This spectroscopic method can be applied to routine analysis when amounts of other components of glasses do not vary.

[Received February 26, 1973]

1. 緒 言

ガラス中の弗素の分析法としては、熱水加水分解—比色法滴定法¹⁾、熔融—イオン電極法²⁾などが行なわれている。

ガラス中の弗素は広幅 NMR において強いシグナルを示し、0.1~1% 程度でも検出できる。弗素の定量分析に ^{19}F NMR を用いた例には、弗化アルミニウム中の弗素を融解し、水で F^- として抽出後広幅で定量する方法³⁾、有機弗素化合物の定量例^{4),5)}がある。これらの弗素の定量例は、いずれも液体状態で測定が行なわれているが、広幅 NMR で固体状態で測定すれば、非破壊で迅速な定量方法が期待できると考えた。

また、ガラス構造を知る目的で、硼素⁶⁾やアルミニウムの配位数⁷⁾が広幅 NMR で議論されているが、このような研究を行なう際にも、広幅法での定量法の妥当性が問われる。

これらのことを考え、ガラス中の弗素について、広幅 NMR の定量に影響する諸因について種々検討した。

2. 装 置

NMR: 日本電子製 JNM-MW-60 型ブロードライン核磁気共鳴装置、共鳴 60 MHz, ブリッジ検出器(自動平衡回路組み込み)。

試料管: 昌光ガラス製 アンプル用硝子管, 外径 ϕ 18 mm, 肉厚 0.5 mm.

高周波洗浄器: Yamato Bransonic 12.

3. 実 験

3.1 試料管の径のばらつき

試料の形としては、ガラス棒そのもので測定するのが良いことはいうまでもないが、実際には、常に一定の棒状の試料を得ることは困難であり、粉末を試料とするのはかたは。

試料管として要求されるものに、曲りのないこと、肉

Table 1. Deviation of I.D. of sample tube.

No.	Ampulle tube		Test tube	
	I.D. (mm)	Dev. (mm)	I.D. (mm)	Dev. (mm)
1	1.693	+0.001	1.61	-0.009
2	1.692	± 0.0	1.63	+0.011
3	1.692	± 0.0	1.62	+0.001
4	1.692	± 0.0	1.61	-0.009
5	1.694	+0.002	1.64	+0.021
6	1.692	± 0.0	1.60	-0.019
7	1.690	-0.002	1.61	+0.009
8	1.690	-0.002	1.62	-0.001
9	1.692	± 0.0	1.61	-0.009
10	1.694	+0.002	1.64	+0.021

 $\bar{R}$ 1.692 $\bar{R}$ 1.619

厚が一定なこと、きずなどのないことなどがある。さらに、 S/N 比を増加させるには、試料が多く入る必要がある。

そこで、通常の試験管を採用せず、肉薄で耐水性もよいアンプル用硝子（昌光硝子製）を用いることを考え、内径のばらつきを検討した。測定方法は水 20 ml をピペットで加え（あらかじめ底部には適当量入れておく）、その高さを測定し、円柱と考えて内径のばらつきを求める。結果をN社試験管と比較して表-1 に示す。表-1 の結果から、アンプル管は肉厚も薄く、内径も一定（同一の管から作製したことにもよる）で、NMR 試料管として適していることがわかる。

3.2 水分の影響

試料によって、同量弗素が含まれているにもかかわらず、シグナル強度が相違する場合が見られた。原因の1つとして、試料によって Q 値が変わることが考えられる。 Q 値を変動させるものは、誘電体である水分の付着量の差異が考えられる。そこで、ガラス附着水分量とシグナル強度との関係を検討した。

ガラス試料を瑪瑙乳鉢で粉碎し、 110°C で3時間電気乾燥器で乾燥したものを基準として、マイクロシリンジで一定量の水を加え、瑪瑙乳鉢でよく混合した。これらの試料について、 ^{19}F NMR のシグナル強度を測定した。水分量に測定した試料の一部を採取し、 110°C で3時間乾燥した際の減量から決定した。

図-1 に水分量とシグナル強度の関係についての結果を示す。水分量とシグナル強度にほぼ直線関係にあって、0.05% の水分量でも 20% 程度強度が減少させるように影響することがわかった。以後の測定は、試料を乾

Fig. 1. Influence of the amount of water on the signal height.

燥後デシケーターに保存し、試料管に充填後は直に測定することにした。

3.3 試料の充填方法

試料の充填度がシグナル強度に影響することは当然である。充填度を一定とするため、高周波を用いることを考えた。試料約 20 g を 18 mm ϕ 試料管に入れ、0~10 分間振動させ、その後 ^{19}F NMR シグナル強度を測定した。結果を図-2 に示す。4~5 分程度でシグナル強度が一定となるので、5 分間振動させることにした。

Fig. 2. Relationship between vibrating time and signal height.

3.4 常磁性イオン

固体試料の吸収曲線の S/N 比は $(r\Delta HT_1)^{-1/2}$ に比例する⁸⁾。

r : 核磁気回転比, ΔH : 半値幅, T_1 : スピン-格子緩和時間。

したがって、半値幅が大きく、 T_1 が長い物質ほど測定しにくくなる。 ΔH は試料に固有であるが、 T_1 はガラス試料中の常磁性イオンの量によって変化する。ガラス中に微量含まれてくる鉄、チタンなどの量によって、シグナル強度がどのように変化するかわかる目的で、鉄を入れないガラスパッチに、それぞれ 0~0.2% の Fe_2O_3 となるように、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液を加えたガラスを溶解した。パッチ組成は SiO_2 64.5, Al_2O_3 3.2, Na_2CO_3 29.1, SrCO_3 15.8, CaF_2 2.54, CaCO_3 2.34 g であり、溶解条件は 1460°C で1時間である。

得られたガラスの鉄含有量と弗素のシグナル強度の関係を図-3 に示す。

ガラス中の鉄は T_1 を短かくし、著しくシグナル強度を高めることがわかる。この場合、0.1% 程度の鉄含有量で最も効果的である。

一方、鉄を含まないガラス試料に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を同様に添加し、乾燥 (120°C 2時間) した試料の測定では、強度の変化はないので、単に鉄イオンをガラス粉末と混合するのみでは T_1 の変化はない。

シグナル強度に著しく影響を与える 0~0.1% 程度の

Fig. 3. Effect of Fe concentration on signal height.

Fe_2O_3 の量は、ガラスの種類が異なれば変動する範囲であり、このことから、各種ガラスの中の弗素を共通的に NMR 法で定量することは無理であることが結論できる。

3.5 高周波磁場 (H_1) の強度

吸収信号の強さは、 H_1 が大きくないところでは、 H_1 に比例する。しかし、 H_1 が大きすぎると、スピンスが飽和して共鳴が測定にかからなくなる。この条件は、

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$$

で与えられる⁹⁾。

T_2 : スピンスピン緩和時間

r , T_1 , T_2 は試料によって決まるから、上式の条件を満たすような最大の H_1 を求める必要がある。図-4 にファイバーガラス組成、TV 管球組成のガラスについて、 H_1 とシグナル強度との関係の測定結果を示す。この条件下では、両ガラスの H_1 の最適値は異なり、ファイバーガラスでは 10 dB 前後、TV 管球ガラスでは 20 ~ 16 dB であることが知られる。

3.6 変調振幅

filter 3, sweep width ± 50 gauss, mod. width 5.0 gauss

Fig. 4. Relationship between R.F. intensity and signal height.

Fig. 5. Relationship between mod. width and halfwave-width and signal height.

理想的には、変調振幅が小さいほど線形に対する影響は小さい。しかし、吸収線の積分強度は、変調振幅に比例するので大きくすることになる。この際は定量が目的であるから、線幅は特に問題とせず、変調振幅はある程度大きくとっても差つかえないと考えられる。そこで、変調振幅を順次変化させた時のシグナル強度と半値幅(見掛けの ΔH_{msl} ...微分曲線の最大と最小間の距離をガウス単位で表示)の関係を求めた。結果を図-5 に示す。試料固有のスペクトル線幅はガラスによって異なり、そのスペクトル線幅の 2 倍程度の変調幅で、シグナル強度が一定となることがわかる。

4. 分析結果

3 項に述べた結果から、種類の異なったガラス中の弗素を同一の条件下で定量することは、困難であるが、同一組成のものでは、充分用いうるものが考えられるので、ガラスファイバー組成のガラスについて得られた適切な条件で定量を試みた。あらかじめ化学分析(熱水加水分解—イオン電極法)を行なったもので検量線を作成し、未知試料について定量した。得られた結果を化学分析値と比較して表-2 に示す。

表-2 の結果から、同一組成のガラスについては、迅

Table 2. Analytical results.

No.	BL-NMR	Chem.	Diff.
1	0.72	0.79	-0.07
2	0.83	0.85	-0.02
3	0.83	0.85	-0.02
4	0.40	0.39	+0.01
5	0.45	0.45	±0.0
6	0.30	0.33	-0.03
7	0.36	0.35	+0.01

(wt%)

速な分析法として用いることがわかる。

5. ま と め

ガラス中の弗素の弗素核磁気共鳴による定量の条件について検討し、次のようなことを認めた。

- 1) スペクトル線幅、高周波磁場による飽和特性は、ガラスによってかなり異なる。
- 2) 付着水分量はシグナル強度に著しく影響する。
- 3) ガラスに通常含まれる程度の鉄イオンなどの常磁性イオンの存在量の差異は、 T_1 を著しく変化させる。

以上のことから、あらゆるガラス中の弗素を統一的に定量することは困難である。しかし、これらの条件が変

らない成分変動のない場合においては、迅速法として適用できる。

ここで得られた結果は、他の核 ^{11}B , ^{27}Al などの定量結果を基礎に考察を加える場合にも、基本的に大切な意味を持つと考える。

文 献

- 1) P.B. Adams, J.P. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 375 (1958).
- 2) 能代 誠, 実桐幸男, 日化 **1972**, 350.
- 3) W.P. Feren, N. Shane, *Anal. Chem.* **39**, 117 (1967).
- 4) H. Rubin, R.E. Swarbrick, *ibid.* **33**, 217 (1961).
- 5) D.J. Paulsen, W.D. Cooke, *ibid.* **36**, 1713 (1964).
- 6) 例えば, P.J. Bray, J.G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses* **4**, 37 (1963).
- 7) 例えば, G.W. Schulz, J. Scheeren, W. Müller-Warmuth, *Colloque Ampère XIV*, Session 10, No. 5 (1967).
- 8) 桐山秀子, “広幅核磁気共鳴吸収” 日本化学会編, 実験化学講座続 12 (1967) p. 617.
- 9) 桐山秀子, “広幅核磁気共鳴吸収” 日本化学会編, 実験化学講座続 12 (1967) p. 619.

(2/26/1973 受付)