

岩石および鉱物中の主成分のけい光 X 線分析法

—第1報 ガラス円板作成について—

大森 貞子* 大森 江い*

X-ray Fluorescence Analysis of Major Elements
in Rocks and Minerals

Part 1. Preparation of glass disc samples

Teiko OHMORI and Ei OHMORI

Abstract

It is well known that reproducibility of analytical data by any instrument depends upon whether the instrument is set in excellent conditions or not as to its maintenance and adjustment, and also whether or not processed samples are properly made and duplicate samples are quite identical in quality.

In this paper, how to make a glass disc sample easily and identically and how to cover wide range of chemical composition of natural materials using standard powder samples distributed throughout the world are explained.

Preparation of a glass disc sample is as follows:

1. Weigh 0.300 g powdered sample and 3.000 g anhydrous lithium tetraborate in a Pt-Au crucible (30 ml, 20 g, Au 5%).
2. Stir both powder in the crucible with a thin Pt-Au wire (1 mm ϕ , Au 5%).
3. Heat strongly on a Meker burner about 10 minutes, after gradual pre-heating in a few minutes.
4. Place the crucible on a steel plate which is suspended on icy chiller, then move the crucible on ice. All fused beads are easily taken out from the crucible.
5. The fused glass beads are transferred into the mould (Pt 85%, Rh 10%, Au 5%) which are to be heated by a RF coil heater. In two minutes heating and two minutes rapid cooling, the beads are processed into a glass disc sample with about 1 mm thickness.

Three kinds of standard samples are prepared for this study.

1. Standard powder sample (S-sample)
JG-1, JB-1, G-1, W-1, G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, DTS-1, PCC-1, GA-4 (Magnesium clinker), R-401 (Silica stone)
2. Mixed standard powder sample (M-sample)
Mixture of two standard samples selected from the above-mentioned samples
3. Composite standard powder sample (C-sample)
Mixture of standard sample and pure chemicals

要 旨

けい酸塩岩石試料を無水ホウ酸リチウムで融解し、そ

の融塊を成型ざらに移して再融解して成型する。このように製作過程を2回に分けて行うことで、再現性のよいガラス円板を作成することができた。

種々の岩石試料の組成域をカバーするため、標準ガラ

* 技術部

ス円板作成用試料として国際的に活用されている岩石標準試料のほか、岩石標準試料を混合したもの、標準試料と試薬を混合したものを作成し、これらの製作方法について検討した。

1. はじめに

けい光X線分析法によるけい酸塩岩石および鉱物の定量分析は、各所で行われ、ますますその使用ひん度を増す傾向にある。

当地質調査所においても、さきに服部(1971)による研究報告があるが、本文はその報告を基に研究を進めた。

けい酸塩岩石および鉱物の定量に用いる円板試料の作成法には、粉末にした試料を加圧成型してペレットを作る方法と、融剤を加えて試料を融解してガラス円板を作る方法とがある。

ここではガラス円板の作成方法と標準ガラス円板に使用する標準試料の作成法について報告する。

ガラス円板の作成方法の報告は多くあるが、本研究では、金・白金合金製のるつぼ、大ざら、成型用ざらを使用し、各器具による試料の融解状況、使い易さなどについて検討を行った結果、次の2段階に分けて行う方法によって良い結果を得た。

金・白金合金るつぼに試料および融剤(無水四ホウ酸リチウム)を入れて、融解し、冷却後融塊を金・白金合金成型ざらに移し、ふたたび融解してガラス円板を作成する。この方法によれば移し替えによる試料の損失のないこと、高温による再融解のため、ガラス円板中に未分解試料を含まないことなどのため再現性のよい円板を作成できる。

また操作中に行う器具の取扱い、洗浄方法などにもふれ詳細に述べた。

けい光X線分析法では試料となるべく組成の似た標準試料を用い未知試料の測定を行うのが普通であるが、多種多様な岩石を分析するためには多くの標準試料が必要である。現在、国際的に活用されている岩石標準試料はかなりあるが、岩石の全組成域をカバーすることはできない。従って筆者らは標準ガラス円板作成用試料として、国際的に活用されている岩石標準試料のほか、岩石標準試料を混合した混合標準試料、岩石標準試料と試薬を混合した合成標準試料を作成した。

筆者らが作成した混合標準試料の組成表、混合比および作成方法と混合方法の検討結果などをくわしく述べた。

なおこれら標準試料を用いた検量線法による検討は、のちに報告する予定である。

本研究を進めるにあたり、地質部服部仁技官の懇切な指導、初期ガラス円板のカウント測定等のご協力に厚く感謝する。また、地質部松井和典技官、物理探査部金谷弘技官、化学課後藤隼次技官の方々には機器の調整等到大変ご協力を頂いたことを感謝する。

2. 計測機器および器具

- (1) 測定に使用したけい光X線分析装置
 - A. PHILIPS 製 セミオート式 PW1220 型
 - B. 東芝製 自動式 AFC-202 F 型
- (2) その他の機械および機器
 - A. PHILIPS 製 PW 1234 型ボラックスビードサンブル作成機(文中ビードマシン)
 - B. SPEX 製 ミキサーミル8000型
 - C. 理研精機製 電動油圧ポンプ(文中加圧機)
- (3) 融解に使用した器具
 - A. 白金合金るつぼ (Pt 95%, Au5%) (第1図)

重量(g)	口径(mm)	高さ(mm)	容量(ml)
20	33	35	30
24	35	40	35
 - B. 成型用白金合金ざら (Pt85%, Rh10%, Au5%)¹⁾ (第2図)

重量(g)	容積(ml)
50	8
 - C. 攪拌用白金合金線 (Pt 95%, Au5%) (第4図)

径(mm)	長さ(mm)
1	≒150
 - D. 白金合金丸底大ざら (Pt95%, Au5%) (第5図)

重量(g)	口径(mm)	高さ(mm)	容量(ml)
80	92	45	200

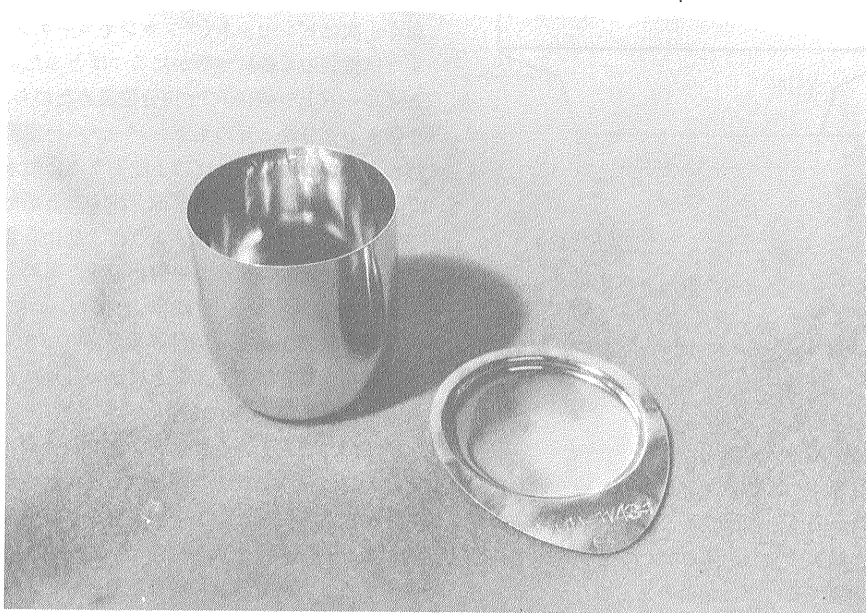
3. 白金合金器具の取扱い

金5%を含む白金(以後単に白金合金という)容器内で無水四ホウ酸リチウム(以後 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ とする)のごとき融剤で作成した融塊を冷却後に、形を損ずることなくそのまま容易に容器から取り出すことができる。

しかし無水炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) や炭酸塩融解剤 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) の融塊を白金合金るつぼからそのまま取り出すことはできない。

金を含む白金合金は、普通の白金るつぼに比べて柔らかく、傷がつきやすい。るつぼに傷がついたり変形すると、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融塊でもはがれにくくなるので取扱いは特に丁寧にする必要がある。ここで、白金合金の器具の

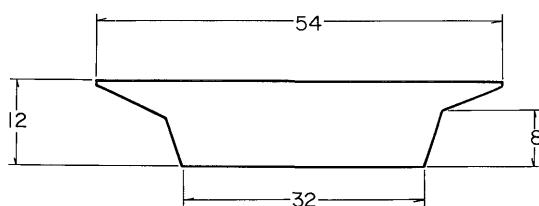
1) 詳しい仕様、図面など地質調査所へ問い合わせられたい。実用新案出願番号 48-033649



第1図 白金合金るつぼ
Pt-Au crucible with an ordinary shape (JIS-type).



第2図 成型用白金合金ざら
Crucible for moulding, exclusively used on a borax bead machine.



単位 mm

第3図 ビードマシン用の白金合金成型ぎらの形状と寸法

Shape and size of Pt-Au crucible for borax bead machine.

取扱いについて少しのべてみよう。

変形、傷は洗浄中に起こることが多い。繰り返し使用したるつぼには、わずかに融塊の破片が残っているおそれがある。また試料の酸化が足りない場合、試料中の酸化第一鉄等の影響でるつぼに紫色のあとがつくことがある。これらの場合には無水炭酸ナトリウムまたは炭酸塩融解剤で融解し、冷却後水で洗い出しておく（るつぼのなかにホースから水をやや強く吹きつければすぐに融塊は取れる）。るつぼがきっちり入る程度に大きいビーカー

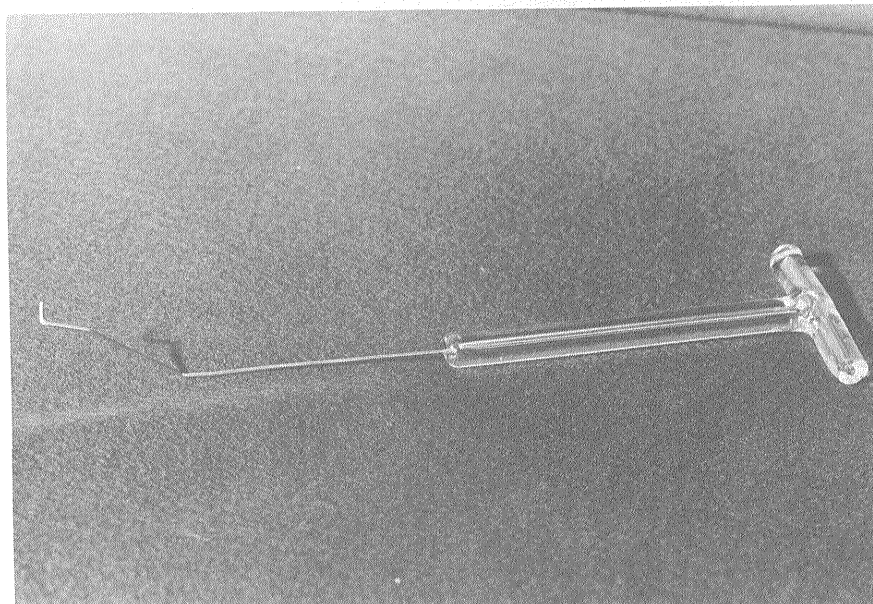
（2個の場合 300 ml, 4個の場合 500 ml の広型ビーカーが適当）に希塩酸を充分に入れあらかじめ煮沸しておく。次にピンセット（テフロンでコーティングしたもの、または竹製のもの）で静かになるつぼとふたを入れ、ホットプレート上で約100°Cで10分位温めたのち、とり出し、蒸留水で充分洗ったのちガスバーナーで空焼きする。紫色のあとがついたるつぼは上記のように無水炭酸ナトリウムなどで融解洗浄すれば取り除くことができるが、このようなことが起こらないように、ひょう量した試料を充分加熱（約 700°C）して酸化させたものを融解する。

また融塊 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で融解したもの) がついた白金合金器具を洗浄する場合に付着量が多いとき（一般に大ぎら、成型ぎらを使用したときに多い）、別法としてフッ化水素酸を用いると良い。

まず汚れた白金合金器具を、ポリエチレンビーカーに入れ、フッ化水素酸を注ぎ静置する。融塊がやや透明になってきたらピンセットで液を静かにかくはんする。融塊がはがれてきたら水で洗浄後、前記のように希塩酸で洗浄する。ただし器具に付いた紫色のはんてんはこの処理だけではきれいににならない。

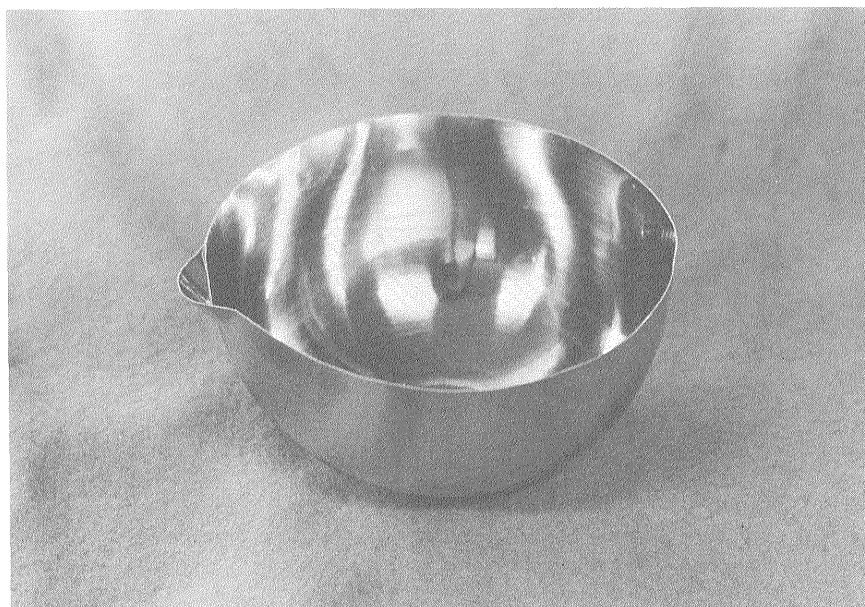
4. ガラス円板の作成

試料と融剤との関係については、最近では合志(1974)



第4図 攪拌用白金合金線

Thin Pt-Au wire for stirring flux and sample in a crucible, and also for taking off bubbles in white-heat mixture of flux and sample in a heated mould.



第5図 白金合金丸底大ざら
A large-capacity Pt-Au vessel.

の研究がある。今回は、試料の採取量、融剤の使用量は服部（1971）の“螢光X線分析法による岩石中の珪酸塩定量用のガラス円板試料調製法”にしたがって、試料0.300g、融剤として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を3.000gを使用した。

4.1 融剤 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) について

小宗化学薬品特製の無水四ホウ酸リチウムを使用した。本品は粉末が細かすぎ、そのため容積が大きいので、るつぽあいは成型ざらに入り切らず、数回に分けて加えて融解しなければならなかった。また細かすぎることは、ひょう量、添加等の操作の際に、どのように注意しても融剤がまわりに飛散することになる。静電気を生じるためかるつぽや成型ざらの内壁、または縁についた粉体はそのまま離れず、加熱すると小粒の融塊となって残り、最終的に底の方へ一つの塊にまとめることができなかった。この欠点を補うために次の2つの方法を行ってみた。

すなわち、① $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を融解し、冷却後、融塊を粉碎してガラス粉末とする方法と、② $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 粉末を加圧、圧縮して固め粒度をやや粗くする方法である。

①ガラス粉末を融剤として用いるときの長所は水分をまったく含まないということであるが、融塊を細かくする手間がかかること、試料と混ぜ合わせる際、るつぽの内壁を傷つけやすいこと、また粉末にくらべて融解する

のにやや時間がかかるなどの欠点がある。

②粉末を加圧したものは適当な粗さの粒状になるので、飛散もせず融解も早い。調製は次のように行う。

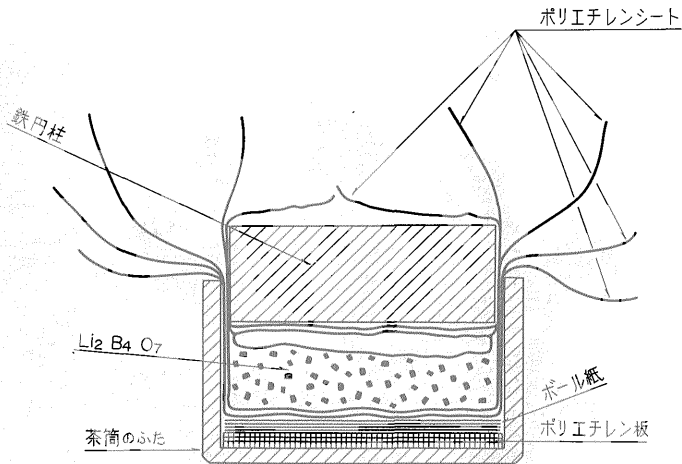
加圧機および融剤粉末を圧縮する鉄円柱（プレス端子）は、粉体ペレット作成用のものを使用する。この鉄円柱が丁度入る位の茶筒のふたを用意し、ポリエチレンびんを開いて作った円板およびボール紙の円板を茶筒の底に敷く。この上にポリエチレン袋を開いたシートを2、3枚重ねてのせ、ポリエチレンシートで包んだ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を入れ、2、3枚のポリエチレンシートで包んだ鉄円柱をのせる。この鉄円柱を下方のシートで包み込むように重ねる（第6図）。これを加圧機で 300 kg/cm^2 の圧力で加圧する（第7図）。板状に固まったものだけ（第8図）を取り出して、めのう乳ばちで軽くつぶし、広口ポリエチレンびんに保存する。

4.2 融剤量の差で起きる測定値の変化

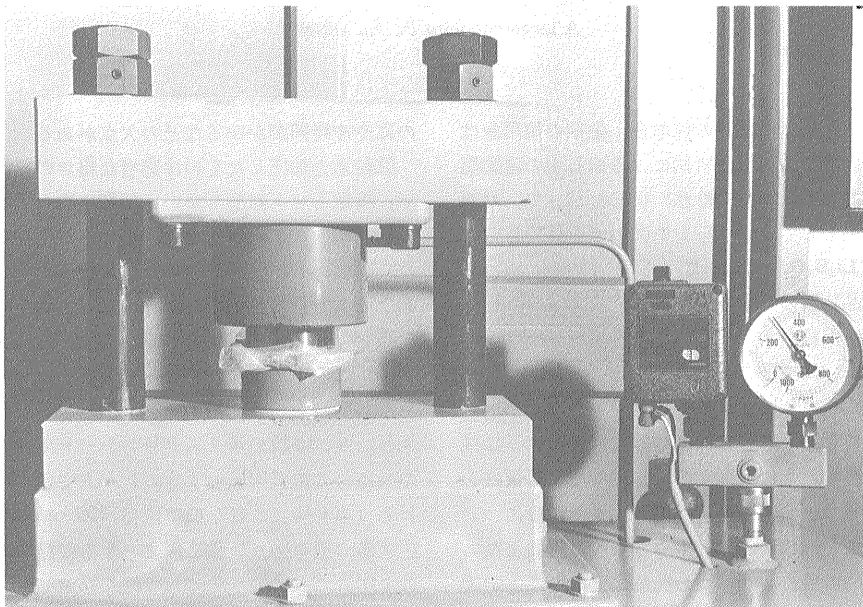
試料と融剤の混合比を変えると測定値にどの程度の影響を与えるかを調べた。

標準試料 JG-1 0.300g に $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 3.000g を加え、4.4法によって作成したガラス円板Aと、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2.700g を加えて作成したガラス円板BとについてSiのX線強度を測定した（第1表）。

第1表に示したように融剤量3gのガラス円板Aに比



第 6 図 風体の大きい微粉末状の無水ホウ酸リチウムの圧縮処理方法
 Pressing of very fine and voluminous powder, so as to prepare granular flux of anhydrous lithium tetraborate.



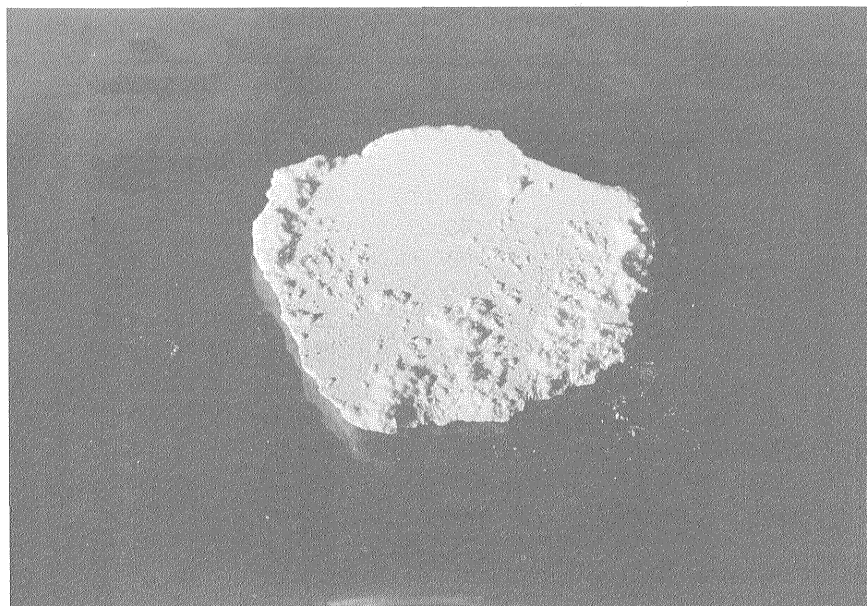
第 7 図 融剤の加圧処理の状況
 Pressing of very fine powder of flux in a pressing machine.

べ、融剤量を 10% 減じたガラス円板 B の $SiK\alpha$ の強度は、約 10% 増となった。融剤量にも充分注意が必要であることがわかった。

また、融剤の加熱による減量の時間的変化を調べてみた。白金合金のつぼ中に $Li_2B_4O_7$ 3.300 g をはかりと

り、ガスバーナーで強熱、融解し、冷却後、ひょう量する。この強熱、ひょう量を数回繰返したのち、ガスバーナーを電気炉に換え、強熱、ひょう量を繰返した (第 2 表)。

これによると、減量のおおかたは初期の加熱のときに



第8図 圧縮後板状になった融剤
Flux compressed into platy mass.

第1表 融剤量の添加による希釈率を変えたときの
SiK α の測定結果およびX線強度の計測条件
Operating conditions for measuring X-ray intensities of SiK α , TiK α , FeK α , MnK α , KK α , and PK α , and intensity change of SiK α in different dilution rate.

Element	Si	
X-ray tube target	Rh	
Voltage (kV)	45	
Current (mA)	25	
Crystal	TX-1	
Detector	Gasflow type proportional counter	
Slit	Coarse	
Atmosphere	Vacuum	
2 θ ($^{\circ}$)	144.55	
Counting time (sec.)	100 \times 3	
JB-1 (g) + Li ₂ B ₄ O ₇ (g)	cps	Ratio
A	{ 0.300 + 3.000	21192 1
	{ 0.300 + 3.000	21262 1.003
B	{ 0.300 + 2.700	23298 1.099
	{ 0.300 + 2.700	23258 1.097

起きるものであり、1000 $^{\circ}$ Cで60分間加熱した場合でも約1%の減量であった。

融剤の灼熱減量はロットによって変動したり、あるいは

は試薬の純度にも問題があるといわれるので分析精度を上げる場合には同一ロットの融剤を一時に多量求めておき、試料および標準試料を同時に作成する必要がある。

4.3 試料の融解および成型方法の検討

けい光X線の測定に用いるガラス円板は透明で、X線の照射面はなめらかな平面を有する一定の形をした円板であることが望ましい。融解容器としては白金合金大ざら、白金合金つぼ、成型用白金合金ざらがある。融解に使用した熱源は、ガスバーナー(メッセルバーナー)、電気炉、および高周波炉である。このうち高周波炉は成型用白金合金ざら専用のもので他の容器で融解する場合の熱源に使用することはできない。

白金合金大ざら(200 ml)は融塊をさらにガラス粉末として使用する場合には、内面積も広く、融解している液を薄く広げて延ばせるので便利である。しかし、熱源がガスバーナーでは十分に強熱できず、融解がやや不完全となり、加熱操作は電気炉中で行う必要があった。

白金合金つぼ(30, 35ml)を使用する場合、ガスバーナーで充分融解することができ、融解中に白金トングでつぼの縁をはさみ、回転させることによって発生する泡を取り除くことができた。また剥離性もよかった。

成型用白金合金ざら(8 ml)は底が厚くガスバーナーでの融解はできず、電気炉または高周波炉での加熱が必要であった。このさらには容量が小さいので、試料と融剤を

第2表 加熱による無水ホウ酸リチウムの重量変化
Weight loss of flux on heating.

	Time(min.) 〈total〉	Li ₂ B ₄ O ₇ *(3.300g) Ig. loss(g) + Crucible(g)
Strong heating by Meker burner	+ 4	23.4465
	+ 4 〈8〉	23.4170 -0.0295
	+ 4 〈12〉	23.4163 -0.0007
	+ 4 〈16〉	23.4161 -0.0002
	+ 4 〈20〉	23.4157 -0.0004
	+ 4 〈24〉	23.4153 -0.0004
	+ 4 〈28〉	23.4150 -0.0003
Heated in electric furnace at 1000°C	+ 4 〈32〉	23.4144 -0.0006
	+10 〈42〉	23.4142 -0.0002
	+10 〈52〉	23.4132 -0.0010
	+20 〈72〉	23.4108 -0.0024
	+20 〈92〉	23.4100 -0.0008
Total		-0.0365

* Li₂B₄O₇ (Lithium Tetraborate, anhydrous) Lot no. 147566
小宗化学薬品, 特製

あらかじめ薬包紙またはろつぽに秤取し, 混合したもの(3.300g)を2-3回に分けて加え, さらの内側からあふれ出ないように融解しなければならなかった。添加の際, さらの縁についた粉末は融解したが, さら中の主融解物と一しょにまとめることはできなかった。また薬包紙上で混合したものは, 天候により, 移し換えの際に静電気を生じ, 試料が紙上に残ることがあった。

以上のうち, 大ざら, るつぽで作成された融塊は底面が一様の平らさをもたないために, 測定用円板として使用することはできないので, もう一度成型する必要がある。成型用白金合金ざらを使うと融解, 成型を一操作で行えるが, 電気炉融解では大ざらと同様に泡取りができない。高周波炉で行えば融解中に白金合金線で融液を攪拌し, 泡をさらの内壁まで寄せて白金合金線に伝わらせて取り除くことができる。このとき白熱光で目を痛め易いのでかならず保護眼鏡を掛ける必要がある。

るつぽで作成された, 泡のない融塊を成型ざらで成型する場合, 電気炉で行っても, 高周波炉で成型しても, でき上り円板に差はみられなかった。

4.4 実際にを行ったガラス円板の作成方法

岩石粉末試料と Li₂B₄O₇ を白金合金のるつぽに直接はかりとり, 加熱・融解, 急冷して, まずガラスボタンを作る。次に, これを成型用白金合金ざらに移し, もう一度加熱・融解, 急冷をビードマシンで行って成型し, ガラス円板を作成した。

まず試料0.300gを直接るつぽにひょう量する。次にあらかじめ薬包紙に約3g(3g以下のこと)ひょう量し

てある Li₂B₄O₇ を加え, 3.300g になるまで不足分を添加する。るつぽを回しながら白金合金線の曲げた部分で充分混ぜ合わせる。とくになるつぽの底の部分の試料と融剤の混合に注意をする。ふたをして, ガスバーナーで, 初め約1分間徐熱後, 約3分間強熱し, ふたをとりるつぽの縁を白金トングで持ち回転して泡を取り除く。融解, 泡取りができたならふたをする。トングで, できるだけるつぽを水平に持上げ素焼板にのせる。るつぽの底の赤味がなくなったら, 氷上に載せたステンレス板(厚さ10mm)にのせる(第9図)。ふたにさわることができる程度に冷却したのち, るつぽごと直接水の上にのせる(解けた水の付着した氷上で急冷すると融塊は割れて, ボタン状にならない。壊れたガラス片は成型のときに泡が発生する)。氷上にはるつぽの余熱で自然にくぼみが出て安定する(第10図)。るつぽの水気を充分ふきとり, 薬包紙にふせてあける(第11図), やや融塊が離れにくいときには手首を実験台に着け, 人さし指でふたを, 親指と中指でるつぽの胴をかるく押えて, 1-2cmの高さからるつぽの底をかるくたたたく(第12図)。この方法でほとんどの場合, 融塊がボタン状で離れる。薬包紙に包み試料No.を書いておく。

次にガラス円板に成型する操作を行う。ビードマシン内に固定した成型用白金合金ざらの中にガラスボタンを入れ, スイッチを入れる。この機械は自動的に徐熱30秒, 融解2分, 冷却2分でガラス円板が作成され, 吸上げ方式で成型ざらからガラス円板を薬包紙上などに移すことができる。ガラス円板の照射面の裏に試料No.をマ



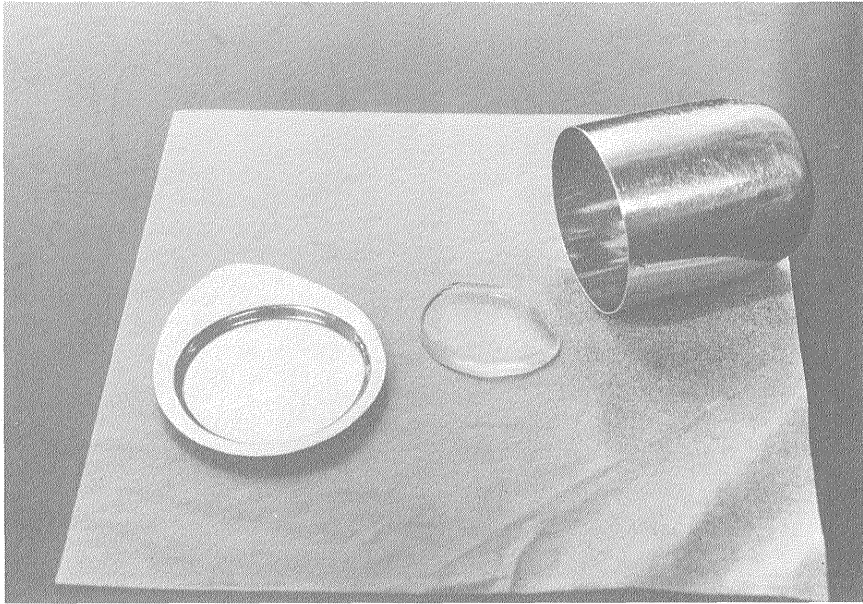
第9図 赤熱状態の白金合金るつぼを素焼板の上で赤味のとれるまで、冷却ののち、氷上のステンレス板にのせて、急冷する。

After cooling a red-heat crucible into dark-heat on an earthenware plate, the crucible is put on a steel plate suspended on icy chiller for quenching.

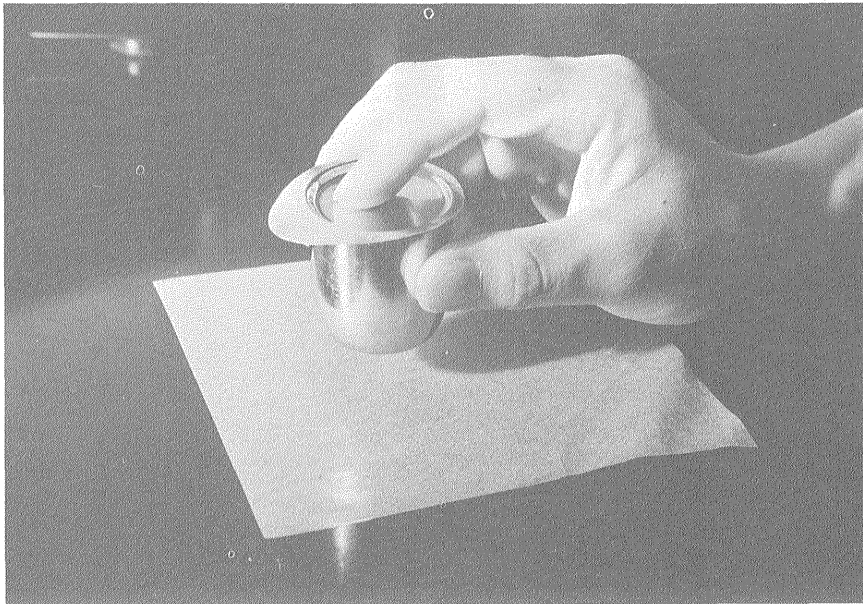


第10図 冷却後、るつぼのふたに軽く触れるほど冷えたるつぼを直接氷の上にのせた状態

In a state, cooled down enough and touchable on still hot lid, the crucible is set directly on ice.



第11図 るつぽから剝離したガラスビーズ
Crucible, lid and detached glass bead.



第12図 るつぽの底のたたき方
How to tap the bottom of crucible.

ジックインキで記入する。泡ができた場合は、もう一度融解し、融解中に白金合金線で泡を壁に引き寄せて泡取りを行う。かならず保護眼鏡を着用して行う。

このように2回にわけて融解と成型を行う今回の方法には下記のような利点がある。

①試料と融剤を直接つぼにはかりとるので、粉体のままでの移し換えによる損失がないこと。

②るつぼを使用するとガスバーナーで短時間(約4分間)に融解できること。

③るつぼ内では融液中の泡を取り除き易いこと、および急冷すると融塊が簡単に剝離できること。

④ビードマシンで成型をするのは、成型用白金合金ざらの底が厚く、融解回数が多くても変形しにくいので、条件の同じガラス円板が多数作成可能であり、また万一、るつぼで融解中に未分解部分があっても、再融解が行えるので完全に融解できること。

⑤るつぼで融解のとき泡を取り除いてあるので、ビードマシン融解での泡とり操作が不要のため長時間(2分以上)加熱しないので白熱光で目を痛めることがないこと。

5. 標準用ガラス円板に使用した標準試料

けい光X線分析には、含有量既知の岩石を標準試料として用いる。未知試料の測定には、なるべく組成の似た含有量の標準試料を用いた方が精度よく定量できるので、地質調査所のように多種多様な岩石を測定するには多くの標準試料が必要である。今回下記に示すような3種類の標準試料を作成した。

5.1.1 岩石標準試料

すでに公表され多くの分析結果の集録されている岩石標準試料、地質調査所の地球化学的標準試料および窯業協会作成のけい砂²⁾等を標準試料として用いた(第3表A・B)。

5.1.2 岩石の混合標準試料

第3表、Bからもわかるように標準試料そのものだけを標準にする場合には、成分によっては一定の範囲に集中してしまうもの、あるいは、間隔の非常にあくものなどがある。今後これらの不足分を補う標準岩石試料の作成がのぞまれるが、ここでは標準試料を一定の割合に混合して、中間的な混合標準試料として作成した。1つのシリーズはSiO₂の含有量を多く、Al₂O₃、Fe₂O₃等についても含有量がある程度の間隔をもつように作成したものである(第4表)。

もう1つのシリーズはSiO₂含有量を少なく、MgO含有量の多い、かつある程度の間隔をもつように作成したものである(第5表)。

5.1.3 岩石と試薬の合成標準試料

岩石標準試料を混合して作る標準試料は、岩石標準試料中の目的元素の最大含有量より多く含むもの、最小含有量より少なく含むものは作成できない。よって、岩石試料に試薬を添加することにより含有量を増し、逆に融剤を添加して薄めることにより含有量の少ない標準試料を作成した(第6表)。

しかし検討した結果から、融剤(Li₂B₄O₇)を添加して作成した円板は標準試料として適当でないことがわかった(第2報に詳細発表予定)。

5.2 混合方法の検討

岩石を混ぜ合わせる場合、均等に混合しうるかどうかの検討を行った。最初に粒度をそろえるため、岩石標準試料をそのまま用いないで、JG-1、JB-1をそれぞれめのう乳鉢内で充分すり直したのち、次のA、Bの混合実験を行った。

Aの方法は約10mlのプラスチック製試料混合容器(SPEX社製)に同一材質の玉を入れ、ひょう量する。1.500₀gの分銅を足し、その目方までJG-1を加える。さらに1.500₀gの分銅を足し、その目方までJB-1を加える。ふたをし、混合機で20分間振り混ぜる。混合された試料3.000₀gから0.300₀gをるつぼに直接採取し、融剤を加えガラス円板を作成した。

Bの方法はJG-1 0.150₀g、JB-1 0.150₀gをるつぼに採取し、融剤を加えガラス円板を作成した。

AおよびBの両方法によって作成したそれぞれのガラス円板についてSiK α 線強度を測定し、第7表の結果を得た。

両者を比べてみると、混合方法のちがいによる両調製方法に差はないものといえる。

今回作成した混合試料は混合する場合の総量をおよそ3gとし、1個の試料採取量が0.1g未満とならないように考慮した。

6. ガラス円板の整理方法

ガラス円板は、割れたり、吸湿したりすることが少ないので、長期間の保存使用(デシケーター中に保存する)に耐えるので、その整理方法を考える必要がある。

また、成型ざらの改ちゅう、融剤のロットが変わる度にガラス円板を新たに作成する必要があるので、個々の円板をはっきり区別できるように整理しなくてはならない。

2) 日本標準試料R-401ガラス用けい砂(高品位)
発売元(株)科学技術社

第3表 (A) 岩石標準試料の化学組成
Chemical composition of rock standard samples (S-sample).

(%)

No.	sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Total Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	±H ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃
FO-001	JG-1*	72.28	0.27	14.23	2.17	0.06 ₁	0.73	2.17	3.38	3.96	0.09 ₈	0.64	1.64	0.38
FO-002	JB-1*	52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.44	0.26	1.96	6.02	2.31
FO-003	W-1	52.64	1.07	15.00	11.09	0.17	6.62	10.96	2.15	0.64	0.14	0.69	8.72	1.40
FO-004	G-1	72.64	0.26	14.04	1.94	0.03	0.38	1.39	3.32	5.48	0.09	0.40	0.96	0.87
FO-005	G-2	69.11	0.50	15.40	2.65	0.03 ₄	0.76	1.94	4.07	4.51	0.14	0.66	1.45	1.08
FO-006	GSP-1	67.38	0.66	15.25	4.33	0.04 ₂	0.96	2.02	2.80	5.53	0.28	0.69	2.31	1.77
FO-007	AGV-1	59.00	1.04	17.25	6.76	0.09 ₇	1.53	4.90	4.26	2.89	0.49	0.97	2.05	4.51
FO-008	BCR-1	54.50	2.20	13.61	13.40	0.18	3.46	6.92	3.27	1.70	0.36	1.57	8.80	3.68
FO-009	DTS-1	40.50	0.01 ₃	0.24	8.64	0.11	49.80	0.15	0.00 ₇	0.00 ₁₂	0.00 ₂	0.52	7.23	1.21
FO-010	PCC-1	41.90	0.01 ₅	0.74	8.35	0.12	43.18	0.51	0.00 ₆	0.00 ₄	0.00 ₂	5.20	5.24	2.85
FO-013	R-401**	99.4	0.02 ₁	0.45	0.01 ₂	—	—	—	0.01	0.00 ₅	—	Ig. loss 0.11	—	—
FO-023	GA-4***	2.44	—	0.86	3.26	—	92.0	1.08	—	—	—	—	—	—

Chemical data are average values by FLANAGAN (1972)

* " " by ANDO et al. (1974)

** R-401: 日本標準試料ガラス用けい砂 (高品位)

*** GA-4: 学振124委員会共同実験試料

第3表 (B) 岩石標準試料の化学組成 (含有率の順に並べたもの)
 Chemical composition of rock standard samples (S-sample).
 Rearranged in decreasing order of constituent elements.

FO-No. Sample Na ₂ O%	FO-No. Sample MgO%	FO-No. Sample Al ₂ O ₃ %	FO-No. Sample SiO ₂ %	FO-No. Sample P ₂ O ₅ %
007 AGV-1 4.26	009 DTS-1 49.80	007 AGV-1 17.25	004 G-1 72.64	007 AGV-1 0.49
005 G-2 4.07	010 PCC-1 43.18	005 G-2 15.40	001 JG-1* 72.28	008 BCR-1 0.36
001 JG-1* 3.38	002 JB-1* 7.74	006 GSP-1 15.25	005 G-2 69.11	006 GSP-1 0.28
004 G-1 3.32	003 W-1 6.62	003 W-1 15.00	006 GSP-1 67.38	002 JB-1* 0.26
008 BCR-1 3.27	008 BCR-1 3.46	002 JB-1* 14.53	007 AGV-1 59.00	003 W-1 0.14
006 GSP-1 2.80	007 AGV-1 1.53	001 JG-1* 14.23	008 BCR-1 54.50	005 G-2 0.14
002 JB-1* 2.80	006 GSP-1 0.96	004 G-1 14.04	003 W-1 52.64	001 JG-1* 0.09 ₈
003 W-1 2.15	005 G-2 0.76	008 BCR-1 13.61	002 JB-1* 52.18	004 G-1 0.09
009 DTS-1 0.00 ₇	001 JG-1* 0.73	010 PCC-1 0.74	010 PCC-1 41.90	009 DTS-1 0.00 ₂
010 PCC-1 0.00 ₆	004 G-1 0.38	009 DTS-1 0.24	009 DTS-1 40.50	010 PCC-1 0.00 ₂
FO-No. Sample K ₂ O%	FO-No. Sample CaO%	FO-No. Sample TiO ₂ %	FO-No. Sample MnO%	FO-No. Sample Fe ₂ O ₃ %
006 GSP-1 5.53	003 W-1 10.96	008 BCR-1 2.20	008 BCR-1 0.18	008 BCR-1 13.40
004 G-1 5.48	002 JB-1* 9.24	002 JB-1* 1.34	003 W-1 0.17	003 W-1 11.09
005 G-2 4.51	008 BCR-1 6.92	003 W-1 1.07	002 JB-1* 0.15	002 JB-1* 8.96
001 JG-1* 3.96	007 AGV-1 4.90	007 AGV-1 1.04	010 PCC-1 0.12**	009 DTS-1 8.64
007 AGV-1 2.89	001 JG-1* 2.17	006 GSP-1 0.66	009 DTS-1 0.11**	010 PCC-1 8.35
008 BCR-1 1.70	006 GSP-1 2.02	005 G-2 0.50	007 AGV-1 0.09 ₇	007 AGV-1 6.76
002 JB-1* 1.44	005 G-2 1.94	001 JG-1* 0.27	001 JG-1* 0.06 ₁	006 GSP-1 4.33
003 W-1 0.64	004 G-1 1.39	004 G-1 0.26	006 GSP-1 0.04 ₂	005 G-2 2.65
010 PCC-1 0.00 ₄	010 PCC-1 0.51	010 PCC-1 0.01 ₅	005 G-2 0.03 ₄	001 JG-1* 2.17
009 DTS-1 0.00 ₂	009 DTS-1 0.15	009 DTS-1 0.01 ₃	004 G-1 0.03	004 G-1 1.94

Chemical data are average values by FLANAGAN (1972)
 * " " " by ANDO et al. (1974)
 ** Cr₂O₃ を含むため MnO の標準試料としては適当でない。

第4表 混合標準試料の化学組成 (SiO₂ 含有率の高い試料)
 Chemical composition of mixed standard samples (M-sample)
 Part I. M-sample with a higher content of SiO₂.

No.	R-401 JB-1	JG-1	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
FO-013	1.0		99.4	0.02 ₁	0.45	0.01 ₂	—	—	—	0.01	0.00 ₅	—
FO-160	0.8 + 0.2		89.96	0.28	3.27	1.80	0.03	1.55	1.85	0.57	0.29	0.05
FO-161	0.6 + 0.4		80.51	0.55	6.08	3.59	0.06	3.10	3.70	1.13	0.58	0.10
FO-162	0.4 + 0.6		71.07	0.81	8.90	5.38	0.09	4.64	5.54	1.68	0.87	0.16
FO-163	0.2 + 0.8		61.62	1.08	11.71	7.17	0.12	6.19	7.39	2.24	1.15	0.21
FO-002	1.0		52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.44	0.26
FO-164	0.7 +	0.3	91.26	0.10	4.58	0.66	0.02	0.22	0.65	1.02	1.19	0.03
FO-165	0.3 +	0.7	80.42	0.19	10.10	1.52	0.04	0.51	1.52	2.37	2.77	0.07
FO-001		1.0	72.28	0.27	14.23	2.17	0.06 ₁	0.73	2.17	3.38	3.96	0.09 ₈
FO-166		0.5 + 0.5	62.23	0.81	14.38	5.57	0.11	4.24	5.71	3.09	2.70	0.18

第5表 混合標準試料の化学組成 (MgO の含有率が高い試料および SiO₂ 含有率が低い試料)
 Chemical composition of mixed standard samples (M-sample).
 Part II. M-sample with a higher content of MgO and a lower content of SiO₂.

No.	sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	
for MgO	FO-121 DTS-1 + JB-1	(0.5 + 0.5)	46.34	0.68	7.38	8.80	0.13*	28.77	4.70	1.40	0.72	0.13
	FO-122 DTS-1 + R401	(0.5 + 0.5)	69.95	0.02	0.34	4.33	0.06*	24.90	0.08	0.01	0.00	0.00
	FO-123 DTS-1 + JB-1	(0.2 + 0.8)	49.84	1.07	11.67	8.89	0.14*	16.15	7.42	2.24	1.15	0.21
	FO-124 PCC-1 + JB-1	(0.2 + 0.8)	50.12	1.08	11.77	8.84	0.14*	14.83	7.49	2.24	1.15	0.21
	FO-125 DTS-1 + BCR-1	(0.2 + 0.8)	51.70	1.76	10.94	12.45	0.17*	12.73	5.57	2.62	1.36	0.29
	FO-126 DTS-1 + R-401	(0.2 + 0.8)	87.62	0.02	0.41	1.74	0.02*	9.98	0.03	0.01	0.00	0.00
	FO-127 PCC-1 + R-401	(0.2 + 0.8)	87.90	0.02	0.51	1.68	0.02*	8.66	0.10	0.01	0.00	0.00
	FO-128 BCR-1 + W-1	(0.5 + 0.5)	53.57	1.64	14.30	12.24	0.18	5.04	8.94	2.71	1.17	0.25
for SiO ₂	FO-167 JB-1 + GA-4	(0.8 + 0.2)	42.23	1.07	11.80	7.82	0.12	24.59	7.61	2.24	1.15	0.21
	FO-168 JB-1 + GA-4	(0.6 + 0.4)	32.28	0.80	9.06	6.68	0.09	41.44	5.98	1.68	0.86	0.16
	FO-169 JB-1 + GA-4	(0.4 + 0.6)	22.34	0.54	6.33	5.54	0.06	58.30	4.34	1.12	0.58	0.10
	FO-170 JB-1 + GA-4	(0.2 + 0.8)	12.39	0.27	3.59	4.40	0.03	75.15	2.71	0.56	0.29	0.05

* Cr₂O₃ を含むため MnO の標準試料として適当でない。

第6表 合成標準試料の化学組成
Chemical composition of composite samples (C-sample).

(%)

No.	Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
for SiO ₂	FO-002 JB-1 + Li ₂ B ₄ O ₇ (1.0 + 0)	52.18	1.34	14.53	8.96	0.15	7.74	9.24	2.80	1.44	0.26
	FO-361 JB-1 + Li ₂ B ₄ O ₇ (0.8 + 0.2)	41.74	1.07	11.62	7.17	0.12	6.19	7.39	2.24	1.15	0.21
	FO-362 JB-1 + Li ₂ B ₄ O ₇ (0.6 + 0.4)	31.31	0.80	8.72	5.38	0.09	4.64	5.54	1.68	0.86	0.16
	FO-363 JB-1 + Li ₂ B ₄ O ₇ (0.4 + 0.6)	20.87	0.54	5.81	3.58	0.06	3.10	3.70	1.12	0.58	0.10
	FO-364 JB-1 + Li ₂ B ₄ O ₇ (0.2 + 0.8)	10.44	0.27	2.91	1.79	0.03	1.55	1.85	0.56	0.29	0.05
	FO-000 JB-1 + Li ₂ B ₄ O ₇ (0 + 1.0)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
for TiO ₂	FO-440 JB-1 + TiO ₂ * (0.96 + 0.04)	50.09	5.29	13.95	8.68	0.14	7.43	8.87	2.69	1.38	0.25
	FO-441 JB-1 + FO-440(0.25 + 0.75)	50.61	4.30	14.10	8.69	0.14	7.51	8.96	2.72	1.40	0.25
	FO-442 JB-1 + FO-440(0.5 + 0.5)	51.14	3.32	14.24	8.78	0.14	7.58	9.06	2.74	1.41	0.26
for CaO	FO-420 JB-1 + CaO** (0.9 + 0.1)	46.96	1.21	13.08	8.06	0.14	6.97	18.32	2.52	1.30	0.23
	FO-421 JB-1 + FO-420(0.5 + 0.5)	49.57	1.27	13.80	8.51	0.14	7.35	13.78	2.66	1.37	0.25
	FO-422 BCR-1 + FO-420(0.5 + 0.5)	50.73	1.70	13.34	10.73	0.16	5.21	12.62	2.90	1.50	0.30
for Fe ₂ O ₃	FO-480 BCR-1 + Fe ₂ O ₃ *** (0.9375 + 0.0625)	51.09	2.06	12.76	18.81	0.17	3.24	6.49	3.07	1.59	0.34

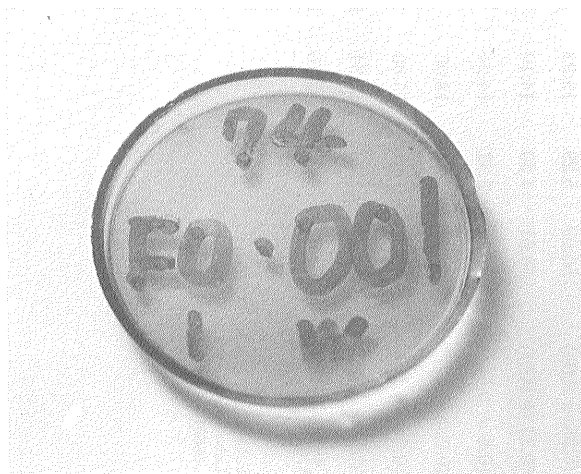
* TiO₂: Johnson Matthey Specpure Labo No. S52208A

** CaO: Johnson Matthey Specpure Labo No. S2800 CaCO₃ × 0.5603

*** Fe₂O₃: Industries Inc. Spex Lot No. 06681

第 7 表 2 つの試料の採取・混合方法の相違による調製ガラス円板の比較 (SiK α)
Comparison of SiK α intensities measured on the two glass discs made of the same M-sample, but mixed in different ways.

	Intensity		Ratio
	100 sec.	300 sec.	
A	1804682	5418365	1
	1808345		
	1805338		
A'	1808672	5425525	1.001
	1807750		
	1809103		
B	1799616	5414452	0.999
	1806625		
	1808211		
B'	1809129	5427713	1.002
	1806955		
	1811629		



第13図 ガラス円板の整理番号の一例
An example of coding and numbering of a glass disc sample.

筆者らは服部 (1969, 1971) の測定試料の整理方法に準じて次の方法で整理した。

ガラス円板の表面 (照射面でない方) に直接マジックインキで、符号と No. を入れる (第13図)、同時にガラス円板作成原簿を作成して、No., 試料品名, 産地, 作成年月日, その他作成中に気付いたことなどなるべく詳しく記入する。第13図に示したガラス円板の、上部74は1974年の74であり、中部のFは FUSE の意味を示し、0 は筆者らの頭文字である。001は試料の種類をあらわす番号

で、筆者らの場合は JG-1 を示し、1974, 1975いずれも001は JG-1 である。下部の I は個体 No. で、各年ごとに作成順につける。Wは検量線用標準試料, Rは対比用標準試料, Sは測定試料とする。

なお試料品名 No. については、次のように区分している。

001-099までは岩石の標準試料用。

100-299までは岩石と岩石の混合試料用。

300-499までは岩石と試薬の合成試料用。

500以上を測定試料用としている。

7. おわりに

けい酸塩岩石のガラス円板作成について、第一段階として、るつぽを使用して融塊を作成する、第二段階として融塊を成型ざらで再融解してガラス円板を作成する、2段階の方法を研究検討した結果、次の利点があることがわかった。

1. 移し替えによる試料の損失がないこと。
2. 泡取りが簡単で、白熱光で目を痛めないこと。
3. 同一状態のガラス円板を多数作成できるので、標準試料ガラス円板を長期に渡って使用できること。
4. 高温による再融解を行うので、ガラス円板中に、未分解部分が残らないこと。

ここでは地質調査所において購入した機器および器具の性能をじゅうぶん生かして使用したが、ビードマシンのない所ではもちろん服部 (1971) 考案の金・白金合金るつぽを使用して、電気炉, ガスバーナー等で、融解, 成型を行ってもよい。

近年ガラス円板作成用の機器の進歩はめざましく、数個の平ざら (成型用白金合金ざらに似たざら) を電気炉内で回転しながら融解し、その際臭化ナトリウム等を添加して、表面がフラットなガラス円板を作成できるもの (安部, 1974) もあり、今後ますますけい光X線分析へのガラス円板使用は増すものと思われる。

標準試料のうち、岩石の混合標準試料, 岩石と試薬の合成標準試料は、既存の岩石標準試料の組成範囲に適当な間隔をもつように作成されているので、これら3種の標準試料で未知試料を内そう法で測定した結果は良好であった。これらの検討結果は第2報に詳しく述べる予定である。

文 献

- 安部忠広 (1974) 鉄鋼業におけるけい光X線分析法の応用. 日本金属学会会報, vol. 13, p. 429-431.

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T., and TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSI geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochemica Journal*, vol. 8, p. 175-192.
- FLANAGAN, F. J. (1973) U.S. Geological Survey 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 1973, vol. 37, p. 1189-1200.
- 合志陽一 (1974) 熔融法. 窯業協会, 蛍光分析技術講習会, p. 71-73.
- 服部 仁 (1971) 蛍光X線分析法による岩石中の硅酸塩定量用のガラス円板試料調製法. 地調月報, vol. 22, p. 103-116.
- (1973) 融解による各種の試料調製法. 分析機器, vol. 11, p. 37-46.
- ・柴田 賢 (1969) 蛍光X線分析法による岩石中の Rb および Sr の定量. 地調月報, vol. 20, p. 51-76.
- 宗宮重行・山岸良司・服部 仁 (1972) 学振法 “マグネシアクリンカーのけい光X線分析方法” の共同実験 (講演要旨). けい光X線分析のパネル討論会—粉体試料の調製法— (日本分析化学会・X線分析研究懇談会主催, 1972・11・28), p. 17-19.
- ・————・———— (1972) マグネシアクリンカーのけい光X線分析方法. 学術月報, vol. 25, p. 423-448.

(受付: 1975年11月25日; 受理: 1975年12月22日)