

岩石及び鉱物の主成分のけい光X線分析法

—第3報 ガラス円板試料作成時のナトリウム及びカリウムの蒸発について—

大森 江 い*

OHMORI, E. (1980) X-ray fluorescence analysis of major elements in rocks and minerals. Part 3. Volatilization of sodium and potassium from glass bead samples on heating with regard to temperature of heating and its duration of time. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 31(9), p. 437-446.

Abstract: For quantitative analysis of major elements of silicate rocks and minerals, X-ray fluorescence (XRF) analysis has widely been employed, and fusion technique of sample preparation became familiar using anhydrous lithium tetraborate as a flux reagent. In this paper, probable volatilization of alkali elements, sodium and potassium, during heating to make fused samples (glass bead) for the XRF analysis is reported.

For daily analysis, the following procedure of sample preparation is used (OHMORI and OHMORI, 1976).

- 1) Take accurately 0.300 g of powdered sample and 3.000 g of anhydrous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in a Pt-Au crucible (35 ml, 30 g, Au 5%).
- 2) Stir both powders in the crucible with a Pt-Au wire (1 mm ϕ , Au 5%).
- 3) After gradual pre-heating, heat strongly the crucible on a Meker burner for about 7 minutes. During heating, rotate and tilt the crucible or stir with the Pt-Au wire so as to get good fusion and remove bubbles.
- 4) Place the crucible on a steel plate suspended in icy water, then transfer the crucible directly on ice.
- 5) Take out glass bead from the crucible and transfer the bead to the Pt-Rh-Au mould (Pt 85%, Rh 10%, Au 5%) set on a R.F. coil heater (Philips PW 1234 borax bead machine).
- 6) Reheat for 2.5 minutes and quench for making a glass disc sample.

Temperature of heating by a Meker burner and Philips borax bead machine was measured by a thermocouple which was set directly into fusing materials, and was about 1000°C and 1150-1160°C (Fig. 2), respectively. Conditions of experiment to check probable volatilization was set to temperature range around 1150°C with sufficient length of time. Electric furnace was used to make glass bead for controlling accurate heating temperature and duration of time. The sample used for this experiment was a powdered soda feldspar containing about Na_2O 5.9% and K_2O 4.7%.

All of glass bead samples (not shaped as a glass disc sample) were dissolved in an acid solution, and sodium and potassium contents in individual solution were determined by atomic absorption method (Fig. 4). For every temperature run, non-fused samples—a mixture of sample and flux—were dissolved as a standard reference sample, and sodium and potassium contents were determined likewise in the case of glass bead.

Results of the experiment are summarized in Tables 1 and 2, and Figures 6 and 7. It became apparent that volatilization of sodium and potassium may not be significant under the heating condition of up to 1200°C within 60 minutes. Therefore, repeated fusion of one sample with flux can be allowed within the above condition for daily analysis of Silicate rocks.

要 旨

けい光X線分析法によって、けい酸塩岩石及び鉱物の

主成分元素を分析する場合、試料に融剤として四ほう酸リチウムを加え、加熱融解してガラス円板を作成する。

融解する際に、加熱温度が高いとナトリウム及びカリウムが蒸発するおそれがあるので、同一試料を用いて温

* 技 術 部

度及び加熱時間を変えて蒸発の実験を行った。

初めに当所で行っているガラス円板作成中の加熱温度を測定した。試料の種類によっては、常法では試料が十分に融解し難いので、温度を高めての融解操作並びに加熱時間の延長を行うことがある。この点を考慮して、加熱温度、加熱時間を変えてガラスビードを作成し、これを酸に溶解した後ナトリウム量とカリウム量を原子吸光法によって測定し、また同時に試料をガラスビードにしないで直接酸分解したものについてもナトリウム量とカリウム量を測定した。

試料を直接酸分解した溶液中のナトリウム量及びカリウム量を標準値として、ガラスビードから得た溶液中のナトリウム及びカリウム量を比較し、加熱温度及び加熱時間の変化によるガラスビード中のナトリウム及びカリウム量の蒸発の検討を行った。

実験結果から、試料を四ほう酸リチウムで融解して、ガラス円板を作成する場合に、加熱温度と時間をそれぞれ1200℃、60分間の条件の範囲ならば、蒸発のおそれのないことがわかった。

1. はじめに

けい光X線分析法によってけい酸塩岩石及び鉱物の主成分元素を分析する場合、通常、試料に融剤を加え、加熱融解してガラス円板を作成して、測定用試料としている。

融剤には無水四ほう酸リチウムを用いるが、この融剤の融点が約915℃とかなりの高温であり、試料を融解して均質なガラスにするために加熱温度をあげなくてはならない。温度をあげることによって生ずる問題は、試料中に含まれる一部の元素が蒸発するおそれのあることである。

特に、岩石主成分のうち、重要なナトリウム及びカリウムについて加熱温度、加熱時間を変えて蒸発の有無を検討した。

また、本研究は、過去に作成し、長期間保存したものでくもりを生じたガラス円板を再融解成型した場合、ナトリウム及びカリウムの定量に用いることが可能か否かを調べるための予備実験でもある。

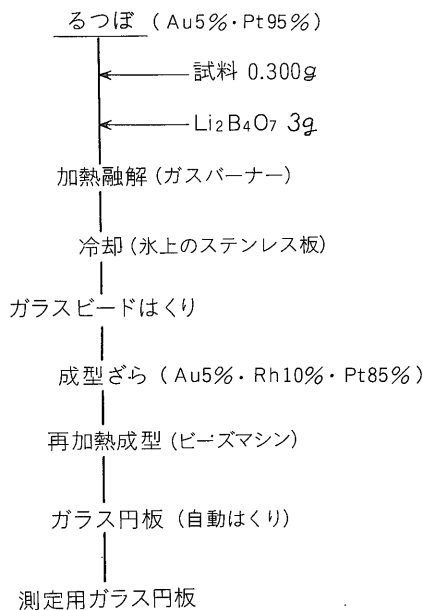
本研究を行うに当たり、地球化学課安藤直行技官、地質部服部仁技官の懇切な御指導に厚く感謝する。また、物理探査部金谷弘技官、地殻熱部西沢修技官には機器の調整等に御協力を頂いたことを感謝する。

2. 条件設定のための予備実験

2.1 通常のガラス円板の作成方法

当地質調査所で行っているガラス円板の作成方法は次のとおりである(第1図)。

ガラス円板の作成方法



第1図 ガラス円板試料の作成方法

Simplified explanation for preparation of glass disc sample.

粉末試料 0.300 g と融剤の四ほう酸リチウム(以下 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と表わす) 3.000 g を白金合金のつぼにはかり取り、よく混合した後、ふたをしてガスバーナーで加熱する。初めは低温、次第に温度を上げ、溶解したならばふたを取り除き、るつぼを回転させて、試料を完全に融解し、融液中に生じた泡を取り除いた後、放冷する。融解に要する時間は約7分間である。放冷し、るつぼの赤味が消えたならば、水で冷却したステンレス板上で急冷する。

次にビードマシン(フィリップス製PW1234型)を用いて再融解し、一定の型のガラス円板に成型する。ビードマシンでは、成型ざらにガラスビードを入れ、スイッチを入れると、自動操作で徐熱1分間後、2分30秒間の加熱融解(高周波炉使用、電流0.50-0.52 mAの設定、温度表示はない)、冷却40秒、高電圧放電1分間後、吸引方式により成型ざらからガラス円板を取り出す(大森貞子・大森江い、1976)。

2.2 融解時間の設定

通常のガラス円板は、るつぼ内で行う融解が約7分

間、ビードマシンで行う融解成型が2分30秒間、計約9分30秒の加熱時間を要して作成される。

まれにビードマシンでの融解中に泡を生じることがある。泡のあるまま冷却したガラス円板は、測定値に誤差を生じるので、白金合金線を用いて泡を成型ぎらの端に寄せて取り除く操作を必要とする。この泡は融解の終りに近くに生じることが多いので1回目の融解操作中に取り除ききれないことがあるため、ビードマシンで再び加熱融解を行う必要がある。更にもう一度の融解を行った場合、すなわちビードマシンで計3回の融解成型を行うとして、1個のガラス円板試料作成に1回最大加熱時間を15分間とみなした。また長期間保存したもので、くもりを生じたガラス円板を再生する場合、同様に15分間を要するとして、合計30分間を融解時間として設定した。更にガラス円板の再生を3回行うとして、最大60分間の融解時間を設定した。

2.3 加熱温度の設定

ガスバーナーで白金合金るつぼ内の試料を融解するときの温度を確認するため、るつぼ内に直接熱電対を差し込んで温度を測定した。

るつぼ内の融液の温度は、約1000℃であった。

ビードマシンによる融解中の温度測定は次のように行った。ビードマシンに設置された成型ぎらにガラスビードを移し入れ、ガラスビード上に熱電対をのせ固定した。先ず自動操作によって徐熱ののち、融解操作のため2分30秒間加熱されると自動的にスイッチが切れる。冷却しない内に直ちに再びスイッチを入れ、2分30秒間再加熱し、その後、更にもう一度再加熱する。第2図は計

3回の加熱を引続いて繰り返したときの温度変化を示したものである。

1回目の加熱及び連続2回の加熱のときの最高温度は1130-1170℃であった。

本実験の加熱温度はこの予備実験で得た上記の最高温度の範囲を前後にひろげて1000, 1100, 1200, 1250, 1300℃の5段階とした。

3. 実験方法

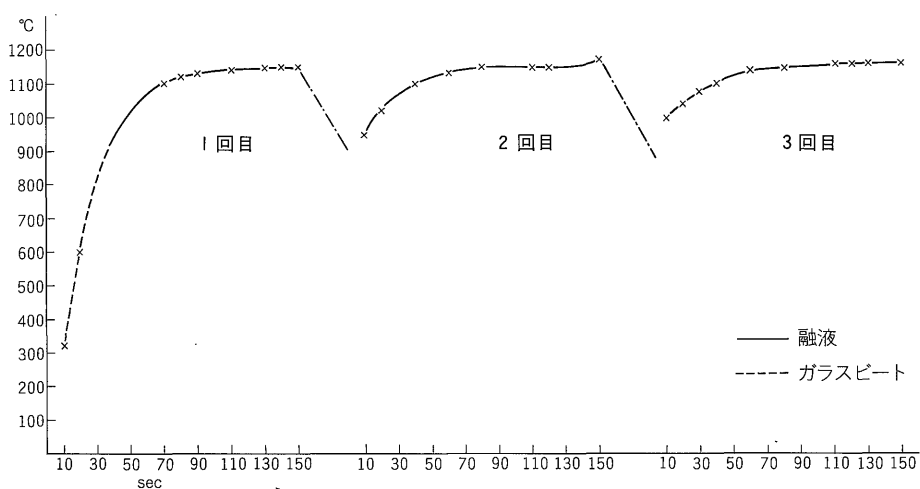
3.1 概要

本実験では試料の融解に一貫して、白金合金るつぼを用いた。

これはガラス円板を作成する成型ぎら（容量8ml）では容量が小さく粉末試料と融剤が一度に入り切らないこと、るつぼから成型ぎらにガラスビードを移す時にごく少量のガラスビードの破片が失われるかも知れず、そのことが実験誤差の原因になるためである。この危険を避けるためガラス円板の作成は行わずに、ガラスビードの状態で行った。

また、融解に高速昇温電気炉を用いたのは、ビードマシンには温度表示がなく、温度制御が十分でないのに対して電気炉には温度表示もあり、厳密な温度制御ができ、更に25分間で室温から1300℃に昇温が可能なことである。

ガラスビードの作成には、加熱温度1000, 1100, 1200, 1250及び1300℃のそれぞれに融解時間30分と60分の2種類を組合せ、計10種類のガラスビード作成条件を設定した。



第2図 ビードマシンにおける加熱中のガラス融液の温度変化

Diagram showing change of temperature of fused materials during heating by Philips borax bead machine.

ガラスビードは一度に全部作成しないで、加熱温度区分ごとに分け、30分及び60分間融解の2つの条件において、それぞれガラスビードを各2個づつ計4個を作成する。つまり5段階の温度ごとにそれぞれ一連の作業を行った。ガラスビードは塩酸に溶かしてガラスビード試料溶液とした。

それぞれ一連の作業の再現性をチェックするためと、各加熱温度ごとにガラスビード作成中の蒸発の有無を調べるための比較用標準として、試料を融剤で融解せずに直接酸分解する作業を並行させ、酸分解試料溶液を同時に2個作成した。

別に原子吸光法による検量線作成用標準溶液として、ナトリウム、カリウムの一定量を含む標準溶液系列を調製した。

標準溶液、ガラスビード試料溶液及び酸分解試料溶液の3種類について原子吸光法によってナトリウム、カリウムの吸光度を測定し、計算によって酸分解試料溶液、ガラスビード試料溶液中の酸化ナトリウムと酸化カリウムの含有率を求めた。

3.2 装置と器具

3.2.1 加熱、融解に使用した機器及び器具

A 高速昇温炉(本山商会製作, Su-2025G) 1350°Cまで昇温可能

B 白金合金るつぼ(Au 5%, Pt 95%)
重量(g) 口径(mm) 高さ(mm) 容量(ml)
30(ふた共) 35 40 35

C アルミナるつぼ
口径(mm) 高さ(mm) 容量(ml)
70 55 100

3.2.2 測定に使用した機器

A 原子吸光分析装置(島津製 AA-650)
デジタル, プリンター付

3.3 使用した試料

実験には酸化ナトリウム約5.9%, 酸化カリウム約4.7%を含むソーダ長石を使用した。

3.4 実験の手順

さきに、一連の方法の概略を述べたが、一例として加熱温度1000°Cの場合に行った方法を、詳しく述べる。

3.4.1 試料溶液及び標準溶液の調製法

1) 試料及び融剤の採取

白金合金るつぼ4個に、試料粉末 0.300 g と融剤の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (750°Cで2時間加熱したもの) 3.000 g を直接はかり取る。

同時に、比較するための酸分解用に試料 0.300 g を白金ざら(容量75 ml) 2個にはかり取っておく。同様に

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 3.000 g をピーカー(容量300 ml)に2個はかり取っておく。

2) ガラスビード試料溶液の作成

電気炉内の熱電対の左右に空のアルミナるつぼ2個を置き、1000°Cに昇温させる。

試料及び融剤入りの白金合金るつぼ2個をガスバーナー上で7分間加熱融解する。通常通り、泡取り操作も行う。融解の終わった白金合金るつぼを直ちに、炉内から取り出したアルミナるつぼにそのまま入れ、ふたをして炉内の元の場所に置き、1000°Cで30分間加熱する。30分後、アルミナるつぼごと取り出し、電熱器上に置き、白金合金るつぼのみを素焼板上に移し、放冷する。

空のアルミナるつぼを再び電気炉内に入れ、残りの2個の白金合金るつぼを前の試料と同様にガスバーナーで7分間融解後、直ちにアルミナるつぼに移し、1000°Cで60分間加熱後、炉内から取り出し、同様に素焼板上で放冷する。

白金合金るつぼから、ガラスビードをピーカーに移し入れ、蒸留水(以下単に水と言う)約300 ml, 塩酸(conc. 以下同様) 10.0 ml(小数点以下1けたまで示してあるときは、ホールピペット又はメスピペットを使用したことを示す)を加え、水浴上で加熱溶解する。白金合金るつぼ内にも水と塩酸5.0 mlを加え、加熱溶解してピーカー内の液に合併する。ガラスビードは、溶解しにくいので、ガラス棒でときどきかき混ぜて溶解を早める。

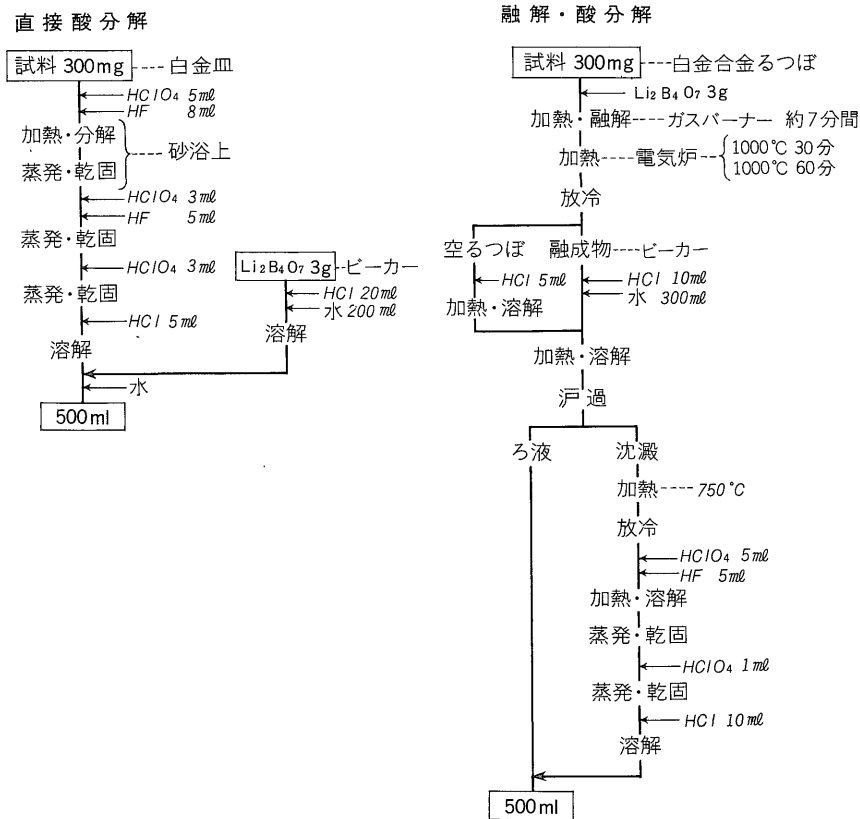
不溶解物のけい酸を沬紙(5種B)を用いて沬過し、温水で洗浄する。沬紙ごと白金ざら(容量75 ml)に入れ、灰化後、750°Cで加熱する。放冷後、水で湿し、過塩素酸5 ml とふっ化水素酸5 mlを加え、砂浴上で加熱溶解後、蒸発乾固してけい酸を取り除く。更に過塩素酸1 mlを加え、再び蒸発乾固する。残さ(ほとんど残さはない)を水で湿した後、塩酸10.0 mlを加え溶解して、沬液と合併する。室温に冷却後、メスフラスコ(容量500 ml)に洗い移し、水で定容とし、ガラスビード試料溶液とする。整理の都合上、試料溶液に以下の番号を付けることにした。すなわち、30分間加熱したものは、No. 3, No. 4, 60分間加熱したものは、No. 5, No. 6である。

3) 酸分解試料溶液の作成

ガラスビードをピーカーに移し、水と塩酸を加え、水浴上にのせた時点で、直接酸分解試料溶液の作成を並行させる。

試験溶液中には、ガラスビードから溶解した $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が多量に含まれているので、試験溶液に含まれている量と同じ量の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加する必要がある。すなわち、2個のピーカーにはかりとってあった $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に水約

分解方法



第3図 試料溶液の作成方法

Schematic diagram showing dissolving processes of glass bead sample and non-fused sample for atomic absorption analysis of sodium and potassium.

200 ml を静かに加え、塩酸20.0 ml を加え、水浴上で加熱溶解し、室温に冷却する。

比較するための酸分解用として白金ざらにはかり取ってあった試料を少量の水で湿し、過塩素酸 5 ml 及びふっ化水素酸 8 ml を加え、白金線をよくかき混ぜた後、加熱分解し、蒸発乾固する。放冷後、白金ざらの内壁を水洗し、再び過塩素酸 3 ml とふっ化水素酸 5 ml を加え、蒸発乾固する。放冷後、過塩素酸 3 ml を加え、蒸発乾固する。放冷後、塩酸 5.0 ml を加え、残さを溶解し、メスフラスコに洗い移し、さきに溶解した $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液も合併して水で定容とし、酸分解試料溶液とする。本試料溶液の番号を No. 1, No. 2 とする (第3図, 第4図参照)。

4) 標準溶液系列の作成

ナトリウム, カリウムを Na_2O , K_2O として各1.0 mg を 1 ml 中に含む原液をメスフラスコ (容量1000 ml) に

10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 ml ずつ分取する。

ガラスビード試料溶液, 酸分解試料溶液と組成を同じ様にするため、別に $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 6 g を 5 個のピーカー (容量500 ml) に取り、水で湿し、塩酸50.0 ml を加え、水で約300 ml とし、水浴上で加熱溶解する。放冷後、ナトリウム, カリウムの原液を分取したそれぞれのメスフラスコに移し入れ、水で定容とする。この標準溶液は、ナトリウム, カリウムを Na_2O , K_2O としてそれぞれ 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm を含むことになる。

3.4.2 原子吸光法による測定

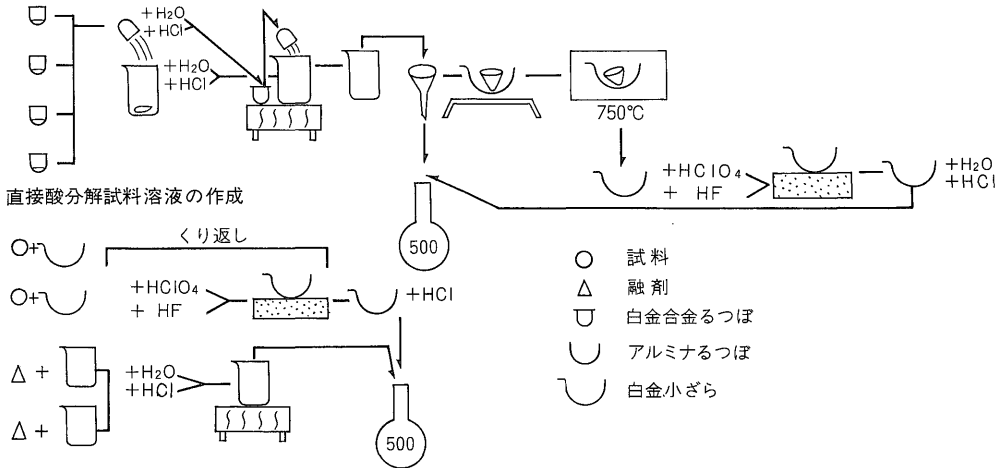
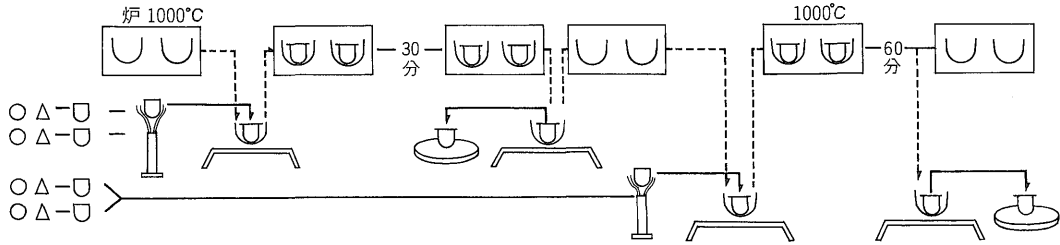
1) 測定条件

A 管球の種類

ナトリウム・カリウム複合管
(ウエスチングハウス社製)

B 測定波長

ガラスビード試料溶液の作成



第4図 試料溶液作成の実験系統図

Schematic illustration of dissolving process of glass bead sample and non-fused sample.

ナトリウム 5890Å

カリウム 7665Å

C 噴霧時間

予備噴霧 2秒

測定噴霧 12秒

2) 測定の順序

各温度ごとの一連の試料溶液 (No. 1-6) 作成作業が完了した時点で、直ちに、標準溶液系列、酸分解試料溶液、ガラスビード試料溶液の順にナトリウムの測定をする。

続いて同様な順でカリウムの測定をする。

3) 測定の手順

原子吸光分析装置は、ウォーミングアップを十分に行っても電気的変動を完全に避けることはできないが、この影響をできるだけ小さくするために、次のような方法で測定した。

溶液の噴霧順序の確認と、読取り誤差をなくすために、チャートとプリンターを並用して測定した。

第5図は、1300°Cの実験による一連の試料溶液につい

て、カリウムの測定のための噴霧の順序と、その測定データを示している。

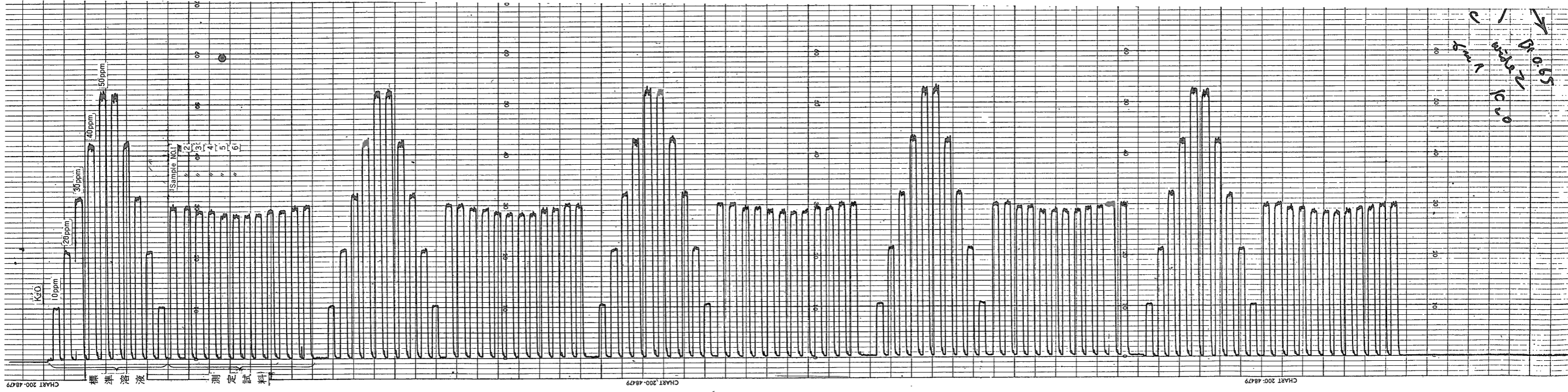
初めにカリウム標準溶液の低濃度 (K_2O 10 ppm) から高濃度 (K_2O 50 ppm) の順に噴霧し、続いて高濃度から低濃度へ逆の順に噴霧する (チャートの山型)。次に酸分解試料 (No. 1, No. 2), ガラスビード試料溶液 (30分間加熱したもの No. 3, No. 4, 60分間加熱したもの No. 5, No. 6) の順に噴霧し、続いてこの逆 (No. 6 から No. 1) に噴霧する (チャートの山型の次のやや中央がへこんだもの)。

この一連の操作を1回の測定とし、同じ方法で5回繰り返して測定した。同一溶液について各10回噴霧 (測定) したことになる。

第5図の右端の数字は、各噴霧時の吸光度を数値で示したものである。

4) 定量計算

第5図の右側の数値と、標準溶液系列中の対応する K_2O 含有量との関係線を描いたところ、ほぼ直線を示す検量線が得られた。



0491	A
0518	A
0099	A
0210	A
0316	A
0419	A
0516	A
0510	A
0421	A
0315	A
0210	A
0103	A
0295	A
0296	A
0287	A
0290	A
0281	A
0280	A
0279	A
0281	A
0290	A
0289	A
0295	A
0298	A
0105	A
0213	A
0318	A
0423	A
0519	A
0518	A
0420	A
0320	A
0210	A
0104	A
0301	A
0300	A
0293	A
0291	A
0285	A
0282	A
0281	A
0284	A
0289	A
0292	A
0300	A
0299	A
0106	A
0213	A
0322	A
0421	A
0525	A
0523	A
0427	A
0321	A
0216	A
0106	A
0302	A
0301	A
0294	A
0292	A
0289	A
0285	A
0283	A
0285	A
0293	A
0294	A
0302	A
0301	A
0106	A
0214	A
0322	A
0426	A
0524	A
0523	A
0425	A
0323	A
0215	A
0108	A
0300	A
0302	A
0295	A
0285	A
0286	A
0285	A
0291	A
0294	A
0300	A
0299	A
0107	A
0217	A
0425	A
0426	A
0525	A

第5図 原子吸光法によるカリウムの吸光度測定結果
 Diagram showing the measurement order of potassium by atomic absorption method, and
 obtained data both in digital output and recording chart.

岩石及び鉱物の主成分のけい光X線分析法（大森江い）

第1表 原子吸光法により定量したガラスビード試料及び直接酸分解試料中のナトリウム，カリウム含有量
Sodium and potassium contents in dissolved solution of fused glass bead samples and non-fused samples (a mixture of flux and sample) determined by atomic absorption method.

Na ₂ O %											
°C		1000		1100		1200		1250		1300	
min											
30		5.89	5.91	5.86	5.88	5.86	5.87	5.84	5.84	5.81	5.81
60		5.89	5.89	5.87	5.87	5.86	5.84	5.83	5.85	5.78	5.75
		直 接 酸 分 解									
		5.87	5.91	5.87	5.84	5.87	5.87	5.84	5.84	5.86	5.85

K ₂ O %											
°C		1000		1100		1200		1250		1300	
min											
30		4.72	4.74	4.71	4.69	4.68	4.69	4.60	4.60	4.57	4.56
60		4.73	4.73	4.70	4.70	4.65	4.67	4.52	4.53	4.45	4.42
		直 接 酸 分 解									
		4.72	4.70	4.70	4.69	4.70	4.68	4.65	4.64	4.68	4.68

第2表 加熱時間及び融解時間の変化に伴うナトリウム，カリウム含有量の変化
Change of sodium and potassium contents in various tested samples in response to change of heating temperature and fusion time.

Na ₂ O											
		1000		1100		1200		1250		1300	
		(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)
min		5.89*	1.000	5.86*	1.000	5.87*	1.000	5.84*	1.000	5.86*	1.000
30		5.90	1.002	5.87	1.002	5.86	0.998	5.84	1.000	5.81	0.991
60		5.89	1.000	5.87	1.002	5.85	0.997	5.84	1.000	5.76	0.983

K ₂ O											
		1000		1100		1200		1250		1300	
		(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)	(%)	(Ratio)
min		4.71*	1.000	4.70*	1.000	4.69*	1.000	4.64*	1.000	4.68*	1.000
30		4.73	1.004	4.70	1.000	4.69	1.000	4.60	0.991	4.57	0.977
60		4.73	1.004	4.70	1.000	4.66	0.994	4.52	0.974	4.44	0.949

* 各温度の実験に並行して行った，直接酸分解試料からの定量値。

読取り誤差を防ぎ，客観的な値を得るために，被測定溶液を挟む標準溶液2点の数値を使って計算で定量値を求めた。

試料溶液中のカリウム%を酸化物とし，これを挟む20 ppmと30 ppmの標準溶液から求める計算方法を次に示す。

$$\frac{30 \text{ ppm} - 20 \text{ ppm}}{30 \text{ ppm 吸光度} - 20 \text{ ppm 吸光度}} \times (\text{試料溶液吸光度} - 20 \text{ ppm 吸光度})$$

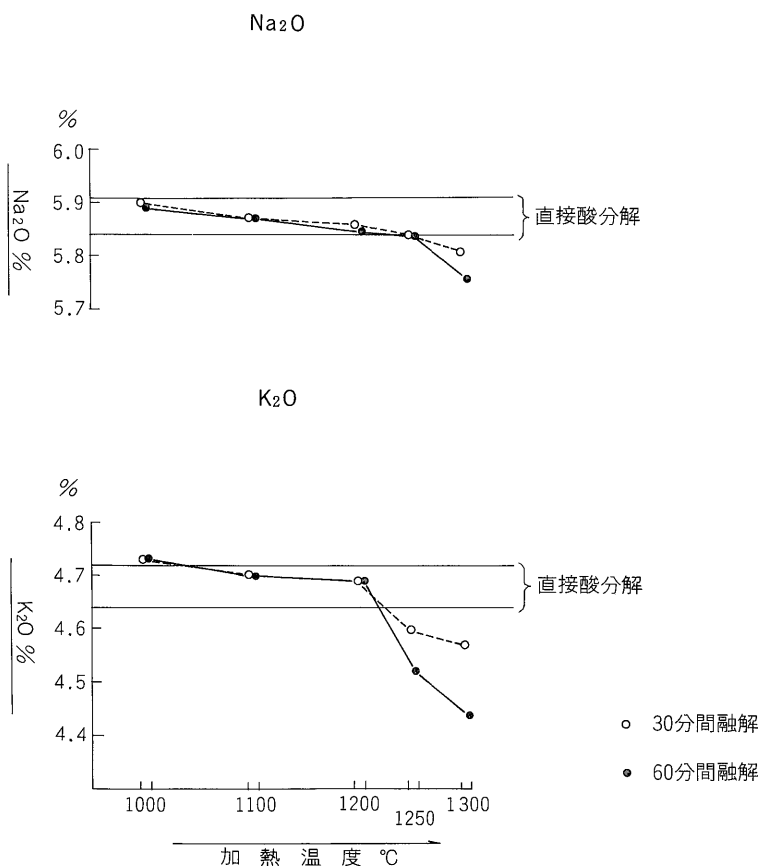
$$+20 \text{ ppm} = a \text{ (ppm)}$$

$$\frac{a \times 500/1000}{0.300} \times \frac{100}{1000} = K_2O(\%)$$

1 試料溶液について10回の測定値から10回の定量値が得られているが，これらを平均してそれぞれの試料溶液の定量値として第1表にまとめた。

4. 加熱温度と定量値の変化

第6図は，5段階の加熱温度で作成されたガラスビー



第6図 実験条件とナトリウム、カリウム定量値の変化
2本の平行線は加熱融解しない場合の定量範囲

Diagram showing the change of sodium and potassium contents in relation to heating temperature and fusion time. Two horizontal lines indicate the range of non-fused samples.

○ fusion for 30 minutes ● fusion for 60 minutes

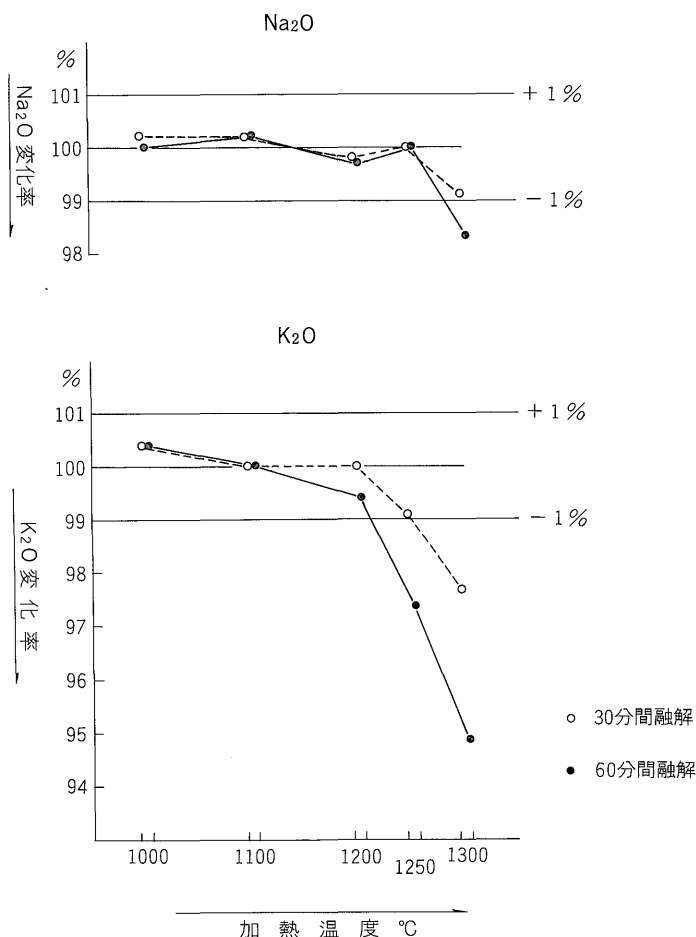
ド中のナトリウム、カリウムを酸化物として表現し、直接酸分解の試料から求めた定量値との関係を図示したものである。白丸は、30分間加熱したガラスビードの定量値(第1表)2個の平均値、黒丸は、60分間加熱したガラスビードの定量値2個の平均値である。2本の横線は、直接酸分解した10個の試料から求めたナトリウム、カリウムの定量値(第1表)の最大値を上線に、最小値を下線に示したものである。この範囲から外れるものは、蒸発の影響を受けたものと見なしてよいであろう。この図から、加熱温度が高くなるとナトリウム、カリウム量が次第に減少するのが読みとれる。また、加熱時間が30分から60分増加することによってナトリウム、カリウム量が減少するのがよくわかる。ナトリウムは1300°Cの加熱で明らかに急に変化したことを示している。カリウム

では、1250°Cのところ急に変化し、とくに60分間加熱したための影響が大きく現われている。

第2表は第1表の2個づつの定量値を平均したものである。各加熱温度ごとの一連の実験で得た定量値を用い、直接酸分解試料の値に対する30分間及び60分間加熱した試料の値の変化率を求めた。またこの変化率を第7図に示す。

ナトリウムについては、酸化物として1%以上減少(蒸発)したものは、1300°Cで60分間加熱したものだけである。

カリウムについては、酸化物として1%以上減少(蒸発)したものは、1250°Cで30分間、1300°Cで30分間及び1300°Cで60分間加熱した3種類である。特に1300°Cで60分間加熱したものは、5%の著しい減少を示している。



第7図 加熱温度・融解時間の増加に伴うナトリウム、カリウムの蒸発の程度を示す図
Diagram showing relative volatility of sodium and potassium in response to change of heating temperature and fusion time.

5. 結 論

本実験の結果から、ガラス円板作成には加熱温度が高い程、ナトリウム、カリウムとも減少することがわかった。

また、加熱時間が長くなると、ナトリウム、カリウムとも減少する。加熱温度よりも加熱時間の与える影響の方が、やや大きいと思われるのは、1250°Cで60分間加熱したガラスビードのカリウムの値の方が、1300°Cで30分間加熱したものの値より低い値を示しているからである。

しかし、実際には、ガラス円板は1200°C以下の温度で作成されるので、ナトリウム、カリウムの蒸発は無視することができる。

ガラス円板の再生を考慮した場合でも、1200°C以内で行われれば、3、4回の繰り返し、すなわち、60分以内の加熱ならば蒸発は無視でき、実用上差し支えないものと思われる。

Li₂B₄O₇で試料を融解する場合に、Li₂B₄O₇が吸湿していないならばそのまま使用の方が試料を融解しやすい。前処理として無水化のため750°Cで加熱した融剤を使用した場合はやや粘性が高いため融解に時間を要す

ることが多い。このようなときは、温度を幾分高くすればよい。特にガラス円板の再生のため、融解を繰り返すときは、加熱温度は幾分高めか、あるいは加熱時間を多めにする必要がある。このような場合でも、加熱温度と時間をそれぞれ1200℃、60分の条件の範囲ならば、蒸発のおそれはないことになる。

今回の実験は、白金合金のつぼとそのふたを使用し、電気炉内で加熱を行うという閉じられた環境で行ったものである。ビードマシンを使用する成型は開かれた環境で行われるので、厳密には条件は完全に一致しているとは言えない。しかし、前記の結果から、くもりを生じたガラス円板を再融解して成型し、再び測定用ガラス円板として使用することも可能である。

また、本研究は、ソーダ長石を試料として使用したときの結果であり、試料中のナトリウム、カリウムの形態が異なるとき(たとえば、NaClのような形で存在する

とき)は、この結果が当てはまらないことも有り得るので注意する必要がある。

文 献

- 服部 仁(1971) 蛍光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. 地調月報, vol. 22, p. 103-116.
- (1973) 融解による各種の試料調製法—けい光X線分析—. 分析機器, vol. 11, p. 37-46.
- 大森貞子・大森江い(1976) 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—. 地調月報, vol. 27, p. 195-211.

(受付: 1980年5月14日; 受理: 1980年5月30日)