
PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI ALKALICKOBORITÝCH SKEL PRO RENTGENOVOU FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRII*

PETR EXNAR

*Státní výzkumný ústav sklářský, Škroupova 957,
501 92 Hradec Králové*

Došlo dne 30. V. 1983

Obsah

1. Úvod
2. Předpoklady pro tvorbu skla
3. Fázové diagramy a sklotvornost v soustavách $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$
4. Příprava alkalickoboritých skel a jejich vlastnosti
5. Vliv příměsí na sklotvornost při přípravě alkalickoboritých skel
6. Závěr

1. Úvod

Skla v binárních systémech $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ jsou známa již dlouhou dobu. V současnosti je jim věnována značná pozornost z hlediska teoretického studia skelného stavu, zvláště pak se zaměřením na vysvětlení anomálního chování oxidu boritého ve skle a skelných taveninách. Tyto výzkumy se však omezují převážně jen na optická měření, viskozitu a identifikaci strukturních jednotek ve skelném stavu. Údajů o vlastnostech důležitých z hlediska praktické přípravy skel pro použití v rentgenové fluorescenční spektrometrii je publikováno velmi málo.

2. Předpoklady pro tvorbu skla

Za vysokých teplot (nad teplotou liquidus) je termodynamicky stabilní kapalná fáze, nazývaná běžně tavenina, nebo ve sklářství sklovina. Přejít do pevného stavu při ochlazení je složitým dějem, který podle vlastností taveniny a její tepelné minulosti může vést ke vzniku termodynamicky stabilnějších krystalických

* Doplněná přednáška z kursu „Rentgenová spektrometrie“, 26.—30. 10. 1981, Trojanovice u Frenštátu pod Radhoštěm.

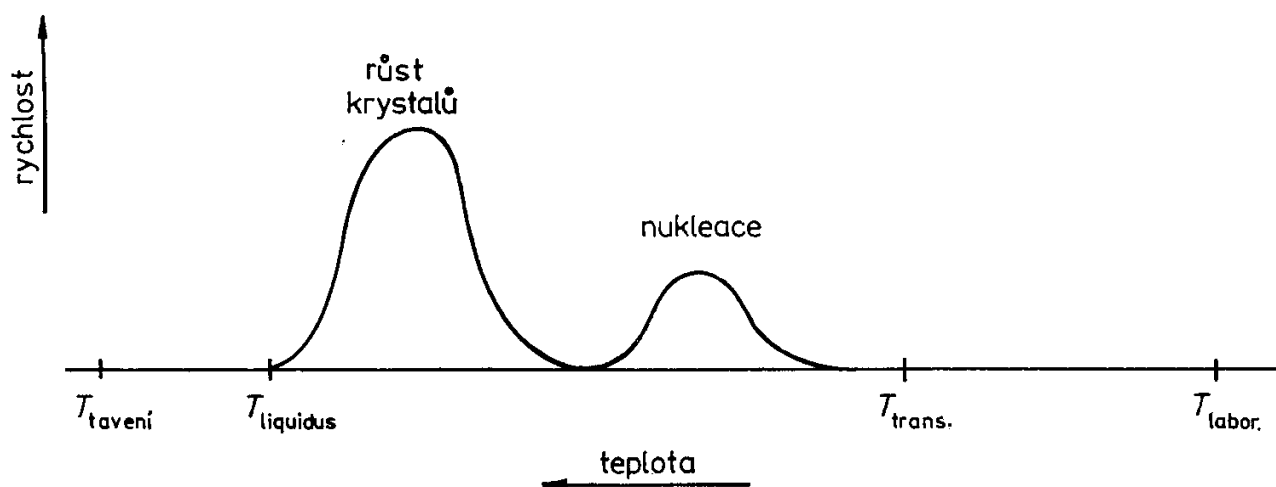
fází nebo ke tvorbě termodynamicky metastabilního skla. Při ochlazení pod teplotu liquidus je termodynamicky stabilní systém s vyloučenou krystalickou fází. Za vhodných experimentálních podmínek však u některých látek nemusí dojít při chlazení k vylučování krystalické fáze. Tento jev je znám jako přechlazení kapalin. Během chlazení nekystalizující taveniny dochází k plynulé změně jejích vlastností až do oblasti teplot, odpovídající transformační oblasti skla. V této oblasti teplot, charakterizované teplotou transformace T_g (běžně zjišťované z dilatometrických měření), se vlastnosti přechlazené taveniny výrazně mění. Nad touto teplotou jsme mluvili o tavenině nebo o sklovině, pod touto teplotou mluvíme o skle jako o pevné látce.

Krystalizace skloviny je složitý děj, který lze rozložit na dva následující děje: na nukleaci a na růst krystalů.

Oba tyto děje mohou probíhat až pod teplotou liquidus, tj. pod maximální teplotou, při které ještě může existovat krystalická fáze v tavenině v termodynamicky stabilním stavu. Nad touto teplotou dochází zákonitě k rozpouštění přítomné krystalické fáze v tavenině.

Vlastnímu růstu krystalů musí předcházet nukleace. V dokonale homogenní tavenině dochází při ochlazení k homogenní nukleaci, která je spojena se vznikem nového fázového rozhraní a s tvorbou zárodku (nuklea). Rychlost homogenní nukleace je dána pouze chemickým složením taveniny a její teplotou. V nehomogenní tavenině (např. s neprotavenými zbytky) může dojít k heterogenní nukleaci, tj. k počátku růstu krystalů na těchto cizích částicích bez předešlé homogenní nukleace. Praktickým důsledkem heterogenní nukleace pro přípravu skel je jejich zvýšený sklon ke krystalizaci.

Na nukleaci navazuje vlastní růst krystalů. I rychlost tohoto děje je dána teplotou, obecně však teplota maxima růstu krystalů nesouhlasí s maximem rychlosti homogenní nukleace. Vznik a množství krystalické fáze závisí na vzájemné poloze oblasti



Obr. 1. Schematický náčrt teplotní závislosti krystalizační a nukleační rychlosti

maximální rychlosti obou dějů, na absolutní hodnotě jejich rychlostí a na tepelné minulosti skloviny v oblasti teplot mezi teplotou liquidus a teplotou transformace.

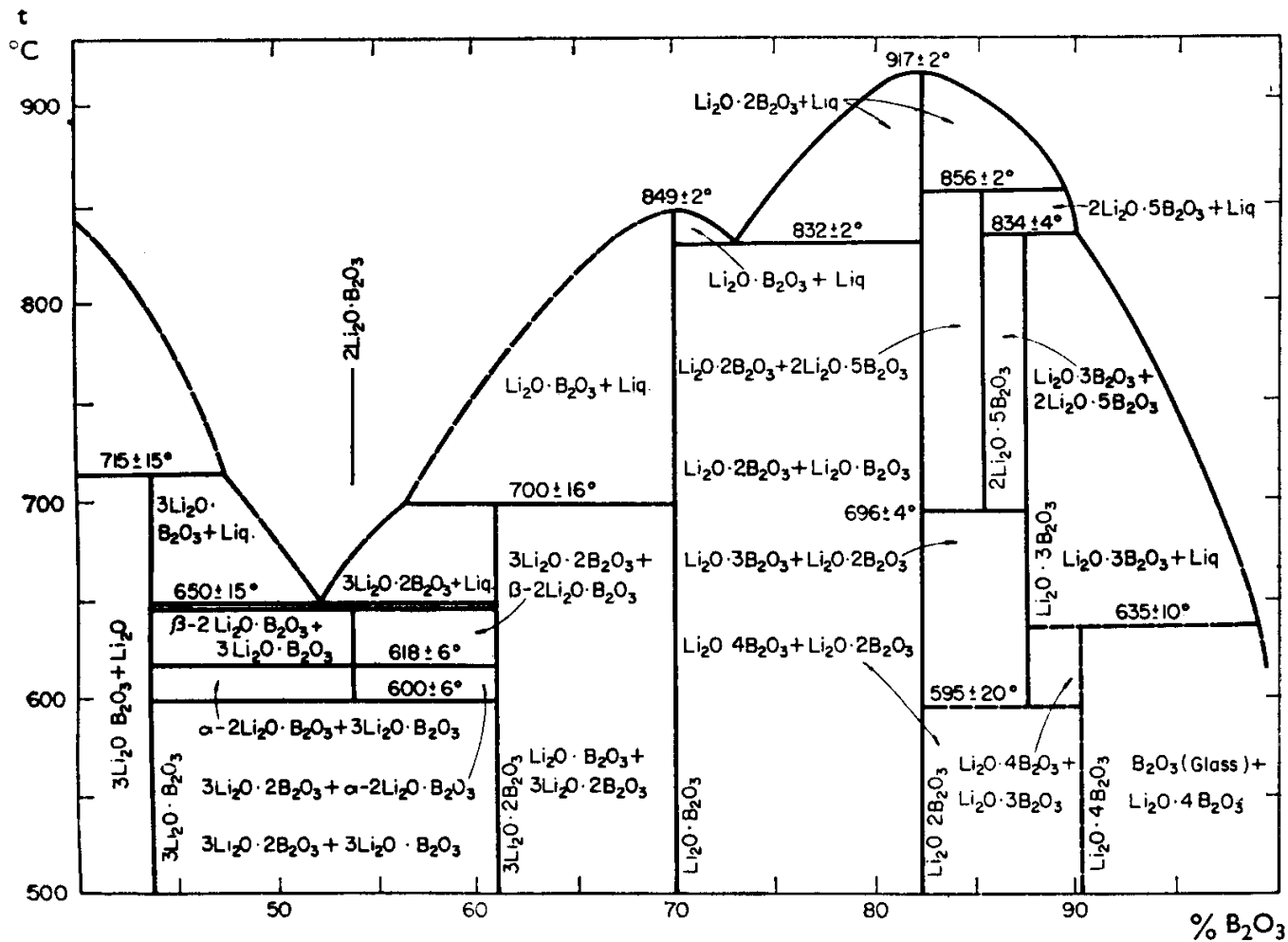
Na obr. 1 je schematicky zachyceno vzájemné postavení charakteristických teplot a rychlostí homogenní nukleace a růstu krystalů, důležitých z hlediska přípravy alkalickoboritých skel. Vzájemné postavení teplotních oblastí maximální rychlosti homogenní nukleace a maximální rychlosti růstu krystalů vyplývá ze zkušeností z pokusných příprav lithnoboritého skla (66,5 hmot. % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 33,5 hmot. % LiBO_2), provedených ve SVÚS Hradec Králové. Při nich bylo zjištěno, že při dostatečně rychlém monotonním poklesu teploty v celém vzorku vznikalo sklo. Stačilo však malé místní zakolísání teploty v kritické oblasti teplot homogenní nukleace a růstu krystalů (například rychle kovem ochlazený povrch taveniny, který byl opět prohřát teplem ze středu vzorku) a při následné velmi rychlé krystalizaci došlo k uvolnění krystalizačního tepla, k opětovnému prohřátí skelně utužených částí vzorku tímto teplem a k úplnému zkrystalování vzorku.

Velmi rychlé ochlazení taveniny až na laboratorní teplotu však také nelze pro přípravu kvalitních vzorků alkalickoboritých skel použít. V oblasti teploty transformace dochází ke značným změnám vlastností, které se projeví vznikem vnitřního napětí ve skle. Toto napětí může způsobit při rychlém ochlazení silnějších vzorků až jejich prasknutí. Proto je nutné snižovat teplotu vzorku v oblasti teploty transformace co nejpomaleji, aby mohlo dojít alespoň k částečnému vyrovnání těchto napětí. U silnějších vzorků je nutné pokles teploty v oblasti transformace zastavit a počkat, až se napětí ve vzorcích sníží pod kritickou mez pevnosti (chlazení skla ve sklářství).

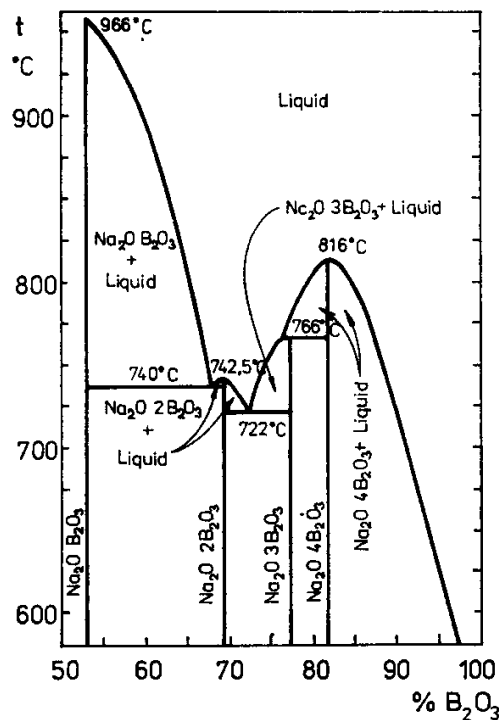
Pro přípravu kvalitních vzorků alkalickoboritých skel lze tedy doporučit následující postup. Dokonale homogenní taveninu (pro zabránění heterogenní nukleace) je nutné rychle a hlavně bez zakolísání teploty ochladit nejlépe v kovové formě na teplotu transformace. Nejvhodnější formou pro odlévání by měla být masivní kovová forma, přehřátá na teplotu mírně pod teplotou transformace alkalickoboritého skla. Čím je vzorek silnější, tím je zpomalení rychlosti ochlazování v oblasti teploty transformace pro zabránění praskání vzorků důležitější.

3. Fázové diagramy a sklotvornost v soustavách $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Při přípravě skla musí být teplota tavení vyšší než je teplota liquidus příslušné taveniny. Tato teplota je dána chemickým složením. Na obr. 2 a 3 jsou uvedeny fázové diagramy soustav $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. V tabulce I jsou uvedena chemická složení binárních alkalickoboritých tavidel z těchto soustav, která jsou pod obchodním názvem Spectromelt dodávána pro potřeby rtg spektroskopie firmou Merck. Při vzájemném porovnání je patrné, že teploty liquidus, odpovídající těmto chemickým složením (viz tabulka I), jsou dostatečně nízké proti běžně používaným teplotám tavení vzorků pro rtg spektrometrii (okolo 1200 °C).



Obr. 2. Fázový diagram soustavy $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (podle⁹)



Obr. 3. Fázový diagram soustavy $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (podle¹⁰)

Tabulka I

Chemické složení binárních tavidel Spectromelt (podle prospektu firmy Merck) a jejich vybrané vlastnosti

Označení tavidla	A 10		A 12		A 20		B 10	
Odpovídající sloučenina	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$		66% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + + 34% LiBO_2		LiBO_2		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	
Chemické složení	hmot. %	mol. %	hmot. %	mol. %	hmot. %	mol. %	hmot. %	mol. %
R_2O	17,67	33,33	21,87	39,47	30,03	50,00	30,80	33,33
B_2O_3	82,33	66,67	78,13	60,53	69,97	50,00	69,20	66,67
Teplota liquidus podle ^{9,10} [°C]	917		890		849		742,5	
Teplota transformace T_g (měřeno v SVÚS) [°C]			463		435		472	

Důležitějším omezením, než je teplota liquidus, je oblast sklotvornosti. V soustavě $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ sahá tato oblast při ochlazení 3 g taveniny v platinovém kelímku na vzduchu podle Imaoky^{4,5} od 0 do 42,7 mol. % Li_2O . Rozsah oblasti sklotvornosti však silně závisí na konkrétním experimentálním postupu a hlavně na rychlosti ochlazení. Při velmi rychlém ochlazení se oblast sklotvornosti rozšíří až do 50 mol. % Li_2O ¹¹. Při porovnání chemického složení prodáváných binárních tavidel Spectromelt s oblastí sklotvornosti je patrné, že Spectromelt A 20 (chemickým složením odpovídající LiBO_2) leží mimo hranici sklotvornosti podle Imaoky^{4,5}. Proto lze předpokládat, že v čistém stavu bude mít toto tavidlo silný sklon ke krystalizaci během chlazení, pokud se je vůbec podaří připravit v podobě skla.

V soustavě $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ jsou dvě oblasti sklotvornosti mezi 0 mol. % až 38,0 mol. % a 66,5 mol. % až 71,5 mol. % Na_2O ^{4,5}. Pro praktickou přípravu alkalickoboritých skel pro rtg spektroskopii se však využívá pouze chemické složení, odpovídající tetraboritanu disodnému (viz tab. I). Pod obchodním názvem Spectromelt B 10 je dodáván na trh firmou Merck nebo je připravován dehydratací a přetavením tetraboritanu disodného. Proti lithnaboritým tavidlům má tento preparát výhodu v nižší ceně a v menším sklonu ke krystalizaci při přípravě skla. Výsledné vzorky jsou však velmi málo odolné proti vlhkosti.

4. Příprava alkalickoboritých skel a jejich vlastnosti

Při přípravě skel těchto složení jsou nejběžnějšími výchozími surovinami kyselina boritá, uhličitán lithný nebo sodný, resp. tetraboritan disodný dekahydrát. Tavení kyseliny borité s uhličitany probíhá bez potíží, tavenina má velmi nízkou viskozitu a dobře se homogenizuje a čerí. Určité potíže nastávají při použití tetraboritanu disodného. Při jeho dehydrataci dochází k typickému zvětšování objemu, připomínajícímu pění. Vlastní tavení již probíhá lehce.

Pro tavení a přípravu alkalickoboritých skel se používají téměř výhradně kelímky z platiny nebo z jejich slitin s rhodiem a zlatem. Kelímky z korundu nebo z porcelánu nelze pro jejich značnou korozi pro přípravu homogenních skel použít. Čisté borité taveniny prakticky platinu nenapadají. Obsah vlhkosti ani středně oxidační podmínky také v patrné míře nezvyšují korozi. Naproti tomu i mírně redukční podmínky v přítomnosti redukovatelných látek mohou velmi těžce platinu poškodit. Jedná se hlavně o všechny elementární kovy, sloučeniny těžkých kovů (Fe, Pb), elementární uhlík a fosfidy a arsenidy. Extrémně oxidační podmínky však mohou také platinu poškozovat. Zde jde hlavně o peroxid sodíku a roztavené alkalické dusičnany. Zvýšenou korozi někdy způsobuje i zvýšený obsah fosforečanů.

Proto je nutné redukovatelné složky předem rozložit a dokonale zoxidovat a teprve potom protavit s alkalickoboritanovými tavidly v platině v neutrálním nebo slabě oxidačním prostředí. Oxidační podmínky tavby lze zajistit i přidáním vhodného oxidačního činidla, například dusičnanu amonného. Foukání kyslíku nebo vzduchu

Tabulka II

Těkání a chemické složení par alkalických boritanů podle¹⁵

Složení taveniny	Obsah R ₂ O [mol. %]	Teplota [°C]	Těkavost [g/cm ² · s] · 10 ⁶	Obsah R ₂ O v parách [mol. %]
Li ₂ O · 2 B ₂ O ₃	33,3	1400	21,8	37,1
Li ₂ O · B ₂ O ₃	50,0	1400	18,1	46,6
2 Li ₂ O · B ₂ O ₃	66,7	1400	11,7	51,4
Na ₂ O · 2B ₂ O ₃	33,3	1200	5,0	36,2
Na ₂ O · 2 B ₂ O ₃	33,3	1300	16,7	39,9

na hladinu taveniny bude mít za následek zvýšené těkání tavidla. V tabulce II jsou uvedeny publikované těkavosti a složení par nad taveninami alkalických boritanů¹⁵. Pro lepší představu odpovídá těkavost 20 · 10⁻⁶ g/cm² · s odpaření 3,6 mm taveniny

za 10 hodin. Z tabulky je patrné, že v oblasti složení tavidla Spectromelt A 12, tj. 39,5 mol. % Li_2O , by složení par nad taveninou mělo přibližně odpovídat složení taveniny. To by znamenalo, že se během tavení prakticky nebude měnit složení tavidla, pouze jeho poměr ke vzorku. Ten však lze dodatečným vážením zjistit. Dále je patrné, že těkavost taveniny tetraboritanu disodného je podstatně větší než lithnoboritých tavenin. Rozdíl teplot při odpovídajících si těkavostech je přibližně 100 °C.

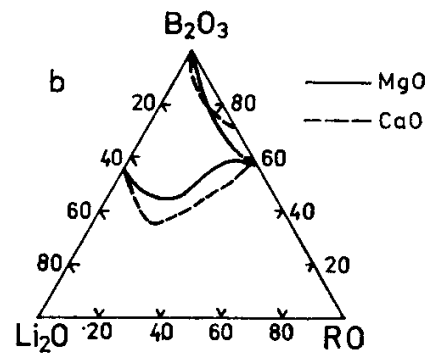
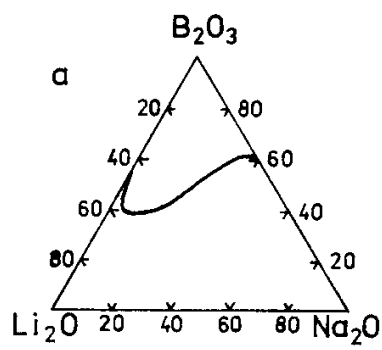
Dosud velmi malá pozornost byla v literatuře věnována teplotě transformace T_g alkalickoboritých skel, jejíž znalost je důležitá pro jejich dobré vychlazení. Pro Spectromelt B 10 je uváděna teplota T_g mezi 440 °C až 480 °C¹²⁻¹⁴. Pro lithnoboritá skla nebyly obdobné údaje nalezeny. Výsledky měření teploty T_g alkalickoboritých skel v SVÚS jsou uvedeny v tabulce I.

5. Vliv příměsí na sklotvornost při přípravě alkalickoboritých skel

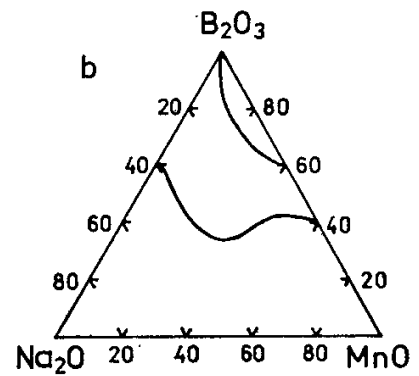
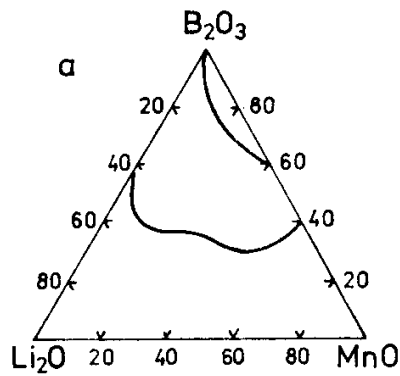
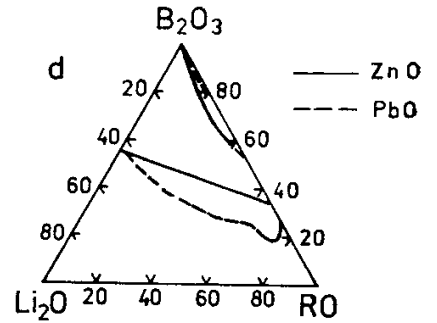
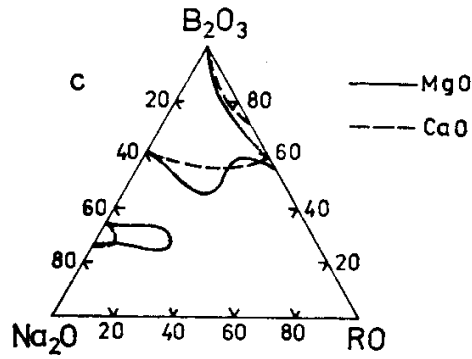
Vliv různých příměsí k alkalickoboritým taveninám na jejich schopnost tvořit sklo, tj. na rozsah oblasti sklotvornosti, byl sledován zvláště Imaokou¹⁻⁵. Na obrázcích 4 až 6 jsou uvedeny vybrané diagramy sklotvornosti, které byly sestrojeny různými autory¹⁻⁸ na základě prakticky stejného pracovního postupu¹⁻⁵: 1/80 molu vzorku (1–2 g) byla protavena při 1200 °C v platinovém kelímku a ochlazená na vzduchu. Tento postup je porovnatelný s postupem přípravy vzorků pro rtg spektroskopii. V diagramech jsou vyznačeny hranice oblasti tvorby průzračného skla. Tvorba skla za daných experimentálních podmínek je typická pro složení 33,3 mol. % R_2O a 66,7 mol. % B_2O_3 a oblast jeho tvorby sahá až po hranice chemického složení, vyznačené v diagramech. V tabulce III jsou uvedeny maximální obsahy příměsí v alkalickoboritých taveninách, odpovídajících chemickým složením používaným tavidlům v rtg spektroskopii, které ještě za popsanych experimentálních podmínek nezpůsobily při ochlazení krystalizaci. Hodnoty jsou odečteny z publikovaných grafů sklotvornosti¹⁻⁸ a přepočítány na hmotnostní procenta.

Z hlediska přípravy skel je velmi zajímavý ternární diagram sklotvornosti Li_2O — Na_2O — B_2O_3 (obr. 4a). Přídavek Li_2O k sodnoboritým taveninám se na rozsahu oblasti sklotvornosti výrazněji neprojevil, naproti tomu i malý přídavek několika procent Na_2O k lithnoboritým taveninám s obsahem 43 až 59 mol. % Li_2O potlačil sklon ke krystalizaci a umožnil přípravu skel. Praktickým důsledkem této skutečnosti by měla být možnost úspěšné přípravy skel ochlazením taveniny Spectromelt A 20 (chem. složení odpovídající LiBO_2) za přítomnosti přídavku alespoň 2 mol. % Na_2O .

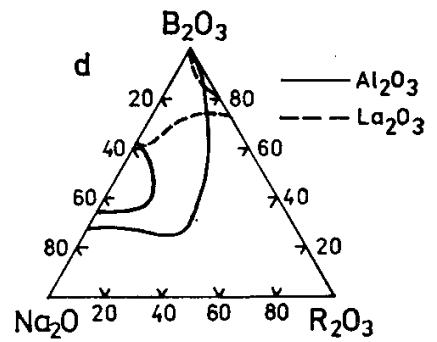
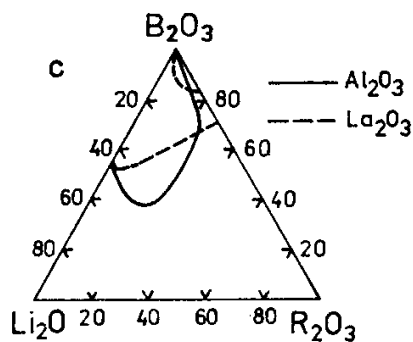
U oxidů dvojmocných prvků (obr. 4b–d, 5a, b) se obdobný vliv v menší míře projevil pouze u MnO . Z tabulky III je patrné, že běžně používaný poměr tavidla ku vzorku 10 : 1 by ve většině případů mohl být snížen na 5 : 1. Zajímavý je rozdíl mezi maximálními obsahy CaO , SrO a BaO , nezpůsobujícími ještě krystalizaci, u obou typů alkalickoboritých tavenin. Z lithnoboritých tavenin je podle literatury¹⁻⁴



Obr. 4. Oblasti sklotvornosti ternárních alkalickoboritých tavenin podle¹⁻⁴; vysvětlivky v textu



Obr. 5. Oblasti sklotvornosti ternárních alkalickoboritých tavenin podle^{6,7} (obr. a, b) a podle¹⁻⁴ (obr. c, d); vysvětlivky v textu



Tabulka III

Maximální obsah příměsí v alkalickoboritých sklech, který ještě nezpůsobil krystalizaci vzorku za daných experimentálních podmínek přípravy (viz text, odečteno z grafů a přepočteno na hmot. %)

Složka	Li ₂ B ₄ O ₇		66% Li ₂ B ₄ O ₇ + + 34% LiBO ₂		Na ₂ B ₄ O ₇	
	max. obsah [hmot. %]	odkaz	max. obsah [hmot. %]	odkaz	max. obsah [hmot. %]	odkaz
Li ₂ O	—	—	—	—	5	1–3
Na ₂ O	25	1–3	24	1–3	—	—
K ₂ O	33	1–3	30	1–3	12	1–3
BeO	21	1–4	20	1–4	20	1–4
MgO	20	1–4	19	1–4	20	1–4
CaO	33	1–4	30	1–4	13	1–4
SrO	52	1–4	52	1–4	19	1–4
BaO	43	1–4	37	1–4	18	1–4
MnO	58	6–7	57	6–7	43	6–7
ZnO	41	1–4	28	1–4	56	1–4
CdO	55	1–4	52	1–4	32	1–4
PbO	86	1–4	84	1–4	50	1–4
Al ₂ O ₃	39	1–3	38	1–3	42	1–3
La ₂ O ₃	46	1–3	40	1–3	21	1–3
GeO ₂	*	8	*	8	—	—
TiO ₂	14	1–4	16	1–4	19	1–4
ZrO ₂	22	1–4	25	1–4	28	1–4
SnO ₂	17	1–4	13	1–4	24	1–4
P ₂ O ₅	50	1,2	56	1,2	51	1,2

* ... v celém rozsahu

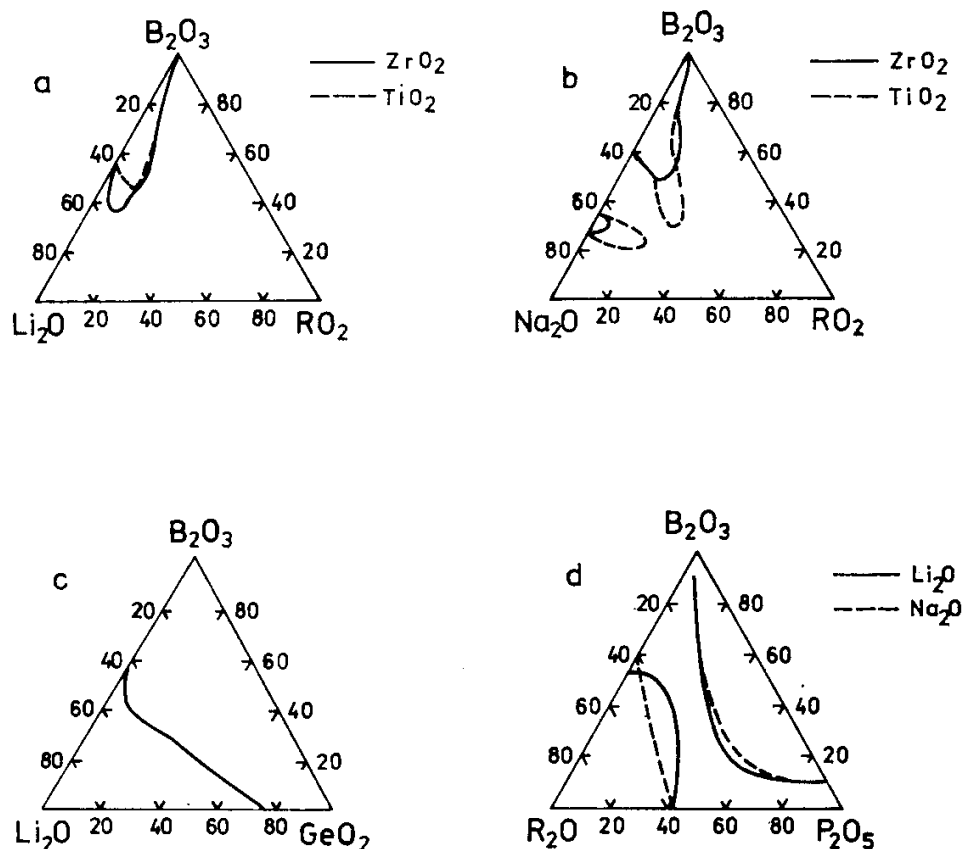
Tabulka IV

Chemické složení speciálních tavidel Spectromelt (podle prospektů firmy Merck)

Složka	Spectromelt A 11 [hmot. %]	Spectromelt A 13 [hmot. %]	Spectromelt A 14 [hmot. %]
Li ₂ O	14,14	19,02	17,12
B ₂ O ₃	65,86	67,98	61,14
La ₂ O ₃	20,00	13,00	11,74
LiF	—	—	10,00

možné připravit skla s podstatně vyšším obsahem těchto oxidů než ze sodnoboritých tavenin. Naproti tomu u přidavku MgO nebyl tento rozdíl pozorován.

Na obrázcích 5c, d jsou uvedeny oblasti sklotvornosti v soustavách $R_2O—Al_2O_3—B_2O_3$ a $R_2O—La_2O_3—B_2O_3$. Pro La_2O_3 , který je složkou některých speciálních lithnoboritých tavidel Spectromelt (viz tab. IV) v obsahu do 20 hmot. %, je hranice sklotvornosti směsných tavenin s lithnoboritými tavidly Spectromelt A 10 a A 12 do 40 hmot. %. U tavidel Spectromelt A 11, A 13 a pravděpodobně i A 14 je tedy předpoklad, že v čistém stavu (bez přidavků dalších složek) budou za vhodných experimentálních podmínek tvořit sklo.



Obr. 6. Oblasti sklotvornosti ternárních alkalickoboritých tavenin podle ¹⁻⁴ (obr. a, b, d) a podle⁸ (obr. c); vysvětlivky v textu

Z oxidů čtyřmocných prvků je nejzajímavější vliv přidavku GeO_2 , který je složkou některých nově uvažovaných tavidel, a dále vliv SiO_2 . Z obrázku 6c je dobře patrné, že oblast sklotvornosti v soustavě $Li_2O—B_2O_3—GeO_2$ je velmi rozsáhlá. Za obdobných podmínek jako u Imaoky¹⁻⁵, tedy tavením 2 g taveniny v platinovém kelímku při 1200 °C a ochlazením na vzduchu, bylo získáno sklo od všech složení, ve kterých byl molární poměr B_2O_3 ku Li_2O vyšší než 1,5. To znamená, že všechny směsi tavidel Spectromelt A 10 a A 12 s GeO_2 by měly tvořit za výše zmíněných podmínek přípravy

sklo. Pro taveninu s chemickým složením odvozeným od LiBO_2 je okraj sklotvornosti při obsahu 3,5 mol. % GeO_2 . Po přepočtu na hmot. % to znamená, že tvorbu skla můžeme za daných podmínek očekávat při obsahu GeO_2 vyšším než 3,7 hmot. %.

Pro SiO_2 se nepodařilo nalézt obdobný diagram sklotvornosti, který by odpovídal postupu podle Imaoky nebo byl alespoň konstruován na základě postupu, srovnatelného s přípravou vzorků pro rtg spektrální analýzu. Obecně lze však říci, že přídavek SiO_2 k alkalickoboritým taveninám bude podporovat tvorbu skla. Do obsahu asi 20 hmot. % SiO_2 by se neměly, alespoň u tavidel Spectromelt, které v čistém stavu při ochlazení tvoří sklo, žádné potíže při přípravě perel objevovat.

Z ternárních diagramů sklotvornosti s TiO_2 a ZrO_2 (obr. 6a, b) je patrné, že obsah zvláště TiO_2 v tavenině musí být nižší než u dříve diskutovaných přísad. Je to důsledek velmi silného sklonu ke krystalizaci těchto složek z tavenin, který by se mohl projevit i při minimálních obsazích.

Na obr. 6d je uveden diagram sklotvornosti soustavy $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$. Obsah P_2O_5 ve skelně utužených alkalickoboritých taveninách může být značně vysoký, bude však silně záležet i na dalších složkách analyzovaného vzorku, zda bude příprava skla úspěšná.

6. Závěr

Nelze předpokládat, že je možné sestavit takový obecný postup přípravy vzorků, aby optimálně vyhovoval všem složením. Uvedené vlastnosti alkalickoboritých skel, zvláště pak výše zmíněné diagramy sklotvornosti, by měly být určitým vodítkem pro volbu vhodného tavidla, jeho poměru ke vzorku a postupu přípravy, aby bylo dosaženo co nejlepší kvality analytických vzorků.

Literatura

1. Imaoka M.: Report Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 6, č. 4 (1957).
2. Imaoka M.: J. Ceram. Soc. Japan, 69, 282 (1961).
3. Imaoka M., Yamazaki T.: Report Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 22, č. 3 (1972).
4. Imaoka M.: *Advances in Glass Technology*. (VI. Int. Congress on Glass, Washington), I. část, str. 149. Plenum Press, New York 1962.
5. Imaoka M.: J. Ceram. Soc. Japan, 67, 364 (1959).
6. Saruchanišvili A. V., Gambašidze N. N.: Tr. gruz. politechn. inst., Technologija silikatov, 1972, 136.
7. Kutateladze K. S., Saruchanišvili A. V.: Fiz. Chim. Stěkla, 3, 274 (1977).
8. Yoshimura T., Fukunaga J.: J. Ceram. Soc. Japan, 79, 428 (1971).
9. Sastry B. S. R., Hummel F. A.: J. Amer. Ceram. Soc., 42, 218 (1959).
10. Morey G. W., Merwin H. E.: J. Amer. Chem. Soc., 58, 2252 (1936).
11. Ota R., Kunugi M.: Proc. XI. Int. Congress on Glass, I. část, str. 249, Praha 1977.

12. Samsøen M. O.: *Ann. Phys.*, **9**, 35 (1928).
13. Gooding E. J., Turner W. E. S.: *J. Soc. Glass Techn.*, **18**, 32 (1934).
14. Jenckel E., Schwittmann A.: *Glastechn. Ber.*, **16**, 163 (1938).
15. Solomin N. V., Potemkina L. V.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **96**, 91 (1954).

P. Exnar (*State Glass Research Institute, Hradec Králové*) **Preparation and Properties of Alkali Borate Glasses for the X-ray Fluorescence Spectrometry**

This review surveys the present knowledge of alkali borate glasses used as fluxing agents for the X-ray fluorescence spectrometry. Their fundamental properties as well as their glass forming ability influenced by addition of analyzed components are discussed. The diagrams published are given for the choice of a suitable flux agent and its proportion to the sample analyzed.