

To Measure the Content of SiO₂ in the Silicate by Calculation

Jiazhao Liu, Fuhua Li

The Eighth Institute of Geology & Mineral Exploration of Shandong Province, Rizhao Shandong
Email: rjiazhao@163.com

Received: Jun. 28th, 2015; accepted: Jul. 10th, 2015; published: Jul. 17th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Silicate rock whole analysis usually refers to the determination of SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, MnO, TiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅, BaO, H₂O⁺, CO₂ and a total of 13 components. Ultrabasic rocks also need the determination of Cr₂O₃, NiO and CoO. The sum of the analysis results should be close to 100%, to get SiO₂ content by subtracting 100% of the components calculated above. The determination results of participate ability for the national certified standard sample in this method are consistent with the measured results in national standard method, and both the results are within tolerance limits. Compared with the national standard method, this method has a much shorter analysis cycle, is easy to operate, and is suitable for the SiO₂ content determination of neutral and acidic rocks.

Keywords

Silicate Rock, Total Analysis, Component, Intermediate Rock, Acid Rock, Silicon Dioxide Content

计算法测定硅酸盐岩石中二氧化硅含量

刘加召, 李福华

山东省第八地质矿产勘查院, 山东 日照
Email: rjiazhao@163.com

收稿日期: 2015年6月28日; 录用日期: 2015年7月10日; 发布日期: 2015年7月17日

摘要

硅酸盐岩石全分析通常是指SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、MnO、TiO₂、Na₂O、K₂O、P₂O₅、BaO、H₂O⁺、CO₂等共计13项组分的测定。超基性岩石还需要增加Cr₂O₃、NiO、CoO的测定。分析结果的总和应接近100%。以100%减掉上述组分和量计算得到SiO₂含量。应用本方法测定有证国家一级标准样品和参加能力验证其结果与国家标准方法所测结果一致，均在误差允许范围之内。在本法较国家标准方法分析周期短，操作简便，适合测定中性岩以及酸性岩中SiO₂含量。

关键词

硅酸盐岩石，全分析，组分和量，中性岩，酸性岩，二氧化硅含量

1. 引言

硅酸盐岩石分析在上世纪上半叶一直是分析化学家们最热衷的研究课题，20世纪70年代后大型分析仪器的引入使硅酸盐岩石分析步入了新时期。X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)相继用于硅酸盐岩石分析，它们在多元素同时分析方面显示了强大的生命力，使硅酸盐岩石分析跨上了一个新的台阶[1]。

本文借助大型仪器在多元素同时测定方面的优势，利用差减法计算得到SiO₂含量，简便快捷，避开了用重量法测定SiO₂的过滤、恒重、回收过程，大大提高了测试速度。精密度和准确度均能够满足质量要求。

2. 实验部分

2.1. 仪器及工作条件

2.1.1. 仪器型号

美国热电(Thermo)等离子发射光谱 6300。

2.1.2. 工作条件

发生器功率：1.15 KW；
冷却气压力：0.6 MPa；
辅助气流量：1.00 L/min；
雾化气压力：0.2 MPa；
样品提升量：1.5 mL/min；
观测高度：12.0 mm。

2.1.3. 各元素分析线选择[2]

Al₂O₃: 308.2；
Fe₂O₃: 259.9；
TiO₂: 334.9；
CaO: 317.9；
MgO: 279.0；

K₂O: 766.4;
 Na₂O: 588.9;
 MnO: 257.6;
 P₂O₅: 177.4;
 BaO: 455.4;
 NiO: 231.6;
 Cr₂O₃: 283.5;
 CoO: 228.6。

2.2. 标准溶液及主要试剂

2.2.1. 标准溶液

三氧化铝标准溶液 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HCl;
 三氧化二铁标准溶液 $\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HCl;
 二氧化钛标准溶液 $\rho(\text{TiO}_2) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 5% H₂SO₄;
 氧化钙标准溶液 $\rho(\text{CaO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HCl;
 氧化镁标准溶液 $\rho(\text{MgO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HCl;
 氧化钾标准溶液 $\rho(\text{K}_2\text{O}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质水;
 氧化钠标准溶液 $\rho(\text{Na}_2\text{O}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质水;
 氧化锰标准溶液 $\rho(\text{MnO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 5% H₂SO₄;
 五氧化二磷标准溶液 $\rho(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.500 \text{ mg/mL}$, 介质水;
 氧化钡标准溶液 $\rho(\text{BaO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HCl;
 氧化镍标准溶液 $\rho(\text{NiO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HCl;
 三氧化二铬标准溶液 $\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HCl;
 氧化钴标准溶液 $\rho(\text{CoO}) = 1.00 \text{ mg/mL}$, 介质 2% HNO₃。

2.2.2. 主要试剂

分析纯 HCl;
 分析纯 HF;
 分析纯 HClO₄。

2.3. 样品的消解、标准曲线的绘制及测试

准确称取烘干试样 0.1 g (精确至 0.0001 g) 于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加入 5 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸置于电热板上低温加热至冒白烟, 再加入 1 mL 高氯酸至白烟冒尽取下, 用少量蒸馏水冲洗杯壁, 加入 10 mL HCl 低温加热至盐类完全溶解, 取下冷却定容至 100 mL 容量瓶中, 同时随样品进行同批次试剂空白实验。按照 1.1 仪器条件测试 1.1.3 各元素含量[3]。

准确称取烘干试样 1 g (精确至 0.0001 g), 放入已灼烧至恒重的瓷坩埚中, 在高温炉内先低温加热, 然后逐渐升温至 1000℃ 灼烧 40 min。取出坩埚, 在室温下冷却 2 min 后迅速放入干燥器中, 冷却 30 min, 称重。再灼烧重复以上步骤直至恒重。计算灼烧减量。

按下式计算二氧化硅含量:

$$w(\text{SiO}_2) = 100\% - \text{Sum} - \text{LOI}$$

式中: $w(\text{SiO}_2)$ 表示二氧化硅质量分数, %; Sum 表示除二氧化硅以外的杂项元素含量和, %; LOI 表示

灼烧减量，%。

3. 结果及讨论

3.1. 标准曲线的绘制

硅酸盐岩石的组成千差万别，石英岩其 SiO_2 [$\omega(\text{SiO}_2)$] 含量可高达 99%；由岩浆固化生成的火成岩，可根据不同的 SiO_2 含量划分为酸性岩 $\omega(\text{SiO}_2) > 65\%$ ，中性岩 $\omega(\text{SiO}_2) 52\% \sim 65\%$ ，基性岩 $\omega(\text{SiO}_2) 45\% \sim 52\%$ ，超基性岩 $\omega(\text{SiO}_2) < 45\%$ [4]。其他 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na 等的氧化物在不同的试样中可能有数量级的差别。因此在硅酸盐岩石的测试中标准曲线要根据不同的岩石性质组分含量进行绘制。 $\omega(\text{SiO}_2)$ 含量较高的试样其他组分在标准曲线中的相对含量要降低，反之需要提高[5]。为防止元素之间的化学反应，除 BaO 外的其他主次元素配成混合标准曲线如表 1 (用两个浓度点做标准曲线)，所示；BaO 标准曲线如表 2 所示：

3.2. 对于不同岩性的硅酸盐岩石国家标准物质的测定实验

本实验选取了硅质砂岩成分分析标准物质 GBW03112、GBW03114 以及钾长石成分分析标准物质 GBW03116 平均测三次的结果分析(见表 3、表 4、表 5)

用此方法对北京中实国金能力验证硅酸岩岩石中化学成分分析（计划编号 NILPT-0536）所得测定结果如下(见图 1)。

Table 1. The mixture standard curve
表 1. 混合标准曲线

组分名称	浓度 1 点($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	浓度 2 点($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Al_2O_3	100	500
Fe_2O_3	100	500
CaO	100	500
MgO	100	500
K_2O	100	500
Na_2O	100	500
MnO	10	50
TiO_2	20	100
P_2O_5	10	50
NiO	10	50
Cr_2O_3	10	50
CoO	10	50

Table 2. BaO standard curve
表 2. BaO 标准曲线

组分名称	浓度 1 点($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	浓度 2 点($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
BaO	20	100

Table 3. GBW03112
表 3. GBW03112

	标准值	三次测得值			平均值	准确度 RE (%)	RSD (%)
		1	2	3	x		
Al ₂ O ₃	0.84 ± 0.04	0.81	0.84	0.85	0.83	99.2	2.50
Fe ₂ O ₃	0.093 ± 0.004	0.095	0.096	0.096	0.096	102.9	0.60
CaO	0.077 ± 0.008	0.082	0.075	0.078	0.078	101.3	4.48
MgO	0.066 ± 0.003	0.066	0.068	0.065	0.066	100.0	2.30
K ₂ O	0.061 ± 0.005	0.058	0.063	0.064	0.062	106.9	5.21
Na ₂ O	0.021 ± 0.004	0.022	0.019	0.024	0.022	104.8	11.62
MnO	(0.0016)	0.0011	0.0021	0.0020	0.0017	106.3	31.77
TiO ₂	0.020 ± 0.002	0.021	0.022	0.019	0.021	105.0	7.39
P ₂ O ₅	(0.0041)	0.0044	0.0037	0.0039	0.0040	97.6	9.01
NiO	---	---	---	---	---	---	---
Cr ₂ O ₃	0.0034 ± 0.0010	0.00038	0.00026	0.00029	0.00031	91.2	20.15
CoO	---	---	---	---	---	---	---
BaO	---	---	---	---	---	---	---
L.O.I	0.24 ± 0.04	0.27	0.25	0.25	0.26	108.3	4.50
SiO ₂	98.51 ± 0.09	98.57	98.56	98.54	98.56	100.0	0.01

Table 4. GBW03114
表 4. GBW03114

	标准值	三次测得值			平均值	准确度 RE (%)	RSD (%)
		1	2	3	x		
Al ₂ O ₃	5.48 ± 0.07	5.50	5.52	5.47	5.50	100.3	0.46
Fe ₂ O ₃	0.48 ± 0.02	0.47	0.48	0.48	0.48	99.3	1.21
CaO	0.34 ± 0.02	0.36	0.34	0.34	0.35	102.0	3.33
MgO	0.16 ± 0.03	0.16	0.17	0.14	0.16	97.9	9.75
K ₂ O	2.07 ± 0.07	2.05	2.08	2.09	2.07	100.2	1.00
Na ₂ O	1.09 ± 0.05	1.11	1.07	1.13	1.10	101.2	2.77
MnO	(0.010)	0.012	0.012	0.008	0.011	106.7	21.65
TiO ₂	0.102 ± 0.010	0.107	0.103	0.093	0.101	99.0	7.14
P ₂ O ₅	(0.014)	0.011	0.016	0.012	0.013	92.9	20.35
NiO	---	---	---	---	---	---	---
Cr ₂ O ₃	0.0012 ± 0.0002	0.0010	0.0011	0.0011	0.0011	88.9	5.41
CoO	---	---	---	---	---	---	---
BaO	---	---	---	---	---	---	---
L.O.I	0.53 ± 0.06	0.51	0.53	0.54	0.53	99.4	2.90
SiO ₂	89.59 ± 0.13	89.70	89.67	89.69	89.69	100.1	0.02

Table 5. GBW03116
表 5. GBW03116

	标准值	测得值			平均值 x	准确度 RE (%)	RSD (%)
		1	2	3			
Al ₂ O ₃	18.63±0.15	18.57	18.70	18.66	18.64	100.1	0.36
Fe ₂ O ₃	0.19±0.02	0.19	0.19	0.20	0.19	101.8	2.99
CaO	0.76±0.06	0.77	0.79	0.72	0.76	100.0	4.74
MgO	0.054±0.011	0.059	0.051	0.054	0.055	101.2	7.39
K ₂ O	9.6±0.11	9.7	9.4	9.6	9.6	99.7	1.60
Na ₂ O	3.69±0.11	3.62	3.72	3.66	3.67	99.4	1.37
TiO ₂	0.048±0.007	0.044	0.049	0.047	0.047	97.2	5.39
L.O.I	0.86±0.06	0.83	0.88	0.89	0.87	100.8	3.71
SiO ₂	66.26±0.15	66.22	66.22	66.17	66.20	99.9	0.04

计划编号及名称: NIL PT-0536 硅酸盐岩石中化学成分分析
实验室名称: 山东省第八地质矿产勘查院实验室 实验室代码: 12

样品	测试项目	实验室结果 (%)	稳健平均值 (%)	稳健标准差 (%)	Z比分数
硅酸盐岩石 121022014010000	SiO ₂	72.01	72.00	0.45	0
	CaO	2.14	2.09	0.074	0.7
	MgO	0.280	0.301	0.022	-1.0
	Al ₂ O ₃	15.21	15.22	0.19	-0.1
	Fe ₂ O ₃	1.56	1.58	0.056	-0.4

Figure 1. The results of ability to verify
图 1. 测定结果

3.3. 讨论

通过上述验证试验三次所测得标准样品值与标准值的准确度及精密度以及通过能力验证结果分析, 此方法完全满足硅酸盐岩石样品中的二氧化硅测定要求。

4. 结语

本方法在测试硅酸盐岩石矿物二氧化硅的分析中, 开辟了一条新的思路。避开了经典方法中繁琐的碱熔融提取、蒸干、过滤、恒重、回收等过程, 从而大大提高了分析速度, 而且完全能够满足质量要求, 因此此方法的推广和应用具有一定的现实意义。

参考文献 (References)

- [1] 陈永欣, 阮贵武, 谢毓群, 蔡维专 (2008) 电感耦合等离子体发射光谱法测定高岭土中杂质元素《岩矿测试》.
- [2] 魏晶晶, 薛秋红, 刘心同, 单宝田, 丁玉龙 (2011) 电感耦合等离子体发射光谱法测定石英砂中 15 杂质元素《岩矿测试》.
- [3] 安杰伦科技 (2013) 墨尔本微波等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定地质样品中的主量和微量元素《中国无机分析化学》.
- [4] 《岩石矿物分析》第四版、第二分册.
- [5] GB/T14506.30-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第 29 部分: 44 个元素量测定.