ICS 73.080
D 53

中华人民共和国国家标准

GB/T 14506.28—2010
代替 GB/T 14506.28—1993

硅酸盐岩石化学分析方法 第28部分:16个主次成分量测定

**Methods for chemical analysis of silicate rocks—
Part 28:Determination of 16 major and minor elements content**

2010-11-10 发布　　2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

GB/T 14506《硅酸盐岩石化学分析方法》由以下30部分组成：

——第1部分：吸附水量测定；

——第2部分：化合水量测定；

——第3部分：二氧化硅量测定；

——第4部分：三氧化二铝量测定；

——第5部分：总铁量测定；

——第6部分：氧化钙量测定；

——第7部分：氧化镁量测定；

——第8部分：二氧化钛量测定；

——第9部分：五氧化二磷量测定；

——第10部分：氧化锰量测定；

——第11部分：氧化钾和氧化钠量测定；

——第12部分：氟量测定；

——第13部分：硫量测定；

——第14部分：氧化亚铁量测定；

——第15部分：锂量测定；

——第16部分：铷量测定；

——第17部分：锶量测定；

——第18部分：铜量测定；

——第19部分：铅量测定；

——第20部分：锌量测定；

——第21部分：镍和钴量测定；

——第22部分：钒量测定；

——第23部分：铬量测定；

——第24部分：镉量测定；

——第25部分：钼和钨量测定；

——第26部分：钴量测定；

——第27部分：镍量测定；

——第28部分：16个主次成分量测定；

——第29部分：稀土等22个元素量测定；

——第30部分：44个元素量测定。

本部分为GB/T 14506的第28部分。

本部分代替GB/T 14506.28—1993《硅酸盐岩石化学分析方法　X射线荧光光谱法测定主、次元素量》。

本部分与GB/T 14506.28—1993相比主要变化如下：

——修改补充了名称为16个主次成分量测定；

——增加了规范性引用文件。

本部分的附录A为规范性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分起草单位:国家地质实验测试中心。

本部分主要起草人:王苏明、颜茂弘。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 14506.28—1993。

硅酸盐岩石化学分析方法
第28部分:16个主次成分量测定

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 14506的本部分规定了硅酸盐岩石中主、次成分量的测定方法。

本部分适用于硅酸盐岩石中二氧化硅、三氧化二铝、全铁(以TFe_2O_3表示)、氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾、二氧化钛 、氧化锰、五氧化二磷、氧化钡、三氧化二铬、镍、铜、锶和锆量等主、次成分量的测定,也适用于土壤和水系沉积物中上述成分量的测定。

硅酸盐岩石中主、次成分量的测定范围见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过GB/T 14506的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 第1部分:吸附水量测定

3 原理

试料用无水四硼酸锂熔融,以硝酸铵为氧化剂,加氟化锂和少量溴化锂作助熔剂和脱模剂。试料与熔剂的质量比为1∶8。在熔样机上于1 150 ℃～1 250 ℃熔融,制成玻璃样片。在X射线荧光光谱仪上进行测量,除镍、铜、锶和锆用康普顿散射线作内标校正基体效应外,其余各分析元素均用理论α系数校正元素间的吸收-增强效应,根据荧光强度计算主、次成分的量。

4 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用分析纯试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水。

4.1 无水四硼酸锂:在700 ℃灼烧2 h。

4.2 氟化锂:在105 ℃烘2 h～4 h。

4.3 硝酸铵:在105 ℃烘2 h～4 h。

4.4 溴化锂溶液(15 g/L)。

5 仪器

5.1 铂-金合金坩埚(95%Pt+5%Au),规格:30 mL。若试料在坩埚中熔融后直接成型,则要求坩埚底面内壁平整光滑。规格:上端内径45 mm,下端内径33 mm,高25 mm。

5.2 铂-金合金铸模(95%Pt+5%Au),规格:上端内径34 mm,下端内径32 mm,高3 mm。铸模材料厚度约1 mm,使其不易变形。铸模定期用粒度为14 μm的金钢砂软膏抛光,使玻璃片易从铸模中剥离而不破裂。

5.3 熔样机：自动火焰熔样机或高频电感熔样机。

5.4 波长色散X射线荧光光谱仪：端窗铑靶X射线管，功率3 kW。

5.5 天平：三级，感量0.1 mg。

6 试样

6.1 试样粒径应小于74 μm。

6.2 试样应在105 ℃预干燥2 h～4 h，置于干燥器中，冷却至室温。

6.3 对易吸水的岩石，应取空气干燥试样，在称样的同时按GB/T 14506.1进行吸附水量的测定。最终以干态计算结果。

7 分析步骤

7.1 测定数量

同一试料，在同一实验室，应由同一操作者在不同时间内进行2次～3次测定。

7.2 试样

称取0.7g试料，精确至0.1 mg。

7.3 验证试验

随同试料分析同类型的标准物质。

7.4 测定

7.4.1 样片的制备

7.4.1.1 混合

将试料(7.2)置于25 mL瓷坩埚中，加入5.200 g±0.001 g无水四硼酸锂(4.1)、0.400 g±0.001 g氟化锂(4.2)和0.30 g±0.01 g硝酸铵(4.3)搅拌均匀，移入铂-金合金坩埚中。

7.4.1.2 烘干

于装有试料的坩埚(7.4.1.1)中，加入1 mL溴化锂溶液(4.4)，置于电热板上烘干。

7.4.1.3 熔融

将坩埚置于自动火焰熔样机上，盖上坩埚盖，以丙烷气为燃气，氧气助燃，于1 150 ℃～1 250 ℃熔融10 min～15 min。熔融过程中要转动坩埚，使粘在坩埚壁上的小熔珠和试料进入熔融体中。每隔一定时间，熔样机自动摇动坩埚，将气泡赶尽，并使熔融物混匀。

7.4.1.4 浇铸

7.4.1.4.1 熔融物在铸模中浇铸成型。熔样机自动将坩埚内熔融物倾入已加热至800 ℃的铸模中。移离火焰，通压缩空气冷却。已成型的玻璃圆片与铸模剥离。

7.4.1.4.2 熔融物在坩埚内直接成型。熔融物也可在坩埚内冷却直接成型。玻璃样片与坩埚自然剥离。

7.4.1.5 样片的保存

取出样片，贴上标签，放于干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时，只能拿样片的边缘，避免X射线测量面的沾污。

7.4.2 标准化样片的制备

选择某些分析元素含量适中的国家一级标准物质作为标准化试样，以下按(7.4.1.1)～(7.4.1.5)步骤制备成样片。

7.4.3 X射线荧光光谱分析

7.4.3.1 测量条件

在X射线管电压为50 kV，电流为50 mA，粗狭缝，视野光栏直径为30 mm条件下，各主次成分量分析元素的测量条件见表1。

表 1　测量条件

组分	分析线	分析晶体	2θ/(°)		计数时间/s		探测器	pHA[b]	衰减器	干扰谱线
			峰值[f]	背景	峰值	背景				
Na_2O	K_α	TAP	55.15	58.50	100	40	F-PC[c]	7～35	1	
MgO	K_α	TAP	45.17	48	100	20	F-PC	7～35	1	Ca $K_{\alpha2}$
Al_2O_3	K_α	PET	144.70	140	20	10	F-PC	7～35	1	Ca $K_{\alpha2}$
SiO_2	Kα	SbIn	144.66	140	20	10	F-PC	10～35	1/3	
P_2O_5	K_α	Ge(111)[a]	141.15	144	40	10	F-PC	10～35	1	
K_2O	K_α	LiF(200)	136.70	140	20	10	F-PC	10～30	1	
CaO	K_α	LiF(200)	113.15	110	20	10	F-PC	10～35	1/3	
TiO_2[d]	K_α	LiF(200)	86.19	88.50	40	10	F-PC	10～30	1	
V_2O_5	K_α	LiF(200)	77.00	78	40	20	F-PC	5～35	1	Ti $K_{\beta1}$
Cr_2O_3	K_α	LiF(200)	69.40	70.50	40	20	F-PC	5～35	1	V $K_{\beta1}$
MnO	K_α	LiF(200)	63.01	64.50	40	20	F-PC	5～35	1	Cr $K_{\beta1}$
Fe_2O_3	$L_{\alpha1}$	LiF(200)	57.52	55	20	10	SC[e]	7～35	1/3	
BaO	K_α	LiF(200)	87.23	88	40	20	F-PC	10～30	1	Ti K_α
Ni	K_α	LiF(200)	48.66	49.70	40	20	SC	7～35	1	
Cu	K_α	LiF(200)	45.02	47	40	20	SC	7～35	1	
Sr	K_α	LiF(200)	25.13	25.70	40	20	SC	7～35	1	
Zr	K_α	LiF(200)	22.54	23.20	40	20	SC	7～35	1	Sr $K_{\beta1}$
Rh	$K_{\alpha,c}$	LiF(200)	18.84		10		SC	7～35	1	

[a] 对 PK_α 线推荐采用不反射二级线的 Ge(111)晶体。若用 PET 晶体，扣除 Ca K_β Ⅱ线对 P K_α 线干扰。

[b] 脉冲高度分析器的下限和上限。

[c] 流气正比计数器。

[d] 用于校正钒对铬的谱线重叠干扰。

[e] 闪烁计数器。

[f] 峰值是指实测值而非理论值。

7.4.3.2　背景校正

采用一点法扣背景。按式(1)计算扣除背景的分析线强度：

$$I_N = I_P - I_B \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

I_N——扣除背景的分析线强度；

I_P——峰值强度；

I_B——背景强度。

7.4.3.3　仪器漂移校正

通过标准化样片测量校正仪器漂移。

7.4.4　校准系列的配制

7.4.4.1　标准样片的制备

选用硅酸盐岩石、超基性岩石、砂岩、黏土、土壤和水系沉积物国家一级标准物质作为标准绘制校准

曲线。每个元素都应有一个具有足够的含量范围又有一定梯度的标准系列。如上述标准物质不能完全满足时，应加配适当人工混合标准补充之。校准系列范围见表2。

表2 校准系列范围 %

组分	含量范围	组分	含量范围	组分	含量范围
Na_2O	0.06～7.16	CaO	0.07～20.51	Ni	0.000 2～0.25
MgO	0.08～41.03	TiO_2	0.01～7.69	Cu	0.000 4～0.12
Al_2O_3	0.21～36.74	Cr_2O_3	0.000 3～1.56	Sr	0.002 5～0.12
SiO_2	18.98～98.51	MnO	0.002～0.32	Zr	0.002 9～0.15
P_2O_5	0.004～0.95	TFe_2O_3	0.09～24.75		
K_2O	0.01～7.48	BaO	0.005～0.21		

标准样片的制备，按(7.4.1.1)～(7.4.1.5)步骤进行。

7.4.4.2 校准与校正

校准、基体效应校正和谱线重叠干扰校正采用数学方法进行回归。计算公式为：

$$W_i=(aI_i^2+bI_i+c)(1+\sum\alpha_{ij}W_j)+\sum B_{ik}W_k \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

W_i——标准物质中分析元素 i 的认定值(或未知样品中分析元素 i 基体校正后的含量)；

a、b、c——分析元素 i 的校准曲线常数；

I_i——标准物质(或未知样品)中分析元素 i 的X射线强度(或内标强度比)；

α_{ij}——共存元素 j 对分析元素 i 的影响系数(理论 α 系数)；

W_j——共存元素 j 的含量；

B_{ik}——干扰元素 k 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数；

W_k——干扰元素 k 的含量(或X射线强度)。

标准物质分析元素 i 的推荐值经理论 α 系数校正基体效应得表观含量。分析元素的测量强度和表观含量，用公式(2)回归计算求得校准曲线常数 a、b、c。

镍、铜、锶和锆四元素则以强度与Rh K_α 线康普顿散射强度之比值与推荐值回归分析进行校准。

对有谱线重叠干扰的元素，则须进行谱线重叠干扰校正。

当试料与熔剂质量比为1∶8时，消去烧失量的理论 α 系数计算值见表3。

表3 消去烧失量的理论 α 系数

成分	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	TFe_2O_3	BaO
Na_2O	0.074	0.095	0.110	0.121	0.131	0.160	0.182	0.220	0.238	0.286	0.338	0.359	0.373
MgO	0.350	0.107	0.117	0.131	0.141	0.163	0.184	0.223	0.241	0.289	0.343	0.363	0.528
Al_2O_3	0.353	0.387	0.138	0.143	0.155	0.165	0.187	0.225	0.245	0.294	0.348	0.369	0.628
SiO_2	0.354	0.388	0.430	0.171	0.173	0.169	0.190	0.228	0.247	0.296	0.352	0.374	0.651
P_2O_5	0.355	0.390	0.432	0.471	0.211	0.171	0.191	0.229	0.248	0.299	0.356	0.377	0.672
K_2O	0.352	0.388	0.432	0.472	0.525	0.337	0.210	0.195	0.198	0.225	0.265	0.287	0.797
CaO	0.350	0.386	0.430	0.471	0.525	1.584	0.393	0.213	0.208	0.235	0.273	0.291	0.848
TiO_2	0.350	0.385	0.431	0.472	0.527	1.603	1.596	0.475	0.441	0.243	0.268	0.276	1.181
V_2O_5	0.351	0.387	0.432	0.473	0.530	1.615	1.609	0.487	0.517	0.566	0.273	0.273	1.316

表 3（续）

成分	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	TFe_2O_3	BaO
Cr_2O_3	0.344	0.381	0.426	0.468	0.524	1.612	1.607	1.740	0.517	0.664	0.686	0.266	2.894
MnO	0.337	0.375	0.420	0.462	0.518	1.609	1.603	1.739	1.824	0.663	0.812	0.701	3.759
TFe_2O_3	0.342	0.379	0.425	0.467	0.524	1.623	1.618	1.756	1.842	2.467	0.820	0.838	4.322
BaO	0.346	0.384	0.428	0.469	0.524	1.599	1.592	0.439	0.447	0.327	0.289	0.261	1.193

注 1：仪器参数：入射角 63°，出射角 40°，X 射线管靶角 90°，X 射线管的铍窗厚度 127 μm，铑靶：50 kV。

注 2：V_2O_5 用于校正钒对铬的谱线重叠干扰。

7.4.5 测量

7.4.5.1 输入分析元素的有关参数

输入分析元素测量条件，理论 α 系数和标准物质中各元素的含量（推荐值）。

7.4.5.2 测量标准化样品

输入标准化样品名称，测量标准化样品的元素分析线强度。

7.4.5.3 测量标准物质

输入标准物质名称，测量标准物质的元素分析线强度。

7.4.5.4 回归分析

测得一系列标准样片各分析元素的强度，利用数学校正模式进行回归分析，求得校准曲线常数 a、b、c 和谱线重叠干扰校正系数 B_{ik} 存入计算机软件。

7.4.5.5 测量未知样品

输入未知样品名称。先测量标准化样片，然后测量未知样片元素分析线的强度。

8 结果计算

测得未知样片分析元素的强度，由计算机软件按公式(2)计算含量并自动打印出分析结果。

9 精密度

硅酸盐岩石中 16 个主次元素量测定结果的精密度见表 4。

表 4 精密度 %

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Na_2O	0.30～7.1	$r=0.096+0.016\ 8m$	$R=0.104+0.047\ 6m$
MgO	0.20～40	$r=0.057+0.007\ 3m$	$R=0.084+0.017\ 1m$
Al_2O_3	0.30～21	$r=0.067+0.009\ 9m$	$R=0.104+0.014\ 6m$
SiO_2	32～90	$r=0.315+0.002\ 0m$	$R=0.503+0.003\ 2m$
P_2O_5	0.01～0.95	$r=0.006+0.016\ 6m$	$R=0.007+0.029\ 5m$
K_2O	0.10～7.4	$r=0.011\ 5+0.011\ 7m$	$R=0.021+0.018\ 8m$
CaO	0.10～10	$r=0.052\ 7m^{0.35}$	$R=0.062+0.024\ 0m$
TiO_2	0.02～7.5	$r=0.008+0.010\ 0m$	$R=0.008+0.017\ 3m$
Cr_2O_3	0.005～1.3	$r=0.016\ 4m^{0.41}$	$R=0.037m^{0.49}$
MnO	0.02～0.21	$r=0.002+0.037\ 0m$	$R=0.004+0.044\ 4m$

表 4（续）

%

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Fe_2O_3	0.31～24	$r=0.059+0.006\ 9m$	$R=0.086+0.016\ 5m$
BaO	0.02～0.20	$r=0.005+0.077\ 2m$	$R=0.010+0.061\ 5m$
Ni	0.002～0.25	$r=0.001+0.043\ 5m$	$R=0.033m^{0.51L}$
Cu	0.002～0.006	$r=0.001+0.214m$	$R=0.001+0.393\ 2m$
Sr	0.005～0.12	$r=0.001+0.019\ 4m$	$R=0.002+0.061\ 3m$
Zr	0.009～0.15	$r=0.004m^{0.36}$	$R=0.002+0.051\ 9m$
注：本精密度数据是由 6 个实验室对 28 个水平的试样进行实验确定。			

附 录 A
（规范性附录）
硅酸盐岩石中主、次成分量的测定范围

本部分测定硅酸盐岩石中主、次成分量的测定范围见表 A.1。

表 A.1 硅酸盐岩石中主、次成分量的测定范围

成 分	测定范围/%	成 分	测定范围/%
Na_2O	0.3～7	Cr_2O_3	0.005～1.5
MgO	0.2～41	MnO	0.02～0.32
Al_2O_3	0.3～36	TFe_2O_3	0.3～24
SiO_2	19～98	BaO	0.02～0.21
P_2O_5	0.01～0.95	Ni	0.002～0.25
K_2O	0.1～7.4	Cu	0.002～0.12
CaO	0.1～20	Sr	0.005～0.12
TiO_2	0.02～7.5	Zr	0.009～0.15

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
硅酸盐岩石化学分析方法
第 28 部分:16 个主次成分量测定
GB/T 14506.28—2010
*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045
网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷
*
书号:155066·1-40972

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

GB/T 14506.28-2010