



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112229941 A

(43) 申请公布日 2021.01.15

(21) 申请号 202011056766.3

(22) 申请日 2020.09.29

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所  
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 高剑峰 刘燕 漆亮

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250

代理人 李静

(51) Int. Cl.

G01N 30/96 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 1/38 (2006.01)

G01N 1/44 (2006.01)

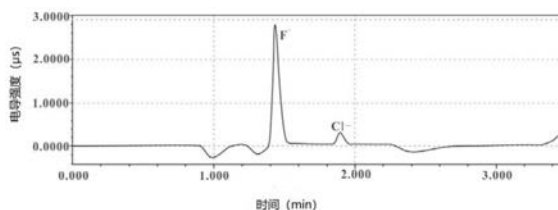
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种地质样品中的卤素检测方法

(57) 摘要

本发明公开一种地质样品中的卤素检测方法,首先将待测样品通过碱融法处理,使得待检测的氟和氯转移为溶液,然后通过离子色谱仪进行检测。本发明将碱熔与离子色谱仪的结合,实现了同时消解多个样品,节省了前处理时间,并且高精度的离子色谱实现了F,Cl元素的同时测定,具有推广的广泛性。



1. 一种地质样品中的卤素检测方法,其特征在于,所述检测方法为通过碱融法将待测样品中的氟和氯元素转化为溶于水的物质,然后通过离子色谱进行检测。

2. 根据权利要求1所述的检测方法,其特征在于,所述检测方法包括如下步骤:

S1: 将待测样品粉末与氢氧化钠溶液充分混合后蒸干;

S2: 将所述S1中蒸干后的物质于500°C-600°C下灼烧30-40分钟;

S3: 取出灼烧物,加入去离子水煮沸10-15分钟;

S4: 向S3煮沸步骤完成后的混合物中加入去离子水稀释后摇匀过夜;

S5: 以1500rpm-2500rpm离心5-8分钟分离S4中摇匀过夜后的物质,取上层清液稀释,得到待测溶液;

S6: 制作氟和氯的标准曲线;

S7: 使用离子色谱检测待测溶液,得到待测溶液的离子色谱图,根据氟和氯的标准曲线,计算待测溶液中氟和氯的质量,然后计算待测样品中氟和氯的质量。

3. 根据权利要求2所述的检测方法,其特征在于,S5中,所述待测溶液中的NaOH浓度不大于0.0375wt%。

4. 根据权利要求2或3所述的检测方法,其特征在于,S1中,待测样品粉末质量为0.05g-0.1g,加入0.6mL-1.2mL 15wt%-20wt%的氢氧化钠溶液。

5. 根据权利要求4所述的检测方法,其特征在于,待测样品粉末质量为0.05g,加入0.6mL15wt%的氢氧化钠溶液。

6. 根据权利要求1所述的检测方法,其特征在于,所述一系列氟和氯的标准样品为NaCl、NaF和NaOH的混合溶液。

7. 根据权利要求6所述的检测方法,其特征在于,所述一系列氟和氯的标准样品的配置方法包括:

首先将NaCl和NaF分别溶于水,得到1mg/mL的NaCl溶液和1mg/mL的NaF溶液,利用母液称量法分别配制4μg/mL、10μg/mL、40μg/mL、200μg/mL和400μg/mL的NaF、NaCl混合标准溶液;

然后分别取0.6mL15%NaOH溶液和0.700g的NaCl、NaF混合标准溶液于置于15mL离心管中,稀释至14g;

最后分别将获得的各浓度混合溶液0.2mL清液于5mL离心管中稀释至4mL,得到一系列氟和氯的标准样品,所得一系列氟和氯的标准样品中氟和氯的浓度相同,分别为0.010μg/mL,0.025μg/mL,0.100μg/mL,0.500μg/mL,1μg/mL。

8. 根据权利要求2-7任一权利要求所述的检测方法,其特征在于,S1-S4中使用的容器为银坩埚。

9. 根据权利要求8所述的检测方法,其特征在于,所述银坩埚在使用前后进行清洁处理,所述清洁处理为先加入稀盐酸于煮沸5-10分钟,然后在850°C灼烧1-2h。

## 一种地质样品中的卤素检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及地质检测领域,具体涉及一种地质样品中的卤素检测方法。

### 背景技术

[0002] 氟和氯都是卤素元素,化学性质活泼,易挥发。氟、氯作为矿化剂,在成矿过程中扮演着重要的角色,Cu、Pb、Zn、Au易与Cl<sup>-</sup>形成比较稳定的络合物而随流体搬运,富氟的流体有助于W、Sn、Mo、Nb、Ta等成矿元素的搬运迁移。近年来,氟、氯在这些元素成矿过程中的作用引起了广大地质学者的关注,但由于缺乏一个广泛的氟、氯分析技术,使得缺少对这些成矿系统的F和Cl地球化学研究,F和Cl在矿化过程中的作用尚不清楚。

[0003] 现已有的卤素元素分析方法大多用于植物,食物,原油,水泥,煤,土壤,海洋地质样品的分析,很少有专门用于岩石地质样品分析。主要的分析方法有直接分析和间接分析两种,直接分析采用样品直接进样,不需要前处理,而间接分析需要对样品进行一个预处理,采用溶液进样。

[0004] 直接分析主要有早年间的中子活化法,X射线荧光光谱法(XRF),原子吸收光谱法(AAS),近10年发展起来的分子吸收光谱法(HR-CS-MAS),激光诱导击穿光谱(LIBS),电子探针(EMP)。中子活化法、XRF、AAS和HR-CS-MAS都不能实现同时测定氟和氯,而LA-ICP-MS只能用于测定流体包裹体中的Cl和Br,EMP仅用于单矿物的氟和氯分析。

[0005] 间接分析包括比色法,离子选择性电极(ISE),电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES),离子色谱(IC)。但是,这些分析技术都需要预处理以获得用于分析的溶液,例如水浸,酸消化,微波诱导燃烧,高温水解等。而在得到溶液的时候,往往出现无法释放完全地质样品中的卤素元素的情况,或是有耗时过长,成本过高的问题。同时,现有的很多方法仅能测定原子质量相对高一些的Cl和Br,未能实现对原子质量更小的卤素元素F的定量分析。

### 发明内容

[0006] 因此,本发明要解决的技术问题在于现有检测方法无法对地质样品中的氯和氟进行定量检测的问题,从而提供一种地质样品中的卤素检测方法。

[0007] 为此,本发明采用如下技术方案:

[0008] 本发明提供一种地质样品中的卤素检测方法,所述检测方法为通过碱融法将待测样品中的氟和氯元素转化为溶于水的物质,然后通过离子色谱进行检测。

[0009] 所述检测方法包括如下步骤:

[0010] S1:将待测样品粉末与氢氧化钠溶液充分混合后蒸干;

[0011] S2:将所述S1中蒸干后的物质于500℃-600℃下灼烧30-40分钟;

[0012] S3:取出灼烧物,加入去离子水煮沸10-15分钟;

[0013] S4:向S3煮沸步骤完成后的混合物中加入去离子水稀释后摇匀过夜;

[0014] S5:以1500rpm-2500rpm离心5-8分钟分离S4中摇匀过夜后的物质,取上层清液稀

释,得到待测溶液;

[0015] S6:制作氟和氯的标准曲线;

[0016] S7:使用离子色谱检测待测溶液,得到待测溶液的离子色谱图,根据氟和氯的标准曲线,计算待测溶液中氟和氯的质量,然后计算待测样品中氟和氯的质量。

[0017] 进一步地,S5中,所述待测溶液中的NaOH浓度不大于0.0375wt%。

[0018] S1中,待测样品粉末质量为0.05g-0.1g,加入0.6mL-1.2mL15wt%-20wt%的氢氧化钠溶液;

[0019] 优选地,待测样品粉末质量为0.05g,加入0.6mL15wt%的氢氧化钠溶液。

[0020] 进一步地,所述一系列氟和氯的标准样品为NaCl、NaF和NaOH的混合溶液。

[0021] 所述一系列氟和氯的标准样品的配置方法包括:

[0022] 首先将NaCl和NaF分别溶于水,得到1mg/mL的NaCl溶液和1mg/mL的NaF溶液,利用母液称量法分别配制4 $\mu$ g/mL、10 $\mu$ g/mL、40 $\mu$ g/mL、200 $\mu$ g/mL和400 $\mu$ g/mL的NaF、NaCl混合标准溶液;

[0023] 然后分别取0.6mL15%NaOH溶液和0.700g的NaCl、NaF混合标准溶液于置于15mL离心管中,使用天平称量,将混合溶液稀释至14g;

[0024] 最后分别将获得的各浓度混合溶液0.2mL清液于5mL离心管中稀释至4mL,得到一系列氟和氯的标准样品,所得一系列氟和氯的标准样品中氟和氯的浓度相同,分别为0.010 $\mu$ g/mL,0.025 $\mu$ g/mL,0.100 $\mu$ g/mL,0.500 $\mu$ g/mL,1 $\mu$ g/mL。

[0025] S6中氟和氯的标准曲线为 $y=k \times m+b$ ,其中, $y$ 为样品氟或氯的离子谱图峰面积, $m$ 为样品中氟或氯的质量, $k$ 为方程的斜率, $b$ 为方程的截距。

[0026] 优选地,S1-S4中,使用的容器为银坩埚。

[0027] 进一步地,所述银坩埚在使用前后进行清洁处理,所述清洁处理为先加入稀盐酸于煮沸5-10分钟,然后在850 $^{\circ}$ C灼烧1-2h。

[0028] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0029] (1)本发明将碱熔与离子色谱仪的结合,实现了同时消解多个样品,节省了前处理时间,并且高精度的离子色谱实现了F、Cl元素的同时测定,具有推广的广泛性。

[0030] (2)本发明用NaOH溶液消解样品,避免了样品消解不充分,避免了F和Cl的挥发,碱熔消解残余物进一步水浸,也减少了实验过程中的F、Cl丢失;和离子色谱配合可达ppb-ppt级的高精度分析的结合,使得该方法可用于含量较低的样品的分析测试。

[0031] (3)由于实验在离子色谱谱图中的第一个峰是OH $^{-}$ ,而第二个和第三个峰才是F $^{-}$ 和Cl $^{-}$ 的峰,随着OH $^{-}$ 浓度的增加,F $^{-}$ 和Cl $^{-}$ 的出峰时间前移动,OH $^{-}$ 的峰极大程度地抑制了F $^{-}$ 的峰值,本发明将待测溶液中的NaOH浓度限制在不大于0.0375wt%,使得F $^{-}$ 的峰值不会受到OH $^{-}$ 峰的影响,减少实验的误差。

[0032] (4)本发明使用的待测样品和NaOH的溶液量都很小,对比早年间已有的碱熔消解方法操作更简单、化学试剂用量更少,减少了试验空白,极大地降低了成本。

[0033] (5)本发明使用的器材为银坩埚和离心管,在使用后都可以经过清洁重复利用,减少了耗材。

## 附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0035] 图1为本发明实施例1中的GSP-2样品的离子色谱图;

[0036] 图2为本发明实施例1和实施例2中得到的样品氟含量和参考值的对比图;

[0037] 图3为本发明实施例1和实施例2中得到的样品氯含量和参考值的对比图。

## 具体实施方式

[0038] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产物,均落在本发明的保护范围之内。

[0039] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。

[0040] 本发明具体实施方式中使用的岩石样品出处分别为:

[0041] GSR-1、GSR-2、GSR-3、GSR-7:来源为国家地质分析研究中心);

[0042] BHVO-1、BCR-2、BIR-1、AGV-2、STM-1、G-2、GSP-2、RGM-1:来源为美国地质勘探局(U.S.Geological Survey);

[0043] JG-1:来源为日本地质调查所(Geological Survey of Japan)。

[0044] 实施例1

[0045] 本发明提供一种地质样品中的卤素检测方法,其中待测样品分别为JG-1、G-2、RGM-1、AGV-2、BHVO-1和GSR-1,所述检测方法具体步骤如下:

[0046] (1) 向银坩埚内加入稀盐酸置于热板上,煮沸10分钟,然后在850℃灼烧2h;

[0047] (2) 称取0.05g待测样品粉末于银坩埚中,加入0.6mL15wt%氢氧化钠溶液充分混合后蒸干;

[0048] (3) 将银坩埚在600℃下灼烧30分钟;

[0049] (4) 取出灼烧后的银坩埚,加入去离子水煮沸10分钟;

[0050] (5) 将银坩埚中的液体和固体转移至15mL离心管中,使用天平称量,向溶液中加入去离子水稀释至14g后摇匀过夜;

[0051] (6) 将离心管以2500rpm离心5分钟,取上层清液0.2mL稀释到4mL,得到待测溶液;

[0052] (7) 将NaCl和NaF分别溶于水,得到1mg/mL的NaCl溶液和1mg/mL的NaF溶液,利用母液称量法分别配制4μg/mL、10μg/mL、40μg/mL、200μg/mL和400μg/mL的NaF、NaCl混合标准溶液;

[0053] (8) 分别取0.6mL15%NaOH溶液和0.700g的NaCl、NaF混合标准溶液于置于15mL离心管中,使用天平称量,将混合溶液稀释至14g;

[0054] (9) 分别将获得的各浓度混合溶液0.2mL清液于5mL离心管中稀释至4mL,得到一系列氟和氯的标准样品,所得一系列氟和氯的标准样品中氟和氯的浓度相同,分别为0.010μ

g/mL, 0.025 $\mu$ g/mL, 0.100 $\mu$ g/mL, 0.500 $\mu$ g/mL, 1 $\mu$ g/mL;

[0055] (10) 将一系列氟和氯的标准溶液用离子色谱进行检测, 制作氟和氯的标准曲线;

[0056] (11) 使用离子色谱检测待测溶液, 得到待测溶液的离子色谱图, 如图1所示为GSP-2的离子色谱图, 利用氟和氯的标准曲线计算待测溶液中氟和氯的质量, 然后计算待测样品中氟和氯的质量。

[0057] 实施例2

[0058] 本发明提供一种地质样品中的卤素检测方法, 其中待测样品分别为JG-1、G-2、RGM-1、AGV-2、BHVO-1和GSR-1, 所述检测方法具体步骤如下:

[0059] (1) 向银坩埚内加入稀盐酸置于热板上, 煮沸5分钟, 然后在850 $^{\circ}$ C灼烧1h;

[0060] (2) 称取0.1g待测样品粉末于银坩埚中, 加入1.2mL20wt%氢氧化钠溶液充分混合后蒸干;

[0061] (3) 将银坩埚在600 $^{\circ}$ C下灼烧30分钟;

[0062] (4) 取出灼烧后的银坩埚, 加入去离子水煮沸10分钟;

[0063] (5) 将银坩埚中的液体和固体转移至15mL离心管中, 使用天平称量, 向溶液中加入去离子水稀释至14g后摇匀过夜;

[0064] (6) 将离心管以1500rpm离心8分钟, 取上层清液0.1mL稀释到4mL, 得到待测溶液;

[0065] (7) 使用离子色谱检测待测溶液, 得到待测溶液的离子色谱图, 利用实施例1得到的氟和氯的标准曲线计算待测溶液中氟和氯的质量, 然后计算待测样品中氟和氯的质量。

[0066] 实施例3

[0067] 本发明提供一种地质样品中的卤素检测方法, 其中待测样品分别为GSR-2、GSR-3、GSR-7、BCR-2、BIR-1、STM-1和GSP-2, 所述检测方法具体步骤如下:

[0068] (1) 向银坩埚内加入稀盐酸置于热板上, 煮沸10分钟, 然后在850 $^{\circ}$ C灼烧2h;

[0069] (2) 称取0.05g待测样品粉末于银坩埚中, 加入0.6mL15wt%氢氧化钠溶液充分混合后蒸干;

[0070] (3) 将银坩埚在600 $^{\circ}$ C下灼烧30分钟;

[0071] (4) 取出灼烧后的银坩埚, 加入去离子水煮沸10分钟;

[0072] (5) 将银坩埚中的液体和固体转移至15mL离心管中, 使用天平称量, 向溶液中加入去离子水稀释至14g后摇匀过夜;

[0073] (6) 将离心管以2500rpm离心5分钟, 取上层清液0.2mL稀释到4mL, 得到待测溶液;

[0074] (7) 使用离子色谱检测待测溶液, 得到待测溶液的离子色谱图, 利用实施例1得到的氟和氯的标准曲线计算待测溶液中氟和氯的质量, 然后计算待测样品中氟和氯的质量。

[0075] 试验例1

[0076] 实施例1中的一系列氟和氯的标准溶液的峰面积和氟、氯质量的关系如下表1所示:

[0077] 表1一系列氟和氯的标准溶液中的峰面积和氟、氯质量的关系

[0078]

	1	2	3	4	5
F或Cl浓度 ( $\mu$ g/mL)	0.010	0.025	0.100	0.500	1.000
F或Cl质量 $\mu$ g	0.040	0.100	0.400	2.000	4.000
F <sup>-</sup> 峰面积	0.137	0.344	1.352	6.699	13.723

Cl <sup>-</sup> 峰面积	0.330	0.458	1.155	4.563	9.104
---------------------	-------	-------	-------	-------	-------

[0079] 可得氟标准曲线为 $y=3.4226m-0.0257$ ,  $R^2=0.9998$ ; 氯的标准曲线为 $y=2.2075m+0.2345$ ,  $R^2=0.9998$ , 其中 $y$ 为样品氟或氯的离子谱图峰面积,  $m$ 为样品中氟或氯的质量。

[0080] 试验例2

[0081] 使用实施例1的方法, 使用空白样品进行实验空白和检测限测试, 其测试结果如下表2所示:

[0082] 表2实验空白及检测限

样品	含量		偏差		空白	
	F( $\mu\text{g/mL}$ )	Cl( $\mu\text{g/mL}$ )	F( $\mu\text{g/g}$ )	Cl( $\mu\text{g/g}$ )	F( $\mu\text{g/g}$ )	Cl( $\mu\text{g/g}$ )
blank-1	0.0016	0.0030				
blank-2	0.0023	0.0031				
blank-3	0.0019	0.0049				
blank-4	0.0018	0.0019				
[0083] blank-5	0.0017	0.0016	6.3	16.3	11.3	15.9
blank-6	0.0018	0.0031				
blank-7	0.0022	0.0034				
blank-8	0.0017	0.0016				
blank-9	0.0029	0.0029				
blank-10	0.0022	0.0029				

[0084] 对于F、Cl含量较低的样品而言, 流程空白和检测限过高, 将会直接影响数据结果的准确性, 而如上表所示, 本发明的方法具有较低实验流程空白和检测限, 适用于大部分岩石地质样品, 适合广泛推广。

[0085] 试验例3

[0086] 使用实施例1的方法, 利用空白样品和标准溶液进行加标回收试验, 其结果如下表3所示:

[0087] 表3实验中氟和氯的加标回收率

样品	测量值		标准值		回收率 (%)	
	F ( $\mu\text{g/g}$ )	Cl ( $\mu\text{g/g}$ )	F ( $\mu\text{g/g}$ )	Cl ( $\mu\text{g/g}$ )	F	Cl
1	2803	2773	2836	2836	99	98
2	2783	2776	2811	2811	99	99
3	5862	5873	6245	6245	94	94
[0088] 4	5809	5721	6245	6245	93	92
5	143	138	140	140	102	98
6	141	145	141	141	101	103
7	527	569	567	567	93	100
8	532	568	569	569	93	100
9	533	531	562	562	95	95

[0089] 由上表可知, 结果表明F和Cl的加标回收率分别为93-103%、92-103%, 都具有良好的回收率, 说明上述试验流程中F、Cl的丢失以及污染都较少, 符合实验要求。

[0090] 试验例4

[0091] 将实施例1和实施例3中的样品分别重复测试, 通过试验例1中的标准曲线计算样

品中氟和氯的含量,然后和设定值对比,其结果如表4所示:

[0092] 表4各样品测量值结果以及和标准值的比较

样品	岩性	重复实验次数		测量值		标准值	
		F	Cl	F ( $\mu\text{g/g}$ )	Cl ( $\mu\text{g/g}$ )	F ( $\mu\text{g/g}$ )	Cl ( $\mu\text{g/g}$ )
GSR-3		6	4	655±19	113±14	700	114
BHVO-1	玄武岩	2	2	321±15	87±6	377.9-385	90-95
BCR-2		3	3	436±13	95±14	410-485	84.2-150
BIR-1		2	/	36	/	44-55	26-44
GSR-2	安山石	3	3	254±13	41±3	280	46
AGV-2		2	2	404±7	48±8	377-440	61-75
GSR-7	正长岩	3	3	443±4	587±24	480	590
STM-1	霞石正长岩	4	4	899±6	433±17	910	460
G-2	花岗岩	8	3	1199±44	51±8	1257-1280	70
GSR-1		16	4	2326±48	109±7	2350	127
JG-1	花岗闪长岩	8	4	424±30	54±6	482	52-60
GSP-2		12	9	3534±67	319±29	3260-4100	363-400
RGM-1	流纹岩	3	3	246±2	441±8	280-309	393-600

[0095] 由上表可知,本申请提供的方法检测出的样品中氟和氯的值与标准值基本吻合,偏差很小。

[0096] 试验例5

[0097] 将实施例1和实施例2中测试结果和参考值对比,其结果如图1和图2所示,如图2所示,实施例1和实施例2中氟含量的测试结果和参考值均基本符合,如图3所示,实施例1中氯的结果和参考值更为接近,实施例2中的结果比参考值略小,因而本申请优选待测样品粉末质量为0.05g,加入0.6mL15wt%的氢氧化钠溶液。

[0098] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。



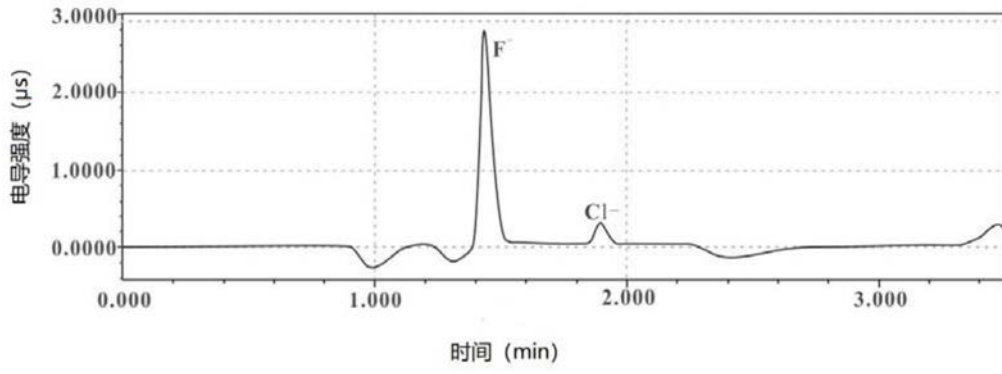


图1

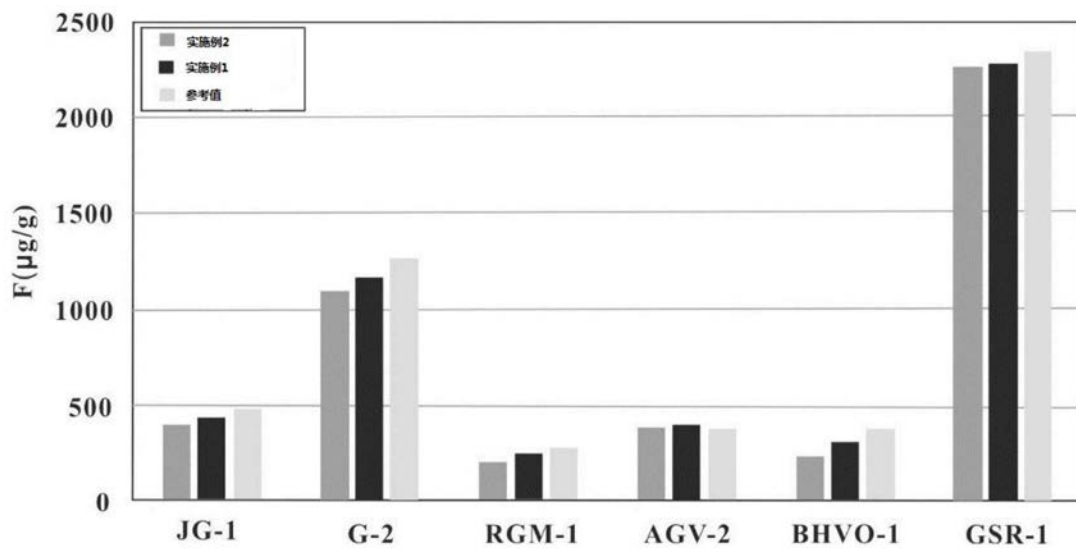


图2

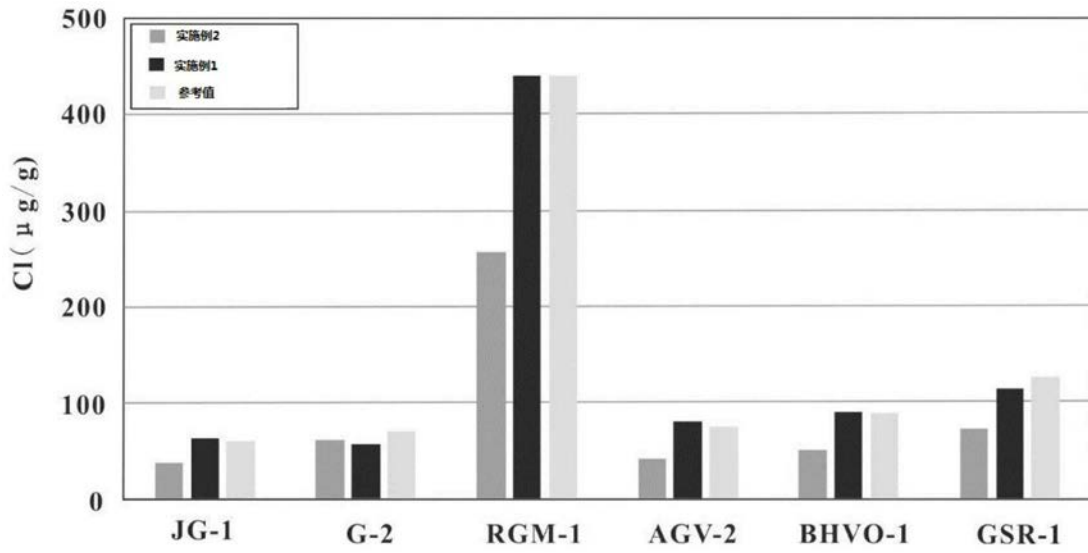


图3