



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114047246 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 15

(21) 申请号 202111360128.5

(22) 申请日 2021.11.17

(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 林森 李和平 白明雄 刘庆友
李胜斌 单双明 周宏斌 黄小文

(74) 专利代理机构 成都方圆聿联专利代理事务所(普通合伙) 51241
代理人 邓永红

(51) Int. Cl.
G01N 27/626 (2021.01)

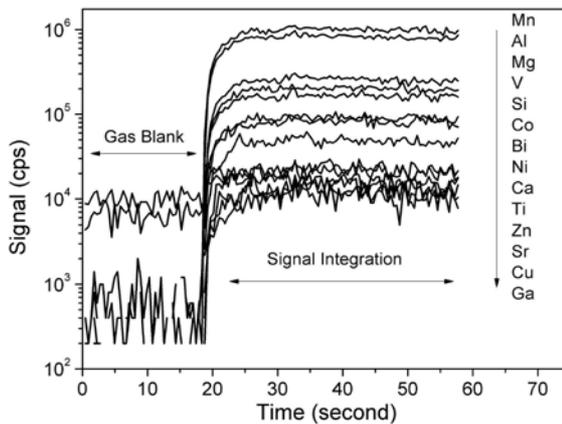
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

实现基体匹配的岩石或矿物标准物质及其制备与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种实现基体匹配的岩石或矿物标准物质及其制备与应用,所述制备包括:将干燥的岩石或矿物的粉体在惰性气体保护下进行湿法球磨,获得纳米尺寸的球磨粉;将干燥后的所述球磨粉在惰性气体保护下进行干性研磨,获得研磨粉;将所述研磨粉压制为圆柱体状,其后在0.1~5.0GPa、200~1000℃烧结0.1~12小时。本发明所得标准物质可与被测样品实现基体匹配,且性能优异,可在分析中反复使用。



1. 实现基体匹配的岩石或矿物标准物质的制备方法,其特征在于,包括:
将干燥的岩石或矿物粉体在惰性气体保护下进行湿法球磨,获得纳米尺寸的球磨粉;
将干燥后的所述球磨粉在惰性气体保护下进行干性研磨,获得研磨粉;
将所述研磨粉压制为圆柱体状,得到标准物质圆柱体,对所述标准物质圆柱体进行等压高温烧结,并对制得的烧结体中各元素和同位素含量进行定值,其后制靶、抛光,得到所述实现基体匹配的岩石或矿物标准物质,其中,所述等压高温烧结中,压力为0.1~5.0GPa,烧结温度为200~1000℃,烧结时间为0.1~12小时。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,其还包括:在进行所述等压高温烧结前,先获得复合压制体,再对所述复合压制体进行所述等压高温烧结,其中,所述复合压制体内部为所述标准物质圆柱体、外部为包裹该圆柱体并与该圆柱体隔离的外圆柱体,所述外圆柱体由氯化钠粉末形成。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述复合压制体的获得包括:
将所述标准物质圆柱体使用惰性金属片和/或聚四氟乙烯包裹并密封,得到密封后的标准物质圆柱体;
将干燥的、粒径小于200目的氯化钠粉末压制成圆柱状,得到基础外圆柱体;
将所述密封后的标准物质圆柱体置于所述基础外圆柱体的端面中部,并在其周围添加氯化钠粉末至该密封后的标准物质圆柱体被完全覆盖,其后压实得到所述复合压制体。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述等压高温烧结对高压组装块进行,所述高压组装块包括叶腊石块及封存于其内部的石墨管,所述石墨管内放置有所述标准物质圆柱体或含有该圆柱体的复合压制体。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述高温组装块的获得包括:
获得含有柱状通孔的叶腊石块;
向所述通孔内加入所述石墨管;
向所述石墨管内加入所述标准物质圆柱体或所述复合压制体,其后使用叶腊石块将石墨管两端密封。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,其中,所述干燥的岩石或矿物的标准物质的粉体通过岩石或矿物的标准物质的粉体在40~80℃下、真空干燥30~120min获得,和/或,所述干燥后的所述球磨粉通过所述球磨粉在40~150℃下、真空干燥2~8h获得。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述湿法球磨中,球料比为(2~10):1,和/或,球磨时间为1~12h,和/或,其加有球磨助剂,所述球磨助剂选自水、无水乙醇或丙酮中的一种或多种。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述标准物质圆柱体的压制压力为1T。
9. 根据权利要求1-8中任一种所述的制备方法制备得到的可实现基体匹配的岩石或矿物标准物质。
10. 权利要求9所述的标准物质在岩石和/或矿物的微区分析中的应用。

实现基体匹配的岩石或矿物标准物质及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及岩石和矿物的技术领域,特别涉及其中标准物质的获取的技术领域。

背景技术

[0002] 岩石和矿物中微量元素以及同位素的组成和分布记录了成岩成矿过程中的地质环境信息,是推断成岩成矿过程的重要依据。随着微区分析技术的发展,电子探针(EMPA)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、二次离子质谱(SIMS)等微区分析方法已成为地球科学研究中不可或缺的研究手段,它们的应用极大地推进了地球科学的进展。然而,在岩石和矿物微区测试中,标准物质的缺乏限制了其应用范围及其测试精度。这是因为微区测试中,不仅要求标准物质在细小尺度上的均一,还要求标准物质和被测样品能保持基体匹配。然而,绝大部分天然岩石和矿物无法满足均一的要求,而人工制备的标准物质又往往存在基体不匹配、保存困难、利用率低等缺陷。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种可实现标准物质与被测样品基体匹配的岩石或矿物标准物质及其制备方法,以解决当前岩石和矿物微区微量元素和同位素测试中缺乏标准物质的问题。

[0004] 本发明的技术方案如下:

[0005] 实现基体匹配的岩石或矿物标准物质的制备方法,其包括:

[0006] 将干燥的岩石或矿物的粉体在惰性气体保护下进行湿法球磨,获得纳米尺寸的球磨粉;

[0007] 将干燥后的所述球磨粉在惰性气体保护下进行干性研磨,获得研磨粉;

[0008] 将所述研磨粉压制为圆柱体状,得到标准物质圆柱体,对所述标准物质圆柱体进行等压高温烧结,并对制得的烧结体中各元素和同位素含量进行定值,其后制靶、抛光,得到所述实现基体匹配的岩石或矿物标准物质,其中,所述等压高温烧结中,压力为0.1~5.0GPa,烧结温度为200~1000℃,烧结时间为0.1~12小时。

[0009] 根据本发明的一些优选实施方式,所述制备方法还包括:在进行所述等压高温烧结前,先获得复合压制体,再对所述复合压制体进行所述等压高温烧结,其中,所述复合压制体内部为所述标准物质圆柱体、外部为包裹该圆柱体并与该圆柱体隔离的外圆柱体,所述外圆柱体由氯化钠粉末形成。

[0010] 根据本发明的一些优选实施方式,所述复合压制体的获得包括:

[0011] 将所述标准物质圆柱体使用惰性金属片和/或聚四氟乙烯包裹并密封,得到密封后的标准物质圆柱体;

[0012] 将干燥的、粒径小于200目的氯化钠粉末压制成圆柱状,得到基础外圆柱体;

[0013] 将所述密封后的标准物质圆柱体置于所述基础外圆柱体的端面中部,并在其周围添加氯化钠粉末至该密封后的标准物质圆柱体被完全覆盖,其后压实得到所述复合压制

体。

[0014] 根据本发明的一些优选实施方式,所述等压高温烧结对高压组装块进行,所述高压组装块包括叶腊石块及封存于其内部的石墨管,所述石墨管内放置有所述标准物质圆柱体或含有该圆柱体的复合压制体。

[0015] 根据本发明的一些优选实施方式,所述高温组装块的获得包括:

[0016] 获得含有柱状通孔的叶腊石块;

[0017] 向所述通孔内加入所述石墨管;

[0018] 向所述石墨管内加入所述标准物质圆柱体或所述复合压制体,其后使用叶腊石块将石墨管两端密封。

[0019] 根据本发明的一些优选实施方式,所述干燥的岩石或矿物的标准物质的粉体通过岩石或矿物的标准物质的粉体在40~80℃下、真空干燥30~120min获得。

[0020] 根据本发明的一些优选实施方式,所述干燥后的所述球磨粉通过所述球磨粉在40~150℃下、真空干燥2~8h获得。

[0021] 根据本发明的一些优选实施方式,所述湿法球磨中,球料比为(2~10):1。

[0022] 根据本发明的一些优选实施方式,所述湿法球磨的时间为1~12h。

[0023] 根据本发明的一些优选实施方式,所述湿法球磨中加有球磨助剂,所述球磨助剂选自水、无水乙醇或丙酮中的一种或多种。

[0024] 根据本发明的一些优选实施方式,所述标准物质圆柱体的压制压力为1T。

[0025] 根据上任一制备方法,可获得可实现基体匹配的岩石或矿物标准物质,该标准物质为块状,可有效应用于岩石和/或矿物的微区分析中。

[0026] 本发明具备以下有益效果:

[0027] 本发明中所得岩石或矿物标准物质解决了当前微区微量元素及同位素测试中缺乏合适标准物质的问题,以已标定国家标准物质或者天然岩石和/或矿物为原料,首先通过球磨机球磨细化为纳米级颗粒,然后在高温高压环境下,通过固相扩散反应的重结晶方法,消除晶体颗粒间的界面,让晶体颗粒长大,使其形成块材,最终得到块状标准物质,同时所制备的标准物质与天然岩石和矿物在化学组成、键合特征等各个方面保持一致,可实现精准的基体匹配,有效解决了现有技术问题,同时所得块状标准物质具有良好的均匀性及很好的强度,在表面打磨抛光后可重复使用,降低了分析成本、提高了分析效率。

附图说明

[0028] 图1为实施例2所述制得的磁铁矿标准物质的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)信号图。

[0029] 图2为实施例2所述制得的磁铁矿标准物质的LA-ICP-MS测试中不同测试点间的相对标准偏差统计图。

[0030] 图3为一种具体的高压组装块结构示意图。

具体实施方式

[0031] 以下结合实施例和附图对本发明进行详细描述,但需要理解的是,所述实施例和附图仅用于对本发明进行示例性的描述,而并不能对本发明的保护范围构成任何限制。所

有包含在本发明的发明宗旨范围内的合理的变换和组合均落入本发明的保护范围。

[0032] 实施例1

[0033] 根据本发明的技术方案,一种具体的岩石或矿物标准物质制备方法包括:

[0034] 将天然岩石或矿物粉体在40-80℃下、真空干燥30-120min;

[0035] 称取干燥后的标准物质粉体1.0-500.0g,将之与磨球、球磨助剂一同放入球磨罐,抽真空后,通入氩气保护,然后在球磨机中进行湿磨,将原料磨细至纳米尺寸;其中,球磨罐和磨球优选为玛瑙材质,球磨助剂优选为超纯水、无水乙醇或丙酮,球料比为(2:1)~(10:1),球磨时间为1-12h;

[0036] 球磨结束后,将球磨罐转移至手套箱,在惰性气体氛围下,用聚丙烯塑料筛将球磨后的料浆与磨球分离,之后迅速将料浆转移至真空干燥箱,在40-150℃下真空干燥2-8h,将干燥后的粉体再次转移至惰性气体保护的手套箱内,使用玛瑙研钵将粉体继续研磨1-5min;

[0037] 称取研磨后粉体1.0-10.0g,在粉末压片机中1T压力条件下压成圆柱体,其后用惰性金属片或者聚四氟乙烯包裹并焊接密封;

[0038] 另取氯化钠研磨成200目以上的粉末,置于烘箱中150℃温度烘干2小时;

[0039] 将烘干后的氯化钠粉末在粉末压片机中压成圆柱状,然后将被包裹的标准物质圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置,再加入氯化钠粉末覆盖,在粉末压片机中1T压力条件下压实,得到内含标准物质圆柱体的氯化钠圆柱体;

[0040] 将内含标准物质圆柱体的氯化钠圆柱体放入高压组装块内,使用多面顶砧压机对圆柱体进行热压烧结;

[0041] 将烧结完成后的样品进行分割切块,并对各切块中的元素以及同位素含量进行定值和统计,获得不确定度,其后进行制靶、表面抛光,即得块状岩石或矿物标准物质。

[0042] 其中,热压烧结的过程可进一步包括:

[0043] 选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

[0044] 在通孔内套一个圆形的石墨加热炉;

[0045] 在石墨加热炉中间放置内含被惰性材料包裹的标准物质圆柱体的氯化钠圆柱体样品;

[0046] 将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封;

[0047] 将密封后的组合放入含有热电偶的高压组装块内,将高压组装块放入六面顶压机中加温加压烧结,设定压力为0.1~5.0GPa,设定温度为200~1000℃,烧结时间为0.1~12小时。

[0048] 具体的高压组装块结构如附图3所示,其包括内部设有通孔的叶腊石压块1,插入通孔内的石墨管加热炉7,置于该石墨管加热炉7内的内部含有被惰性材料4包裹的标准物质圆柱体6的氯化钠圆柱体3,及将该样品氯化钠圆柱体3封存于叶腊石压块1的通孔内的上、下叶腊石堵头2和8,该高压组装块内部还设有延伸至氯化钠圆柱体3内的热电偶5。

[0049] 实施例2

[0050] 根据本发明的技术方案,进行块状黄铜矿标准物质的制备,具体包括:

[0051] (1) 将天然磁铁矿粉体在60℃下,真空干燥120min;

[0052] (2) 称取干燥后的磁铁矿粉体2.0g,将其与5mL无水乙醇放入玛瑙球磨罐,并放入

16g玛瑙磨球(尺寸10mm,8mm,4mm,质量比约为1:1:1),随后对球磨罐抽真空,并通入氩气保护,在球磨机中进行湿磨4小时;

[0053] (3) 球磨结束后,将球磨罐转移至手套箱,在惰性气体氛围下,用聚丙烯塑料筛子将球磨后的料浆与磨球分离,之后迅速将料浆转移至真空干燥箱,在40℃下真空干燥6h;

[0054] (4) 将干燥后的粉体再次转移至惰性气体保护的手套箱,使用玛瑙研钵将粉体研磨1min;

[0055] (5) 称取球磨粉体1.2g,在粉末压片机中1T压力条件下压成磁铁矿圆柱体后用铂箔包裹,并焊接密封;

[0056] (6) 将氯化钠研磨成200目以上的粉末,置于烘箱中150℃温度烘干2小时;

[0057] (7) 将氯化钠粉末在粉末压片机中压成圆柱状,然后将用铂箔包裹的磁铁矿圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置,再加入氯化钠粉末覆盖,在粉末压片机中1T条件下压实,得到内含磁铁矿圆柱体的氯化钠圆柱体;

[0058] (8) 选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔,在通孔内套一个圆形的石墨加热炉,在石墨加热炉中间放置内含磁铁矿圆柱体的氯化钠圆柱体样品,其后将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封,形成高压组装块,并向该高压组装块内设置热电偶,将其放入6*600t六面顶压机中加温加压烧结,设定压力为1GPa,设定温度为500℃,反应时间1小时;

[0059] (9) 对热压烧结后的磁体矿圆柱体进行分割切块,对各切块中的元素以及同位素含量进行定值,并进行数理统计,获得不确定度。注胶制靶,并表面抛光,即得块状磁铁矿标准物质。

[0060] 对所得磁铁矿标准物质进行激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)测试,图1中显示了所制备磁铁矿标准物质中各微量元素的LA-ICP-MS信号,各个元素信号平稳,说明所制备磁铁矿样品在不同深度上是均匀的,图2显示了36个测试点间的相对标准偏差(RSD),结果显示所测微量元素分布的RSD均小于8%,且大部分微量元素的RSD都在5%以下,显示了所制备标准物质良好的空间均匀性。

[0061] 实施例3

[0062] 根据本发明的技术方案,进行块状石灰岩标准物质的制备,具体包括:

[0063] (1) 将粉末状石灰岩标准物质粉体在80℃下、真空干燥120min;

[0064] (2) 称取干燥后的石灰岩粉体1.5g,按球料比为10:1将玛瑙磨球、石灰岩粉体、无水乙醇放入玛瑙球磨罐,进行湿磨4h;

[0065] (3) 球磨结束后,用聚丙烯塑料筛子将球磨后的料浆与磨球分离,之后将料浆转移至真空干燥箱,在80℃下真空干燥8h;

[0066] (4) 将干燥后的粉体再次转移至惰性气体保护的手套箱,使用玛瑙研钵将粉体研磨1min;

[0067] (5) 称取干燥后的石灰岩粉体1g,在粉末压片机中1T条件下压成石灰岩圆柱体,将石灰岩圆柱体放入带盖聚四氟乙烯筒内;

[0068] (6) 选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔,在通孔内套一个圆形的石墨加热炉,在石墨加热炉中间放置内含石灰岩圆柱体的聚四氟乙烯筒,将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封,形成高压组装块,并向该高压组装块内设置热电偶,放入6*

600t六面顶压机中加温加压烧结,设定压力为2.0GPa,设定温度为350℃,反应时间2小时;

[0069] (7) 将烧结完成后的样品经注胶制靶,并表面抛光,即得块状石灰岩标准物质。

[0070] 以上实施例仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例。凡属于本发明思路下的技术方案均属于本发明的保护范围。应该指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下的改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

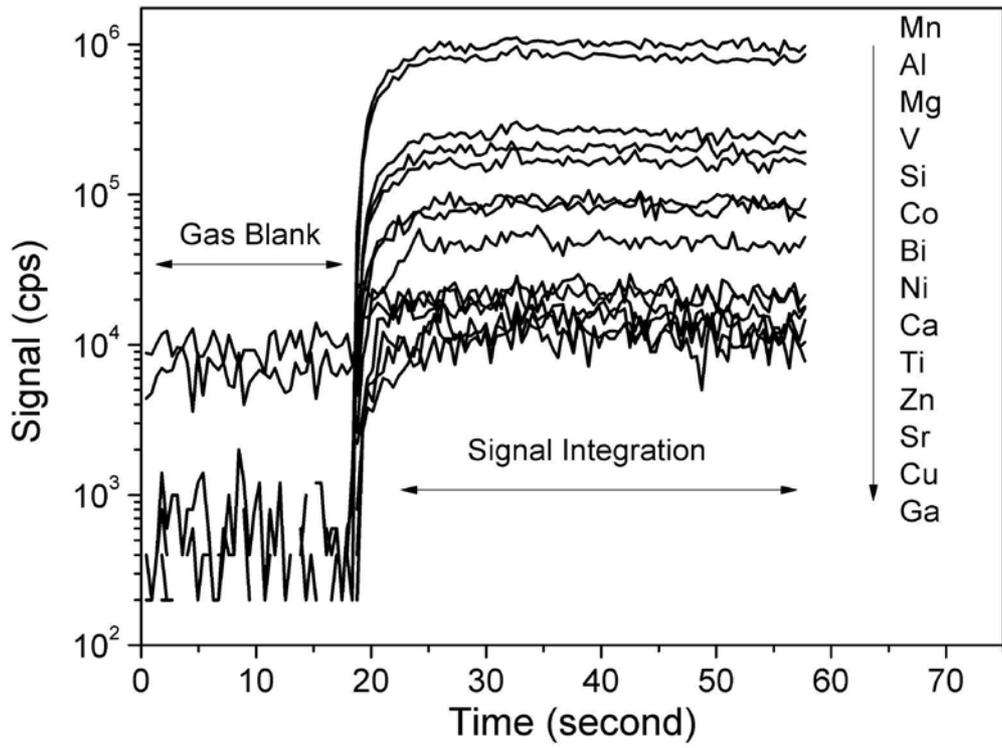


图1

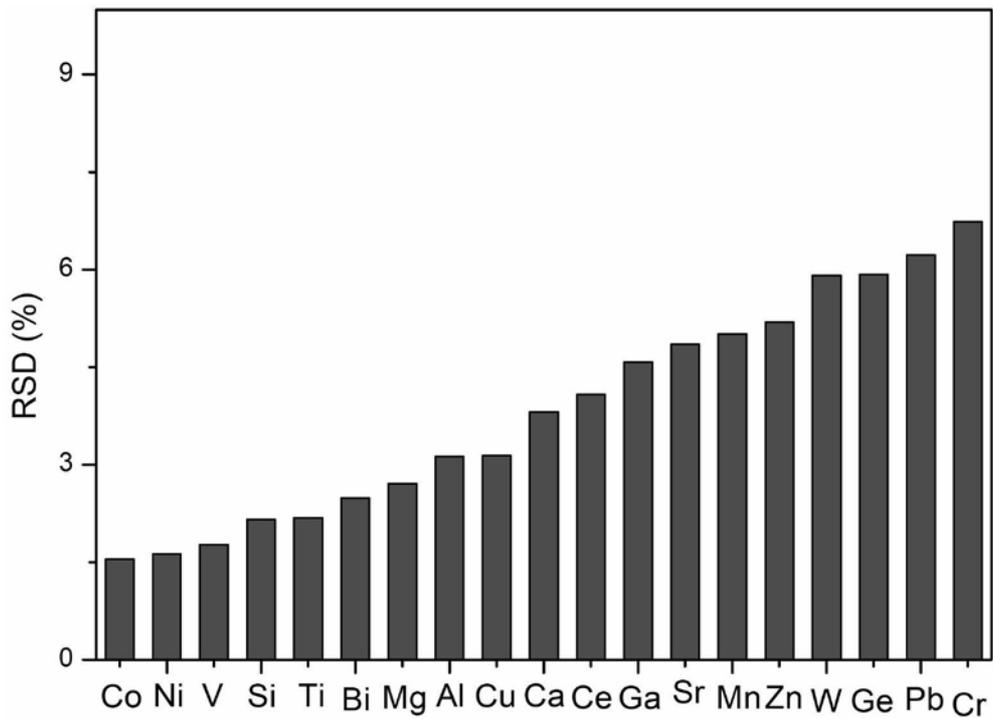


图2

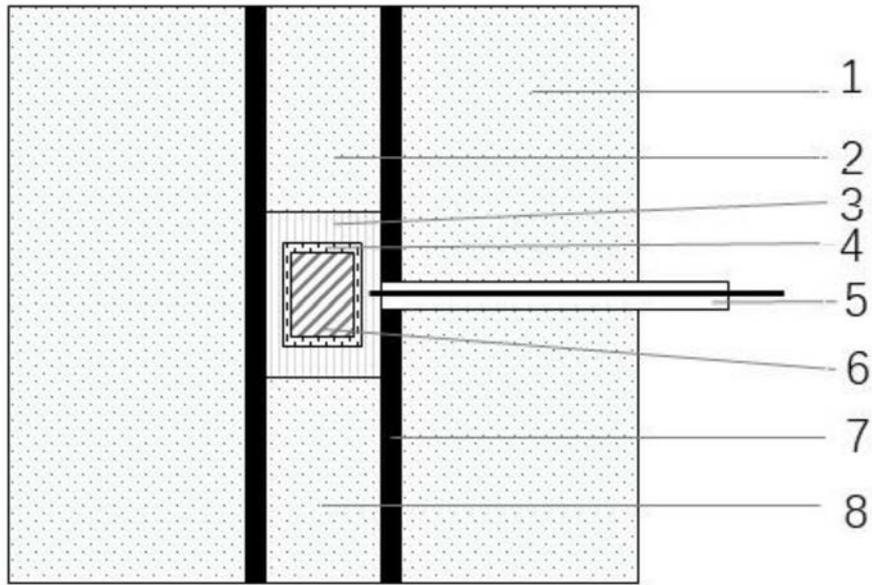


图3