

文章编号: 0254-5357(2009)01-0005-05

地质标准物质的粒度测量与表征实践

王晓红¹, 王毅民¹, 高玉淑¹, 张学华², 何红蓼¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 广州海洋地质调查局实验室, 广东 广州 510760)

摘要: 样品粒度是粉体地质标准物质的一项重要特性指标。长期以来地质标准物质的粒度一直是采用筛分法或沉降法检测, 最终大多以加工样品通过一定筛目(一般为-200目)的比例来表达; 近年来超细标准物质研制引入了以激光粒度仪为代表的粒度检测与分析的现代方法, 并可以直观的粒度分布图和简洁明晰的特征粒径等多种方法来表达粒度分布特征, 大大提升了粉体地质标准物质粒度分布特性的测量及表征水平。文章在前期采用激光粒度仪测量超细标准物质粒度分布特征工作的基础上, 用此法测量了当今广泛使用的典型地质标准物质的粒度分布, 为这些标准物质的正确使用和取样不确定度评价提供了重要依据; 同时就今后地质标准物质乃至地质分析样品的粒度检测与表征提出建议。

关键词: 地质标准物质; 粒度测量与表征; 超细样品; 筛分法; 激光粒度分析仪

中图分类号: O6-331; TN247

文献标识码: A

Measurement and Characterization of the Particle Size of Geological Reference Materials

WANG Xiao-hong¹, WANG Yi-min¹, GAO Yu-shu¹, ZHANG Xue-hua², HE Hong-liao¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Laboratory of Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: The particle size is a very important characteristic index for geological powder reference materials. For a long time, the particle size of geological reference materials had been determined by sieving analysis or settlement separation, and expressed in percentage of that part which passes through a certain mesh screen (normally -200 mesh). In recent years, laser particle size analyzer, reflecting the modern techniques for particle size determination, had been introduced into the preparation of ultra-fine size reference materials. In turn, the expression model of particle size was substituted by the intuitive particle size distribution plot and specific particle sizes. The introduction of this technique markedly improved the determination and expression levels of particle size of geological powder reference materials. In this paper, the particle size distribution was determined by laser particle size analysis technique for typical geological reference materials that had been widely used. The purpose of this study is to provide a rational and practicable basis for the usage of those reference materials and their uncertainty evaluation. In addition, some suggestions were also presented for the further study on the determination and expression of particle size for geological reference materials and other geological analysis samples.

Key words: geological reference material; measurement and characterization of the particle size; ultra-fine size sample; siving method; laser particle size analyzer

收稿日期: 2008-06-06; 修订日期: 2008-10-10

基金项目: 科技部基础性科技工作专项基金项目资助(2001DEB20054 和 2006FY220500); 国际海底区域研究开发国家专项“十五”项目资助(Y105-01-04-15); 中国地质调查国家专项工作内容课题项目资助(200120190107-06)

作者简介: 王晓红(1969-), 女, 山西沁县人, 研究员, 主要从事岩矿测试技术及其标准物质研制方面的研究工作。

E-mail: wxh0408@sina.com.

地质标准物质已日渐成为地质分析的计量标准,在地质分析质量监控、仪器校准和分析方法评价中发挥着越来越重要的作用。我国地质标准物质的研制与应用工作虽然起步较晚;但发展迅速,至今各类国家一级地质标准物质已有400多个,形成了一个类型比较齐全的地质标准物质体系,也成为我国近30年来影响最大、最广、持续时间最长的重要地质分析成果之一^[1]。

这些地质标准物质绝大部分是粒径 $<74\ \mu\text{m}$ (-200目)的均匀粉体材料,而决定粉体材料均匀性最基础的条件是样品的粒度水平与分布特性。对于粉体分析样品来说,样品粒度也是一个重要的物理特性数据,是决定取样量、样品消解方法和评价取样误差的重要依据。然而,我国对地质标准物质的粒度检测基本上都还是采用传统的筛分法,检验结果也只是用通过200目筛的过筛率来表达。该法虽然简单;但重复性差,操作也并不方便,而且对于-200目样品过筛操作已较困难,特别是该法的检测结果表达过于简单,已很难满足现代地质分析对标准物质粒度信息的需求。近年来,超细地质标准物质研制工作开始采用颗粒粒度测量的现代方法^[2],获得了较满意的结果,有力地推动了地质标准物质粒度检测方法的改进。

本课题组在采用激光粒度仪分析检测了两批超细标准物质粒度分布特征的基础上,又使用该法检测了30多个国内外已有的典型地质标准物质的粒度特性,为这些标准物质的合理使用提供了新信息。本文总结应用现代激光粒度分析技术检测地质标准物质粒度特性的实践成果,并对今后地质标准物质,乃至地质分析样品的粒度检测提出建议。

1 地质标准物质粒度测量与表达的传统方法

标准物质的粉碎加工及粒度检测是标准物质研制的一个重要步骤。我国地质标准物质的粒度检测大多一直采用过筛(一般为200目筛)的办法,而粒度检测结果的表达也通常只是给出过筛率(%)或简单地说明样品为-200目(一般指过筛率在90%或95%以上)。当然,有的工作者用沉降法也给出某些粒度范围样品的质量分布,但主要目的是了解测量元素在不同粒级样品中的分布。

中国地质调查局西安地质调查中心(原西安地质矿产研究所)研制了我国首批地质标准物质超基性岩 GBW 07101(DZ Σ -1)、GBW 07102(DZ Σ -2)和铬铁矿 GBW 07201(DZCr-1)、GBW 07202(DZCr-2)。这些标准物质都采用了筛分法检测,给出的粒度说明是:“样品粒度 <200 目的部分占98%”^[3]。

中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的地球化学标准物质:水系沉积物 GBW 07301~GBW 07312(CSD-1~CSD-12)、岩石 GBW 07103~GBW 07110(GSR-1~GSR-8)和土壤 GBW 07401~GBW 07408(GSS-1~GSS-8)三个系列均采用了筛分法,给出的样品粒度特征是:“ <200 目的部分占99.5%”;为了了解测量元素在不同粒级样品中的分布,还用筛分法获得了+100目、-100~+140目、-140~-180目和-180~-200目四个粒级的质量分布,用沉降法获得了 $74\sim 50\ \mu\text{m}$ 、 $50\sim 20\ \mu\text{m}$ 、 $20\sim 10\ \mu\text{m}$ 、 $10\sim 5\ \mu\text{m}$ 、 $5\sim 2\ \mu\text{m}$ 和 $<2\ \mu\text{m}$ 六个粒级的质量分布^[4-5]。

其他地质标准物质研制也基本沿用这一模式,甚至更为简单,大多不做元素在不同粒级样品中的分布测试,因此也就不进行筛分或沉降法分取样品。

20世纪90年代后期,作者研制了富钴壳壳和陆架沉积物标准物质,初次尝试采用激光粒度仪检测其粒度分布。由于缺乏经验,当时得到的结果并不理想;但由此获得了有益启示^[6-7]。

应该说,对于-200目粒度水平的地质粉体样品,采用筛分方法还是简单、可行的。其主要问题是难以给出样品粒度分布特征更详细的信息;但这对于分析误差来源和评定不确定度是非常重要的。随着分析技术的进步和对分析数据质量要求的提高,误差来源分析和不确定度评定已是当今分析过程必不可少的步骤,也是ISO导则34提出的要求^[8]。因此,地质标准物质(也包括日常的分析样品)的粒度检测用筛分法已不能满足现代分析技术的需求,应尽快引进先进的现代粒度检测技术,并采用能提供更多信息的粒度表达方法来说明样品的颗粒特性。

超细标准物质和超细样品分析已是地质材料分析的一个新的研究方向。对于-200目(特别是 $50\ \mu\text{m}$ 以下)的地质粉体材料已很难筛分检测。因此,研制超细标准物质和超细样品的加工与分析技术就必然迫使人们去寻求与这一粒度水平相应的现代颗粒粒度测量方法。

2 超细地质粉体标准物质粒度检测与表征初步实践

21世纪初,在科技部基础性科技工作专项基金的支持下,作者开展了“中国海及大陆架沉积物标准物质研制”工作,制备了大陆架沉积物标准物质 MSCS-1~MSCS-5。这5个标样先经球磨至-200目后,采用扁平式气流磨进行超细加工,超细加工后的样品充分混匀后用激光粒度仪测定其粒度分布,并与超细加工前的粒度分布特征进行了对比研究(见图1和表1)。同时制备的还有一个取自南极海域的沉积物样

品 MSAn,该样品已作为国际地质分析家协会(IAG)组织的“国际地球化学分析实验室能力测试计划(Geo-PT)”用实验样品^[2,9]。本研究所用的超细加工和粒度检测方法与 2005 年美国国家标准与技术研究院(NIST)制备超细海洋沉积物标准物质 SRM 2703 的方法相同^[10]。我国湖北地质实验测试研究所在研制碳酸盐标准物质系列时,用流化床式气流磨加工了一个平均粒度(D_{50}) 为 4.7 μm 的标准物质 GBW 07136(GSR-30)。作者用与标样 MSCS-1 ~ MSCS-5 相同的检测方法给出了 GBW 07136 的粒度分布和特征粒径,其分析结果与 NIST 的海洋沉积物标样 SRM 2702、SRM 2703 的粒度分布分析结果见图 2 和表 2。

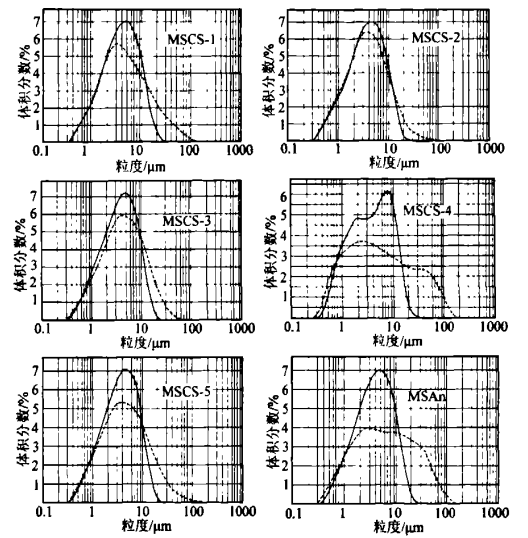


图 1 海洋沉积物标准物质超细加工前后的粒度分布
Fig.1 Particle size distribution of marine sediment reference materials before and after ultra-fine processing
图中“—”实线表示超细加工后的粒度分布,“- -”虚线表示加工前的粒度分布。

与地质标准物质研制中传统的粒度检测和表征方法相比,现代的颗粒粒度测量与表征方法提供了更丰富的信息,是超细地质标准物质研制及研究超细样品分析技术必不可少的技术支持。现代粒度分析方法可同时得到多种粒度分布信息用来表征粉体样品的颗粒特性,其中重要的颗粒特性有比表面、比表面平均粒径 $D[3,2]$ 、体积平均粒径 $D[4,3]$ 、特征粒径($D_{10}/D_{50}/D_{90}$ 等)、粒度分布图和粒度区间分布表等等。但作者认为,对于地质分析样品和地质标准物质的粒度特性来说,最有用的信息是粒度分布图、特征粒径和比表面。

表 1 海洋沉积物标准物质 MSCS-1 ~ MSCS-5 和 MSAn 的特征粒度及有关参数¹

Table 1 Specific particle sizes and relative parameters of marine sediment reference materials of MSCS-1 ~ MSCS-5 and MSAn

海洋沉积物 标样	特征粒径/ μm				比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{99}	
MSCS-1	1.2	3.9	10	18	2.3
MSCS-2	1.1	3.7	10	16	2.5
MSCS-3	1.1	3.8	10	16	2.4
MSCS-4	1.0	3.8	11	18	2.6
MSCS-5	1.1	3.7	9	15	2.5
MSAn	0.99	3.9	12	20	

① D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 和 D_{99} 分别代表一个标样的累计体积分数分布达到 10%、50%、90% 和 99% 时所对应的粒径。

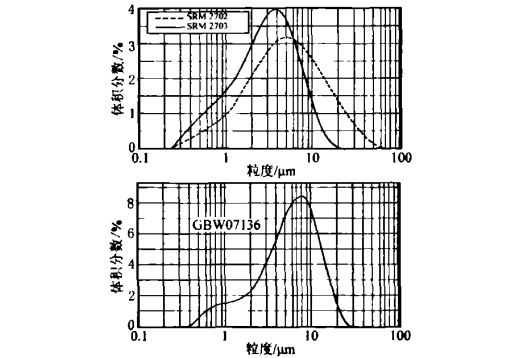


图 2 海洋沉积物标样 SRM 2702、SRM 2703 和碳酸盐标样 GBW 07136 样品的粒度分布
Fig.2 Particle size distribution of marine sediment reference materials of SRM 2702, SRM 2703 and carbonate reference material of GBW 07136

表 2 海洋沉积物标样 SRM 2703 和碳酸盐标样 GBW 07136 的特征粒径及有关参数

Table 2 Specific particle sizes and relative parameters of marine sediment reference material of SRM 2703 and carbonate reference material of GBW 07136

标样	特征粒径/ μm				比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{99}	
SRM 2703(海洋沉积物)	0.89	2.87	7.25		
GBW 07136(碳酸盐)	1.5	5.7	12	19	1.8

3 典型地质标准物质的粒度概况

2005 年,在中国地质调查局地质调查项目的支持下,作者开展了“超细样品在现代分析技术中的应用”研究工作。为了解已有地质标准物质的粒度特性,采用激光粒度仪先后检测了比较典型的数十个地质标准物质的粒度(见图 3 和表 3)。该项工作为这些标准物质的正确使用给出了有价值的丰富信息,也对地质标准物质的粉碎加工提供了

有益启示。根据这些信息,作者选取了部分典型的超基性岩、土壤、稀土矿石、铜矿石、黄铁矿等标样作为研究用样品,同时也作为仪器校准和方法评价用超细标准物质。超细加工前后的样品粒度也用激光粒度仪进行了检测,部分海洋沉积物标样的粒度特征见图4和表4。

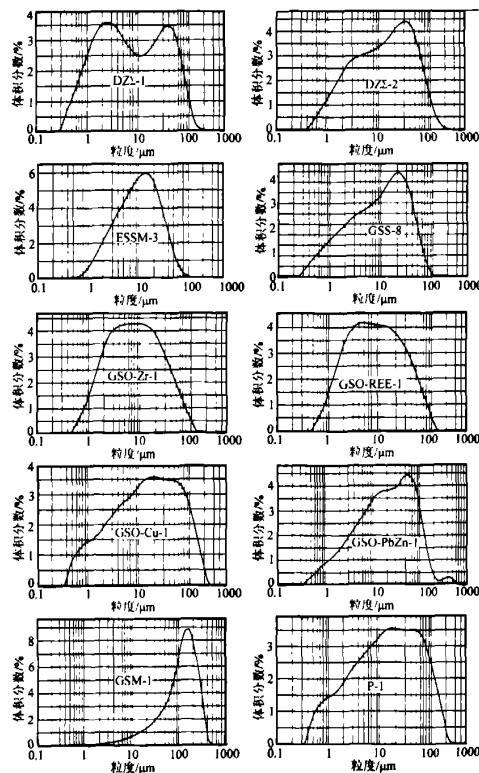


图3 某些典型地质标准物质的粒度分布
Fig.3 Particle size distribution of some typical geological reference materials

表3 某些典型地质标准物质的特征粒径及有关参数
Table 3 Specific particle sizes and relative parameters of some typical geological reference materials

地质标准物质	样品类型	特征粒径/ μm				比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{99}	
GBW 07101 (DZS-1)	超基性岩	1.0	7	55	110	2.1
GBW 07102 (DZS-2)	超基性岩	1.7	14	62	128	1.3
GBW 07411 (ESSM-3)	暗棕壤	2.5	10	32	65	1.0
GBW 07408 (GSS-8)	黄土	1.2	10	39	75	1.8
GBW 07156 (GSO-Zr-1)	锆矿石	1.7	8	41	95	1.4
GBW 07158 (GSO-REE-1)	稀土矿石	1.6	8	43	95	1.4
GBW 07233 (GSO-Cu-1)	铜矿石	1.8	15	77	140	1.3
GBW 07287 (GSO-PbZn-1)	铅锌矿石	2.6	21	96	230	0.9
GBW 07267 (GSM-1)	黄铁矿	24	121	257	370	0.1
GBW 07210 (P-1)	磷块岩	1.4	14	86	170	1.4

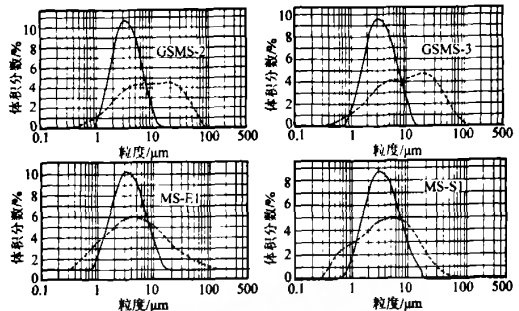


图4 海洋沉积物标准物质超细加工前后的粒度分布
Fig.4 Particle size distribution of marine sediment reference materials before and after ultra-fine processing
图中“—”实线表示超细加工后的粒度分布,“- - -”虚线表示加工前的粒度分布。

表4 海洋沉积物标准物质超细加工前后的特征粒径及有关参数

Table 4 Specific particle sizes and relative parameters of marine sediment reference materials before and after ultra-fine processing

海洋沉积物标样	样品粒度	特征粒径/ μm				比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{99}	
GBW 07315 (GSMS-2)	-200 目	1.7	3.4	7	11	2.0
	超细	2.0	9.1	36	65	1.3
GBW 07316 (GSMS-3)	-200 目	1.5	3.3	7	11	2.2
	超细	2.0	10	38	74	1.3
GBW 07335 (MS-E1)	-200 目	1.6	3.4	8	13	2.1
	超细	1.1	4.7	24	79	2.2
GBW 07336 (MS-S1)	-200 目	1.5	3.5	8	15	2.1
	超细	0.8	4.2	17	50	2.7

由以上各图表可以总结出地质标准物质的粒度具有以下特征。

(1) 200 目标标准样品经超细加工后的粒度分布范围明显变窄,主要是大粒度部分大大减少,这是减小取样误差和缩小分析结果不确定度范围的重要条件。

(2) 虽然以往的标准物质粒度检验结果都给出了较高的过筛率(如 >99%、>99.5%等),但筛上部分(>74 μm)仍有一个较宽的粒度分布(粒度分布图中大粒度侧的拖尾),其粒度拖到 100 μm 、150 μm 甚至更大(如 GBW 07101 和 GBW 07210 等)。从表 3 地质标准物质特征粒径 D_{99} 的数据可以看出这部分样品很值得关注。虽然这部分所占比例很小,但这很可能成为取样误差的重要来源,并在总不确定度中显现,而且随机性较大。

(3) 地质标准物质虽然大都标称其粒度为 -200 目,但经过新的粒度分析方法检测,可以看出其粒度分布仍有较大差异。这主要是由于地质材料

结构复杂,尽管都采用了大体相同的加工方法,对于不同类型的样品,所得到的粉体材料的粒度分布特性仍有较大差异。了解各标准物质粒度的这些差异,对于其正确使用和改进加工方法都是有益的。

(4) 比较-200目筛分和超细标准物质的粒度分布特征可以看出,超细样品在提高样品均匀性水平和减小取样误差方面具有明显优势。因此,作为粉体材料的地质标准物质和分析样品,其粒度水平和分布特征是不可忽视的基本特性指标。

4 结语

(1) 与传统的筛分法相比,以激光粒度仪为代表的现代粒度检测技术用于粉体地质标准物质颗粒特性的检验,能够提供更丰富的粒度分布特征信息,可作为常规地质标准物质研制中粒度检验的推荐方法和超细标准物质研制中粒度检验的首选方法,以提高地质标准物质粒度检验与定量表达水平。

(2) 对于地质标准物质的粒度检测,采用不同原理粒度检测技术与方法,相同原理而不同类型仪器,甚至相同原理、不同厂商的同一类型仪器进行检测对比已有很多研究工作^[11-15]。本课题组吸收了这些前期工作的经验与成果,利用现代激光粒度仪检测地质分析样品及地质标准物质的粒度分布,获得了丰富的信息,这对于今后更深入、更有针对性的地质分析研究工作是十分有益的。

(3) 超细加工和粒度测量是一专门的学科,在现代材料科学中占有重要地位。随着现代科技特别是纳米科技的发展,超细材料的研究越来越受到重视。颗粒粒度测量是这一学科的重要技术支撑,其地位与作用等同于地球科学中的地质分析技术。在粉体材料的粒度检测方面已有许多重要的理论与应用成果^[16-21]。本工作只是将现代的粒度测量方法用于地质分析样品和地质标准物质粒度检测的初步实践,虽然也用筛分法检验了用激光粒度分析仪测定地质分析样品的适应性,但需要深入研究的工作还很多,期望能引起地质标准物质研制者和地质分析者的关注。

(4) 随着现代分析技术的进步,对分析结果不确定度评价要求日益提高,来自分析样品和标准样品自身的误差在整个分析不确定度中的比重越来越引起分析者的注意。因此,建议地质分析工作者关注样品加工和样品的粒度特性,这是分析结果量值溯源和不确定度评价所不可缺少的;同时也建议有关部门对采用现代粒度检测技术研究地质分析样品,特别是研究地质标准物质粒度特性的工作给予有力的支持。

5 参考文献

- [1] 王毅民,陈幼平.近30年来我国地质分析重要成果评介[J].地质论评,2008,54(5):653-669.
- [2] Wang Yimin, Gao Yushu, Wang Xiaohong, Wu Shuqi, Gu Tie-xin. Investigations into the preparation of geochemical reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28(1):113-122.
- [3] 西安地质矿产研究所.超基性岩和铬铁矿标准物质研制[Z].1980;3.
- [4] 地球化学标准参考样研究组.地球化学标准参考样的研制与分析方法 GSD 1-8[M]//地质专报.系列9.第一卷.北京:地质出版社,1986:2.
- [5] 地球化学标准参考样研究组.地球化学标准参考样的研制与分析方法 GSR 1-8, GSS 1-8, GSD 9-12[M]//地质专报.系列9.第二卷.北京:地质出版社,1987:8-10.
- [6] 王毅民,高玉淑,王晓红,沈恒培,王振宇.中国陆架沉积物标准物质研制[J].分析测试学报,2007,26(1):1-7.
- [7] 王毅民,高玉淑,王晓红,张学华,赵宏樵,刘淑琴,Andreev S I.海山富钴结壳标准物质研制[J].海洋学报,2007,29(2):82-91.
- [8] ISO Guide 34. Quality system guidelines for the production of reference materials [S]. Geneva: International Organisation for Standardisation,1996:11.
- [9] 王晓红,高玉淑,王毅民.超细地质标准物质及其应用[J].自然科学进展,2006,16(3):309-315.
- [10] National Institute of Standards & Technology. Certificate of analysis, standard reference material 2703-sediment for solid sampling (small sample) [J]. *Analytical Techniques*, 2005:1-9.
- [11] 胡荣泽.超微颗粒的粒度分布测量[J].中国粉体技术,2003,9(3):45-47.
- [12] 郭永彩,高潮,胡学东,谢利利.微细颗粒粒度分析方法与测试技术[J].重庆大学学报:自然科学版,2003,23(5):100-103.
- [13] 程鹏,高抒,李徐生.激光粒度仪测试结果及其与沉降法、筛析法的比较[J].沉积学报,2001,19(3):449-455.
- [14] 肖尚斌,李安春,刘建国,徐兆凯.两种激光粒度仪测量结果的对比[J].海洋科学,2004,28(12):11-15.
- [15] 杨粉荣,文洪杰,钟勤.几种粒度测定方法的比较[J].物理测试,2005,23(5):36-39.
- [16] Allen T. Particle size measurement (Volume 1) [M]. 5th ed. London: Chapman and Hall,1996:525.
- [17] 胡荣泽.粉末颗粒和孔隙的测量[M].北京:冶金工业出版社,1982:288.
- [18] 王乃宁.颗粒粒径的光学测量技术及应用[M].北京:原子能出版社,2000:344.
- [19] 张福根,荣跃龙,周伟麟.粒径测量及用于磨料的各种颗粒仪器[J].中国粉体技术,2000,6(1):26-31.
- [20] 李文凯,吴玉新,黄志民.激光粒度分析和筛分法测粒径分布的比较[J].中国粉体技术,2007,13(5):10-13.
- [21] 程鹏,高抒,李徐生.激光粒度仪测试结果及其与沉降法、筛析法的比较[J].沉积学报,2001,19(3):449-455.