



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3914—2014

矿物红外光谱法分析通则

General rules for infrared spectrometer in minerals

2014-04-09 发布

2014-11-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国天津出入境检验检疫局、赛默飞世尔科技中国有限公司。

本标准主要起草人：马德起、武素茹、任海、郝晨新、高博、杨健、杜斌。

矿物红外光谱法分析通则

1 范围

本标准规定了采用傅立叶变换红外光谱仪鉴定进出口无机矿物定性分析的通则。

本标准适用于采用傅立叶变换红外光谱仪法对进出口无机矿物进行定性分析,波数范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6040 红外光谱分析方法通则

GB/T 8322 分子吸收光谱法 术语

GB/T 21186 傅立叶变换红外光谱仪

JJF 1319 傅立叶变换红外光谱仪校准规范

3 术语和定义

GB/T 6040 和 GB/T 8322 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

矿物红外光谱主要特征 the main characteristics of infrared spectra of mineral

矿物红外光谱主要显示一定晶体场中络阴离子团的振动。基团除有内振动外,还有外振动(或晶格振动),包括晶格中基团的转动以及结构单元之间的相对平动。大量红外光谱实验证实,每种基团在不同化合物中频率大体相同,即每种基团有其特征的吸收频率。这些基团振动模式和频率可决定矿物红外光谱主要轮廓,是矿物红外光谱主要特征。

3.2

矿物红外光谱主要研究对象 infrared spectroscopy of minerals main research object

含络阴离子的矿物是矿物红外光谱主要研究对象。

3.3

“封闭”的基团 “closed” group

大多数矿物如碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐及硼酸盐等,基团内部主要为共价键,基团内原子间结合力比基团之间大得多,故可以把基团看成是一个独立的单元,晶体结构中可分出络阴离子的基团,称为“封闭”的基团。

3.4

“开放”的基团 “opened” group

一些氧化物、硫化物及卤化物等,基团内部离子键的强度相差不大,即晶体结构分不出络阴离子的基团,称为“开放”的基团。

4 方法提要

含络阴离子的矿物样品经研磨后与溴化钾充分混合,经傅立叶变换红外光谱仪采用透射法测试,得到一张红外光谱谱图,谱图经处理后,利用计算机软件,比较矿物标准谱图库中谱图,结合人工识谱,得出鉴定结论。

5 仪器和设备

5.1 傅立叶变换红外光谱仪:仪器条件符合 GB/T 21186 规定,校准符合 JJF 1319 的规定,配备矿物红外光谱谱图库和自制标准品矿物谱图库。

5.2 分析天平:感量为 0.000 1 g。

5.3 红外干燥箱。

5.4 红外灯。

5.5 粉末压片机。

5.6 玛瑙研钵。

5.7 粉碎机。

5.8 干燥器,装有 P_2O_5 或分子筛。

6 样品制备和测试

6.1 样品制备

取已干燥的代表性样品用粉碎机(5.7)及类似设备粉碎至 45 μm 以下,烘干。参照附录 A 对样品进行研磨、压片。

6.2 样品测试

将制备好的溴化钾压片置于傅立叶变换红外光谱仪样品架上,参照附录 B 推荐的测试条件,对样品进行测试。

6.3 谱图处理

对测试谱图进行处理(包括标峰、基线校正、平滑、纵坐标归一化、差谱等)最终得到一张红外光谱图,与矿物红外光谱图库中的标准谱图进行比较。

7 结果分析

7.1 利用谱图库识谱

矿物红外光谱图的解析方法采用已知化合物光谱图进行比较的方法,使用计算机软件及矿物红外谱图库完成。根据软件给出的相似度判断得出结论,部分矿物红外光谱库参见附录 C。

7.2 人工识谱

参照根据附录 D 中列出的各种特征基团的振动频率范围,确定矿物的化学结构,参照附录 E 确定矿物的基本分类。检查 4 000 cm^{-1} ~ 2 000 cm^{-1} (主要在 3 000 cm^{-1} 以上)是否有结晶水或 OH 谱带,

判别是否属于含水矿物。在相同实验条件下制作出预期的标准样品矿物红外光谱图,将待定谱图同标准样品谱图进行对比,若峰位、峰数及峰的相对强度与标准样品谱图完全一致,则待测物可以确认为标准物,若谱图解析结果与标准物谱图有显著性差异,则需结合其他手段进一步确认。

附录 A

(资料性附录)

待测样品的研磨方法和压片步骤

A.1 研磨方法

先将溴化钾(光谱纯)在玛瑙研钵内充分磨细,由于研细的溴化钾极易吸潮,需在红外烘箱中于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 充分烘干(约需 48 h),并置于含 P_2O_5 或分子筛的干燥器内保存待用。压片前分别取出事先烘干的溴化钾 200 mg~300 mg 和矿石样品 1 mg~1.5 mg,并在玛瑙研钵中充分磨细混合。放入 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内,注意温度不能过高,否则会导致晶体中的结晶水脱失,烘干 5 min 左右,取出后继续研磨约 30 s 即可装模压片。室内环境相对湿度要低于 70%,必要时配备红外灯。

A.2 压片步骤

压片装置包括振动球膜、压模、油压机和真空泵。压模由模膛、柱塞、顶模、底模和底座组成。模膛和底座的材料是不锈钢的,而顶模、底模和柱塞则由钨钢或工具钢制成。压片时,装好模膛、底模和底座,将磨好的粉末用不锈钢铲转移到底模面上并刮平,然后小心降下柱塞将样品粉末压平,并轻轻转动使粉末分布均匀,非常小心地慢慢拔出(太快会使粉末抽出),并将顶模轻轻放入,其上放上柱塞,即可放在油压机上压片。使用 10 t 的油压机即可。压片时,将压模连上真空泵抽空 2 min 后,逐渐加压至 $8\,000\text{ kg/cm}^2$ 左右,保持 2 min 后除去真空泵,缓慢降压。取出压模,除去底座,颠倒压模,在柱塞外圈垫上支撑管,将片顶出,然后放于片夹上记录图谱。

溴化钾在潮湿空气下对压模有腐蚀性,因此,用完压模后,应将其放于干燥器内保存或用水洗净,使压模温度高于室温 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,使片不致在压制过程中受潮或发毛。压片时压力不要过大,以免将压模破坏。通常压力约为 20 MPa,持续时间约为 30 s,压片厚度约为 0.3 mm~0.5 mm,呈半透明状。

附 录 B
(资料性附录)

傅立叶红外光谱仪的测量条件和参数设置

傅立叶红外光谱仪的测量条件和参数设置见表 B.1。

表 B.1 傅立叶红外光谱仪的测量条件和参数设置

设 定 项 目	检 测 条 件
波数范围/cm ⁻¹	4 000~400
分辨率/cm ⁻¹	4
扫描次数/次	32 或 64

SN/T 3914—2014

附 录 C
(资料性附录)
部分矿物红外光谱库

谱库名: U.S. Geological Survey Minerals

制作者: Copyright 1990—1992 Nicolet Instrument Corporation

谱库数量: 78

描述: The USGS Mineral Library contains 78 mineral spectra collected from KBr pellets by Jack Salisbury of the United States Geological Survey. Associated the library are Spectra of different particle size range of most of these minerals collected by diffuse reflectance.

谱库名: Commercial Materials Painter Minerals

制作者: Copyright 1989—1992, 2004 Thermo Electron Corporation for Nicolet FT-IR

谱库数量: 56

描述: The Painter Mineral portion of the Commercial Materials Library contains 56 mineral spectra collected by Professor Paul Painter of the Pennsylvania State University.

谱库名: IR-Minerals & Clays-Bio-Rad Sadtler

制作者: Bio-Rad Laboratories, Informatics Division

谱库数量: 425

描述: This collection contains 425 infrared spectra of minerals and clays that can be used in the identification, classification, and verification of spectra. Special care was exercised in the selection of spectra in order to determine if impurities such as quartz, calcite, or gypsum were present.

谱库名: Aldrich FT-IR Collection Edition II

制作者: Copyright 1998, 1999 Nicolet Instrument Corporation

谱库数量: 18 454 (部分为矿物谱图)

描述: This collection of 18 454 spectra is a sample of the compounds offered by Sigma-Aldrich Catalog/Handbook of Fine Chemicals of general laboratory work. The spectra in this library are published in the Aldrich library of FT-IR Spectra.

附 录 D
(资料性附录)
矿物中特征振动频率范围

矿物中特征振动频率范围见表 D.1。

表 D.1 矿物中特征振动频率范围

矿物类或多面体	特征振动频率范围/cm ⁻¹			
	伸缩振动		弯曲振动	
碳酸盐	1 570	1 509	765	675
	1 475	1 390		
硝酸盐	1 430	1 350	750	695
硼酸盐	1 315	1 190	680	605
硫酸盐	1 200	1 080	680	580
磷酸盐	1 140	960	650	525
正硼酸盐	1 040	940	570	500
硅酸盐	1 000	830	540	435
铬酸盐	930	800	400	360
砷酸盐	900	760	420	310
钒酸盐	880	740	390	310
铝酸盐	850	790	375	330
钨酸盐	815	785	340	295
LiO ₄ ⁷⁻	460	370	—	
FeO ₄ ⁶⁻	400	320	—	
SiO ₆ ⁸⁻	800	670	—	
AlO ₆ ⁹⁻	700	580	200	140
TiO ₆ ⁸⁻	580	430	—	
FeO ₆ ⁸⁻	560	400	—	
MgO ₆ ⁸⁻	420	300	—	
ZnO ₆ ⁸⁻	370	270	—	
LiO ₆ ¹¹⁻	320	230	—	
卤化物矿物	≤600			
硫化物矿物	≤500			

附录 E

(资料性附录)

矿物的红外光谱初步分类

Moenke, H. 于 1974 年提出了一个分类。根据光谱中的最强带,特别是频率最高的强带,将矿物红外光谱分成 9 类。

第一类:含平面阴离子 XO_3 的矿物

这些矿物包括碳酸盐、硝酸盐及只含 BO_3 , 或 $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_3$ 的硼酸盐。它们在 $1\,500\text{ cm}^{-1} \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 范围内至少有一个强吸收带(为伸缩振动带),而在 $1\,200\text{ cm}^{-1} \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收弱或无,弯曲振动带在 $900\text{ cm}^{-1} \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 之间。

第二类:含四面体基团 XO_4 的矿物

属于这类的矿物非常多,包括硫酸盐、硒酸盐、碲酸盐、铬酸盐、钼酸盐、钨酸盐、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐、硼酸盐[含 BO_4 或 $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$], 硅酸盐及铍酸盐。它们在 $1\,250\text{ cm}^{-1} \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 有强的伸缩振动带,弯曲振动带在 $650\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 之间。

第三类:含 XO_3 及 YO_4 两种基团的矿物

这些矿物包括碳酸盐与硫酸盐、磷酸盐或硅酸盐结合的矿物。例如,碳羟磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH}]_3(\text{F}, \text{OH})$ 、含 BO_3 及 BO_4 的方硼石 $\text{Mg}_3[\text{B}_7\text{O}_{12}]\text{OCl}$ 以及含 BO_3 的硅酸盐(如电气石)。它们的特点是:在 $1\,500\text{ cm}^{-1} \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,250\text{ cm}^{-1} \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内均有强吸收带。

第四类:无络阴离子的氧化物

这些矿物在 800 cm^{-1} 以上无强吸收带。

第五类:氢氧化物矿物

这些矿物有 $3\,700\text{ cm}^{-1} \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 的 OH 伸缩振动带, $1\,200\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的 OH 摆动振动带及 $700\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 的 OH 平移带。

第六类:卤化物矿物

这类矿物至少可以分为 3 个亚类:

① 络氟化物。络氟化物阴离子为 BF_4^- , SiF_6^{2-} 及 AlF_4^{3-} 。其伸缩振动频率高至 $1\,100\text{ cm}^{-1} \sim 750\text{ cm}^{-1}$ 。

② 无水卤化物。它们在 500 cm^{-1} 以下具有极宽的强吸收带。

③ 水合卤化物。除了 500 cm^{-1} 的强吸收带外,主要是结晶水 $3\,600\text{ cm}^{-1} \sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 的伸缩振动带及 $1\,650\text{ cm}^{-1} \pm$ 的弯曲振动带。

第七类:不含氧的其他矿物

硫化物、硒化物、碲化物、砷化物及锑化物,其吸收带一般在 400 cm^{-1} 以下。

第八类:严格的同极化合物

例如金刚石和自然硫。

第九类:有机矿物

属有机红外光谱范畴。