

硫化物矿物电子探针定量分析方法标准验证

EPMA-023

摘要：硫化物矿物是自然界中仅次于硅酸盐矿物的第二大类矿物，矿物种类繁多。本文以某黄铜矿样品为例，对标准《GBT 15246-2002 硫化物矿物的电子探针定量分析方法》进行了验证。

关键词：硫化物矿物 电子探针 定量分析

硫化物矿物 (sulfide minerals) 是指金属元素或半金属元素与硫化合而形成的天然化合物，自然界中已发现的硫化物有 350 余种，仅次于硅酸盐矿物，重量为地壳的 0.15%。典型矿物有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、辉钼矿、辰砂等。硫化物矿物是许多重要金属的主要来源，如有色金属中的 Cu、

Pb、Zn、Hg、Sb、Bi、Mo、Ni、Co 等元素主要存在于硫化物中。

本文以某黄铜矿样品为例，对标准《GB/T 15246-2002 硫化物矿物的电子探针定量分析方法》进行了验证。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针显微分析仪 (EPMA-1720)



1.2 分析条件

加速电压：20kV

束流：形貌观察 5nA、定性分析 100nA、定量分析 20nA

测试时间：定性分析 6min、定量分析 10s

强度单位：Counts

1.3 样品及处理

镶嵌后，经不同粒度砂纸磨至 1200 目后，依次使用 9 μ m、6 μ m 和 3 μ m 等不同粒径的金刚石悬浮液抛光，最后使用 0.5 μ m 粒径 Al₂O₃ 抛光液终抛。干燥后喷镀碳膜，上机测试。

结果与讨论

标准《GBT 15246-2002 硫化物矿物的电子探针定量分析方法》规定，在对样品进行定量测试前，首先要进行定性分析，确定试样中元素组成，以便选择相应的谱线、标样；图 1 为黄铜矿样品二次电子像，在红十字标示处位置进行定性分析，定性谱图及半定量结果如图 2 所示。

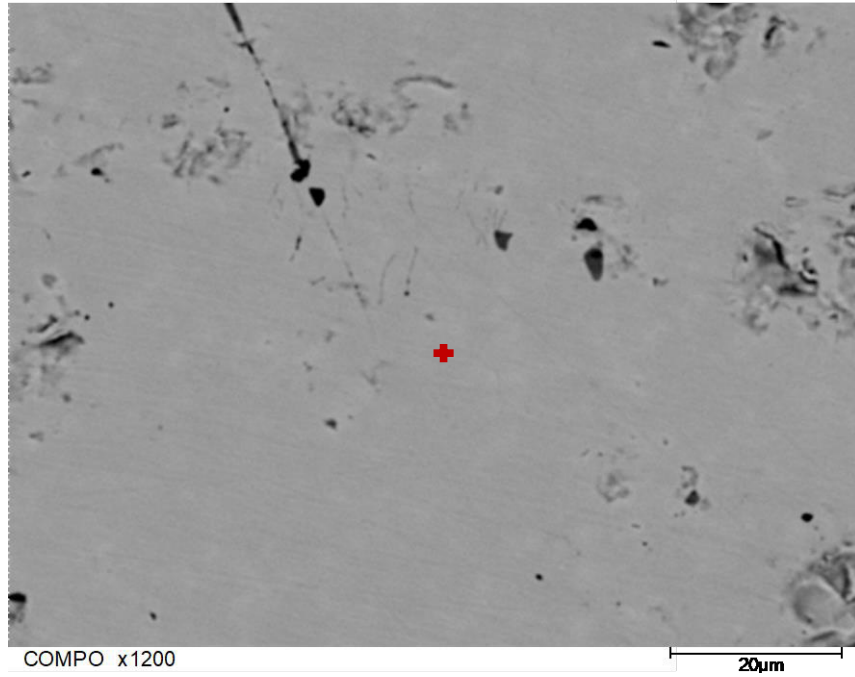


图 1 黄铜矿样品二次电子像 (BSEI、1200X)

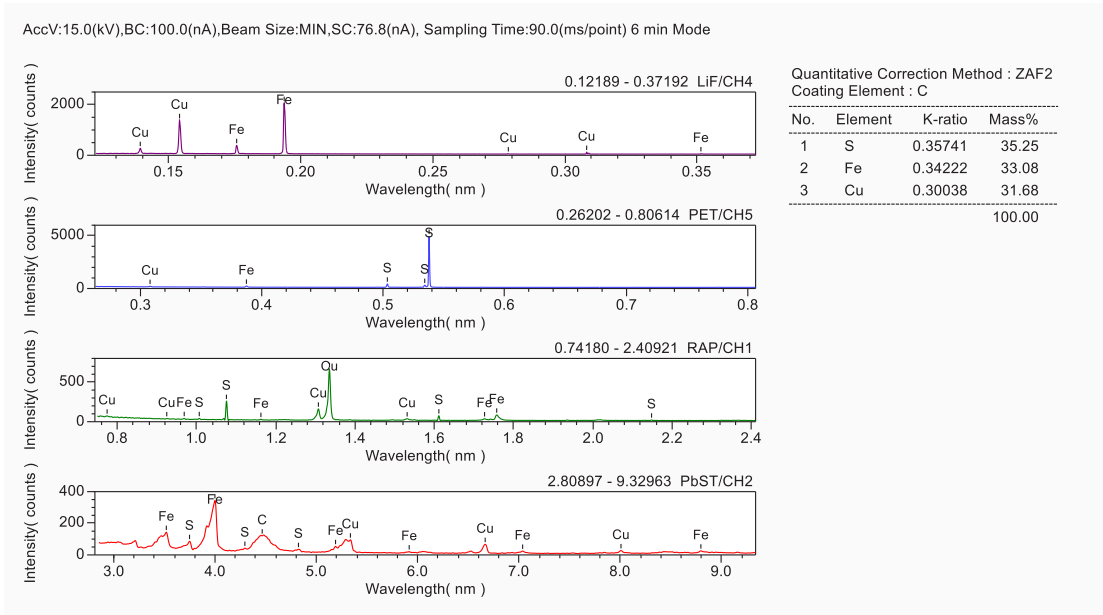


图 2 定性谱图及半定量结果

由图 2 定性分析结果可见，样品中含有 S、Fe、Cu 元素。针对待测元素特征 X 射线谱系的选择，标准给出基本原则：1) 尽量选用强度较高的特征 X 射线；2) 应尽可能避免选用太靠近谱仪两端的谱线；3) 尽可能避免使用与体系中其它元素特征 X 射线有重叠效应的谱线；4) 对元素 S 采用 K α 线；5) 对金属元素，选择原则通常为：原子序数 $Z \leq 32$ 的元素选用 K α 线， $32 < Z < 75$ 时通常选用 L α 线， $Z \geq 75$ 时选用 M α 线。对于分光晶体的选用，标准推荐尽可能选用分辨率和衍射效率较高的晶体，尽量避免太靠近谱仪的低端或高端。基于上述原则，结合图 2 定性谱图，可确定各元素选用谱线及分光晶体，列于表 1。

表 1 各元素选用谱线及分光晶体

元素	S	Fe	Cu
谱线	K α	K α	K α
晶体	PET	LiF	LiF

对于计数时间的设定，标准规定：1) 为了使计数的统计误差控制在一定数值，必须有一定的计数率水平和一定的计数时间，以使累计计数达到 10000counts 以上；2) 对大多数样品而言，在通常的实验条件下，常量元素的计数时间为 5~20s；3) 对微量元素，计数时间约需 50s 或更长。由图 1 定性分析半定量结果，可知 S、Fe、Cu 元素均为常量元素，基于上述原则，本文在定量测试时选用的测试时间为 10s。

对于标样的选择，标准推荐：1) 分析 S 元素，标样可选用黄铁矿 (FeS)、方铅矿 (PbS)、闪锌矿 (ZnS)、毒砂 (FeAsS)、辉锑矿 (Sb₂S₃)、黄铜矿 (CuFeS₂)、硫化镉 (CdS) 等 2) 分析各种金属元素，标样可选择含相应金属元素的硫化物矿物标样、纯金属标样或合金标样；3) 尽可能选用与待测样品的化学组成相近的标样。基于上述原则，本文在对黄铜矿样品进行定量测试时，各元素选用的标样类型见表 2。

表 2 各元素选用标准样品

元素	S	Fe	Cu
标样名称	黄铁矿	黄铁矿	黄铜矿
标样成分	S 53.45%、Fe 46.55%	S 53.45%、Fe 46.55%	Cu 34.19%、Fe 30.48%、S 35.14%

据此，参照标准《GBT 15246-2002 硫化物矿物的电子探针定量分析方法》完成了分析条件、特征谱线、分光晶体、测试时间及标准样品的选择，对图 3 所示各位置进行定量测试，测试结果列于表 3 (mass%)。

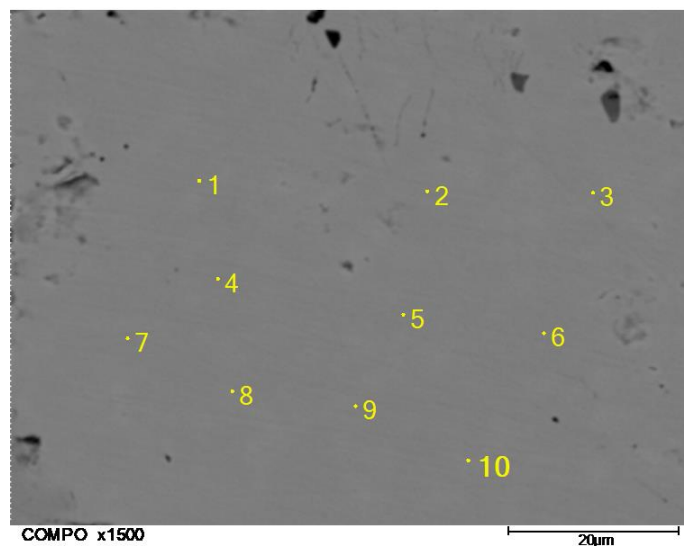


图 3 定量测试位置

表 3 定量结果 (mass%、%)

	S	Fe	Cu	Total
1	29.814	34.632	34.428	98.873
2	30.108	34.641	34.271	99.02
3	29.567	34.816	34.571	98.954
4	29.771	34.831	34.897	99.499
5	29.747	34.925	34.311	98.983
6	30.047	34.913	33.957	98.918
7	30.048	34.86	34.324	99.232
8	29.801	34.607	34.609	99.017
9	29.728	35.012	34.172	98.913
10	30.083	34.816	34.523	99.422
Average	29.871	34.805	34.406	99.083
Min	29.567	34.607	33.957	98.873
Max	30.108	35.012	34.897	99.499

标准对定量结果的判别要求有二，一是总量分析误差不超过 $\pm 2\%$ ，二是各组分原子比误差小于 $\pm 5\%$ 。

由表 3 数据可见，本文所测试的 10 个定量数据总量在 98.873%~99.499%，符合标准要求的“总量分析误差不超过 $\pm 2\%$ ”。

黄铜矿理论化学计量比为 Fe: Cu: S = 1:1:2，根据表 3 质量百分比计算出原子百分比并做归一化处理，列于表 4。

表 4 原子比

	Fe	Cu	S
1	0.988425	1.003113	2
2	0.997922	0.998242	2
3	0.975025	1.001909	2
4	0.981356	1.010979	2
5	0.977931	0.991268	2
6	0.988131	0.981423	2
7	0.989644	0.993508	2
8	0.988686	1.009075	2
9	0.974876	0.984815	2
10	0.992075	1.000539	2
Average	0.992075	0.997487	2
Min	0.974876	0.981423	2
Max	0.997922	1.010979	2

根据标准对定量结果判别要求“各组分原子比误差小于 $\pm 5\%$ ”，亦即归一化后的原子比应在 0.95~1.05 之间即满足标准要求，由表 4 数据中可知本次测试中，Fe 原子比在 0.974876~0.997922 之间，Cu 原子比在 0.981423~1.010979 可知，本次测试完全满足标准“各组分原子比误差小于 $\pm 5\%$ ”要求。

■ 结论

本文使用岛津 EPMA-1720 型电子探针，以某黄铜矿样品为例，参照标准《GB/T 15246-2002 硫化物矿物的电子探针定量分析方法》，进行分析条件、特征谱线、分光晶体、测试时间及标准样品的设定及选择，选择 10 个位置进行了定量测试，结果表明，不论是总量误差还是各元素原子比误差均完全满足标准判别要求。类似的工作可为相关从业人员提供指导及借鉴。