

地质矿产分析解决方案



前言

矿产资源是经济社会发展的重要物质基础，矿产资源勘查开发事关国计民生和国家安全。习近平总书记强调：“加大勘查力度，加强科技攻关，在新一轮找矿突破战略行动中发挥更大作用”。立足保障国家能源资源安全，围绕加强重要能源矿产资源国内勘探开发和增储上产，自然资源系统凝聚各方力量，全力推进新一轮找矿突破战略行动，确保能源的饭碗端在自己手里。

2024年3月，自然资源部召开矿产资源管理暨新一轮找矿突破战略行动推进会，明确找矿工作事关国家能源资源安全大局，继续深入开展新一轮找矿突破战略行动，千方百计找大矿、找好矿、找急需的矿，为发展新质生产力蓄势赋能，为推进中国式现代化提供能源资源保障。2024年4月，自然资源部办公厅关于印发《关于加强新一轮找矿突破战略行动装备建设的指导意见》的通知。装备建设是新一轮找矿突破战略行动的重要驱动力。没有找矿装备现代化，就没有地质找矿现代化。充分依靠地质科学理论和勘查技术创新，努力推进相关科技专项，为找矿突破提供支撑。自然资源部将瞄准制约找矿突破的重大科学问题和技术难题，集中优势力量开展攻关。加强基础地质研究，创新成矿（藏）规律与找矿预测理论，推进找矿远景区与靶区快速评价、勘查区找矿预测与潜力评价、矿体精准定位与找矿等关键核心技术研发，强化自主装备创新，开展重点勘查区与重要矿山深部勘查示范，形成若干勘查示范基地，提高地质找矿能力和资源利用效率。

岛津作为全球著名的分析仪器厂商，自1985年创业以来，始终秉承创始人岛津源藏“以科学技术向社会做贡献”的创业宗旨和“为了人类和地球的健康”经营理念，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术。岛津中国也长期关注矿物矿石资源的检测技术，跟踪国内外最新的研究进展，参与不同标准和技术法规的验证工作，并及时提供全面、快速、有效的解决方案。为满足新一轮找矿突破战略行动，岛津分析中心推出《地质矿产解决方案》，将各机种应对矿物分析的方案汇编成册，为新一轮找矿突破战略行动以及地矿领域检测事业发展贡献力量。

本文集仅供有关人员学习交流使用，不用于任何商业用途。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

目 录

地质及矿物分析测试技术	1
第 1 章 金属矿产	4
1.1 关键战略性金属矿	5
岛津 EPMA 对含铍矿物绿柱石的定量分析	6
岛津 EPMA 测试含超轻元素 B 的矿物电气石	17
岛津电子探针表征富硼矿物电气石的环带特征	22
贫锡矽卡岩型矿床中铷富集特征的岛津电子探针分析	27
岛津电子探针分析铷在黄铜矿中的富集特征	30
锂辉石的 XRD 物相分析	33
X 射线荧光玻璃熔片法快速测试锂辉石相关成分	37
金属硫化物中金矿物颗粒赋存分布的 EPMA 表征	41
岛津 EDX-7200 在提炼矿粉贵金属元素分析方面的应用	46
1.2 黑色及有色金属	51
岛津 EDX-7200 在地矿冶炼-金属浮选过程分析方面的应用	52
岛津 EPMA 对矿物中变价元素的测试——以磁铁矿为例	55
岛津 XRD 定量分析铁矿石中针铁矿含量	61
ICP-OES 测定铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴、含量	64
X 射线荧光光谱法快速测定铬铁矿主成分	68
岛津 EDX 在地矿浮选过程中锌含量的分析	72
ICP-OES 测定锌精矿中的多种金属元素	75
ICPE-9820 测定混合铅锌矿中多元素含量	78
联合使用 EDXRF 和 XRD 测定铅精矿的组成	81
稀土矿物独居石的岛津电子探针分析	87
ICP-OES 法测定稀土中的多元素含量	90
ICP-MS 法测定硅酸盐岩石中稀土元素含量	93
第 2 章 普通矿物、岩石及矿渣	97
岛津扫描探针显微镜表征页岩微观孔隙结构	98
岛津扫描探针显微镜表征水中方解石 (104) 晶面的晶格结构及固液界面结构	102
粉末压片 X 射线荧光法快速测试石灰石主次成分	106
X 射线荧光玻璃熔片法快速测试磷矿石主成分	110
MXF-N3 PLUS 玻璃熔片法测试硅石中化学成分	114
多道同时型 X 射线荧光 MXF-N3 PLUS 玻璃熔片法快速测试硅砂中主次成分	118
ICP-OES 法测定页岩中的 13 种常微量元素	122
偏硼酸锂碱熔-ICP-OES 法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分	125

ICP-OES 法测定石英砂岩中的常微量元素.....	128
ICPMS-2040LF 测定矿渣类固体废弃物中的金属元素含量.....	132
第 3 章 宝石矿物.....	136
能量色散型 X 射线荧光分析仪在红宝石、蓝宝石鉴定中的应用.....	137
EDX 分析红宝石及相似宝石成分.....	141
岛津红外拉曼一体式显微镜深度 MAPPING 扫描鉴别翡翠种类.....	145
第 4 章 海底矿产及沉积物.....	150
海底多金属铁锰结核的构造及成因.....	151
岛津 EPMA 测试海底铁锰结核的元素面分布特征.....	157
ICP-OES 法测定海洋沉积物中的常微量元素.....	160
高压密闭消解-ICP-MS 法测定海洋沉积物中的稀土元素.....	163
密封罐消解法-ICP-OES 测定土壤和湖积物中的微量元素.....	167
能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 对岩矿土壤沉积物的分析.....	172
ICPMS-2040LF 测定沉积物中锂、铈、锡、铋元素含量.....	177
智能软件在 ICP-MS 法分析广东多金属矿区沉积物中的应用.....	180
附录 检测项目应对一览表.....	186

地质及矿物分析测试技术

矿产资源是自然资源的重要组成部分，是经济发展和科技进步的重要物质基础。运用现代分析测试技术能够获取详实准确的矿石和矿物数据信息，掌握区域内矿石和矿物的分布情况，阐明岩石矿物的经济价值和应用价值，进而为矿产资源的开发和利用提供科学决策，为保障国家能源安全和实施新一轮找矿突破战略行动提供技术支撑。

根据《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》和《战略性矿产国内找矿行动纲要（2021—2035 年）》，自然资源部、国家发展改革委员会、科技部、工业和信息化部、财政部会同有关方面研究编制《战略性矿产国内找矿行动“十四五”实施方案》，旨在通过科学谋划实施找矿行动，强化基础地质工作，优化找矿布局，突出紧缺战略性矿产，大力推进科技创新，加大勘探特别是精查力度，全面推进绿色勘探，深化矿产资源管理改革，充分发挥各类市场主体作用，支撑战略性新兴产业发展，不断增强国家能源和战略性矿产资源保障能力。

就当前开采形势而言，岩矿分析与测试的技术在实际开采过程中发挥巨大作用，这些技术能精准探测岩矿的化学成分、结构状况等，便于工作人员制定后续开采方案，提升矿产资源利用率。因此，需要对岩矿分析与测试技术进行创新拓展，以推动我国地质工作水平的全面提升。

1、矿物的种类及勘探

地质矿物作为一类主要由多种金属元素和非金属元素组成的物质，它是地壳中各种元素分散、聚集、迁移、运动的结果。每一种矿物都各自有其相对固定的化学组成和内部结构，并从而各自呈现出一定的形态特征以及物理和化学性质。根据各种矿物的这些特点可以进行区分和识别，并相应地给予它们以不同的名称。但另一方面，各种矿物之间并不是彼此孤立的，它们之间经常由于在化学组成上或内部结构上有着某些类同之处，因而表现出相似的共同特征。根据统计资料，迄今为止，已知的矿物种以及亚种约有 3300 多种。

地质矿物的构成主要和地质学各种活动有关，在经过化学反应或者物理学反应以后，在岩层内部就会产生相应的矿物质元素。矿物分析的结果是进行地质勘探以及寻找资源的重要依据、是地质工作者的眼睛，科学有效、准确的数据能够有力的促进矿物资源的深度开发和利用。

2、金属矿物及分析方法

金属矿产是推动社会发展、维持人类生存的核心资源之一，也是保障经济建设的物质基础。我国作为世界上工业结构较为完善的国家之一，整体工业化不断加快，对于金属质量及产量的需求也在不断增加。但由于我国金属矿产资源分布零散且勘探手段较为落后，使大量金属矿产极难得到有效开采，且现有勘探技术不满足社会发展需要，需要相关技术研究积极针对作业要求及地质条件，结合各类先进技术手段，实现金属矿产勘探技术的创新升级。

金属矿产的勘探中技术创新的方法包括：

(1) 航空及遥感技术的勘探应用，利用飞行器及卫星手段，高空测定电磁波、磁场、放射性之类信号对金属等固体矿产进行勘查；

(2) 地球物理勘探技术，地球物理勘探技术实际上是通过观察并探究地球物理场变化情况，深入分析

不同地层或岩层的导热性、导电性、磁性、密度和弹性，掌握地层内部框架结构，为合理开发矿产资源打下扎实理论基础；

(3) 地球化学勘探技术，地球化学勘探法需要对地表物质进行取样分析，探究其化学元素分布状况及成分特征，比较其化学性质差异，精确定位矿床位置。在化学分析中，先进仪器的创新应用就更为广泛。依据不同采样对象，地球化学勘探方法可细分为生物勘探、土壤勘探、气体勘探、岩石勘探和水勘探，依据样品分析技术，可分为等离子体发射光谱(AES)、原子吸收光谱(AAS)和质谱(MS)等检测方式。若是检测土壤样品的重金属含量，技术人员可得到较为精确的地下矿床分布数据；若是对矿石及岩石取样，则通过分析其化学元素类型及含量，得到金属矿物形态及矿床类型；若是将水作为检测对象，则可有效判断地下水与矿产资源接触状况。同时，地球化学勘探技术也可用于勘探矿产指示物，明确化学异常区域及元素富集区域。

通过不断创新现有技术，可提高地球化学勘探技术的可靠性及精确性，这为金属矿产后续有效开发利用提供参考，提升资源勘探及利用效率。

3、战略关键性金属矿物及分析方法

战略性矿产一般指战略性新兴产业所必需的矿产资源，包括用量巨大的大宗矿产和用量较小但不可或缺的关键矿产。当然，无论是战略性矿产还是关键矿产，都是从战略层面来界定的，更多地带有浓厚的政治色彩，并没有严格的学术定义，也不是矿产资源本身的种类划分。从字面理解，关键矿产是人类社会发展发展到关键阶段、在关键场合发挥关键作用的矿产资源。具体哪些矿产资源属于关键矿产，这是一个在不同国家、不同时段、不同场合会给出不同界定的动态概念。中国的战略性关键矿产种类齐全，但资源禀赋不佳，大部分资源难以满足快速发展的需要。《全国矿产资源规划(2016—2020)》将石油、天然气、页岩气、煤炭、煤层气、铀、铁、铬、铜、铝、金、镍、钨、锡、钼、锑、钴、锂、稀土、锆、磷、钾盐、晶质石墨和萤石这24个矿种(组)列为战略性矿产，但没有明确指出其中的哪些属于“战略性关键矿产”。

2011年起，中国地质调查局设立了“三稀金属矿产战略调查”“大宗急缺矿产和战略性新兴产业矿产调查工程”“战略性新兴产业矿产调查工程”“战略新兴产业矿产地质调查工程”等项目或工程，在全国33个单位220多人共同努力下，由中国地质科学院矿产资源研究所牵头，对中国的三稀金属矿产资源进行了迄今为止“最全面、最深入”的一次调查研究，在四川的甲基卡和加达、新疆砂里沟以及攀西等地发现了一批以锂、稀土为主的战略性矿产资源基地，实现了从战略研究到战略侦查再到找矿突破的三跨越。2015年初步建成了涵盖国内外3889个矿产地的空间数据库和“三稀调查成果数据库”，集成了长周期矿产品价格数据库、采样测试分析数据库、文献数据库、进出口贸易数据库、全国稀土矿区遥感数据库，对今后中国三稀资源调查和管理具有重要意义。

不断创新分析测试技术、找矿方法、勘探手段，技术要求和行业规范日臻完善。传统的、常规的分析测试技术难以满足类型多样、基体复杂、含量变化大的三稀矿石及矿产品的测试要求，基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)和X射线荧光光谱(XRF)的现代仪器分析测试技术大有取代重量法、容量法、比色法等经典化学分析方法的趋势。X射线粉末衍射仪(XRD)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)原位分析、单个包裹体分析测试及新一代电子探针(EPMA)等技术，为查明矿床成因、查明稀有稀土稀散元素的赋存状态、评价其开发利用的价值、采选冶工艺流程的制定提供了现代化的测试手段。

4、非金属矿物及分析方法

地球科学是一个涉及范围广、内容复杂的跨学科领域，其中非金属矿物和岩石的化学分析研究是地球科学领域中的另一个重要方向。随着社会的发展和经济的全球化，非金属矿物和岩石化学分析在各个领域得到了广泛的应用。其中，地质资源勘探领域是非常关键的一环，矿物和岩石的化学成分分析是研究资源分布和质量评价的重要手段；另外，环境保护和治理领域的工作也需要非金属矿物和岩石化学分析技术进行污染的监测和资源的保护；能源领域也需要使用该技术来研究能源的主要来源以及可再生能源等。

非金属矿物和岩石化学分析方法的研究背景主要是为了更好地了解地球的构成和演化，勘测矿产资源及保护环境等。在早期的研究中，对非金属矿物和岩石的分析方法主要是简单的手工方法，例如非晶质物质的折射率测定、矿物硬度测定等。随着化学分析技术的不断升级，非金属矿物和岩石的化学分析研究技术不断发展和完善，目前已经有许多相关研究成果。在元素分析方法方面，随着现代分析仪器的普及和技术的不断创新，火焰原子吸收光谱法（FAAS）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）和同位素质谱法（IRMS）等方法的灵敏度和准确度进一步提高，可以对样品中元素的分布和含量做出更为精确的分析。在矿物组成分析方法方面，X射线衍射分析法（XRD）、电子探针分析法（EPMA）和拉曼光谱法（Raman）等方法不仅能够定性分析样品中的矿物成分，还可以对其微观结构和晶体信息进行深入了解。

5、结语

矿物的科学研究是一个非常复杂的过程，怎样合理开展对地质矿产的科学研究，进而直接影响到对矿产的勘探。在科学研究地质矿产资源的过程中，一定要先将有关的科学理论总结起来，并给出更详尽的科学研究方案，这样才能够逐步制订出岩石矿产的各种国民经济价值指标，同时才能合理指导利用矿产资源。同时，地质学工作者还应该重视对矿产岩石资源的科学研究细节，不要遗漏了每一个对经济发展有益的矿产，才能够最大限度地利用矿产的国民经济价值。

第 1 章 金属矿产

金属矿产是地壳中的一类矿物，具有明显的金属性。这些矿物呈金属或半金属光泽，具有各种金属色（如铅灰、铁黑、金黄等），不透明，不导电，且导热性良好。金属矿产在地球勘探和工业应用中具有重要意义，对于我们理解地壳构造和资源开发具有深远影响。

金属矿物可分为以下几类：1、黑色金属：包括铁和铁基合金（有时也包括铬和锰）。2、有色金属：指除铁和铁基合金以外的一切金属，如铜、铅、锌、镍、钴、锡、锑、汞、镉、铋等。3、有色重金属：比重大于 4.5，包括铜、铅、锌、镍、钴、钨、钼等。4、有色轻金属：比重小于 4.5，包括铝、镁、钠、钙等。5、稀有金属：地壳中含量少且分散，包括高熔点、轻、分散、稀土和放射性金属。6、贵金属：地壳中含量少、比重大、熔点高、价格贵，如金、银、铂族元素等。7、半金属：介于金属和非金属之间，如硅、硒、碲、硼等。

根据战略性矿产国内找矿行动“十四五”实施方案，新一轮找矿突破战略行动的目标是突出紧缺战略性矿产，以支撑战略性新兴产业的发展，增强国家能源和战略性矿产资源的保障能力。涉及到的紧缺金属矿产包括：铁、锰、铬、铜、铝、金、镍、钴、锂、锆、钽、铌、钽、铍、铯等，以及我国优势矿产：煤炭、钨、钼、锡、锑、钒、稀土、铀、锆、镓、晶质石墨、萤石和磷矿。

金属矿产是推动社会发展、维持人类生存的核心资源之一，也是保障经济建设的物质基础。我国作为世界上工业结构较为完善的国家之一，整体工业化不断加快，对于金属质量及产量的需求也在不断增加。但由于我国金属矿产资源分布零散且勘查手段较为落后，使大量金属矿产极难得到有效开采，且现有勘查技术不满足社会发展需要，需要相关技术研究积极针对作业要求及地质条件，结合各类先进的技术手段和分析仪器，实现金属矿产勘查技术的创新升级。

从资源稀缺性和战略性新兴产业的发展趋势来看，稀土金属、稀有金属、稀散金属、稀贵金属一般可归类为关键战略性矿产。其共同特点是，用量不大，相对于大宗金属矿产，一般年消耗量不超过 20 万吨甚至只有几吨，但其“四两拨千斤”的意义非常大。以往也把这样的矿产资源称为“工业的味精”，起到提升附加值的作用，但从战略性新兴产业的现状与发展趋势来说，其意义远远不是经济价值所能涵盖的。

本数据集册也概括地把金属矿产分为关键性战略性金属和常规的黑色及有色金属矿产。战略性金属包括尖端材料所用到的超轻元素铍、新能源材料锂，也包括贵金属和稀土金属矿物等。

1.1 关键战略性金属矿



战略性关键金属是指在现代社会中具有不可替代重要用途、供应存在高风险的稀有金属、稀土金属、稀散金属以及部分其他金属（如铂族元素、铬、钴等）。这些金属在新材料、新能源、信息技术等领域发挥着关键作用。其基本特征有：1、稀：这些金属的含量通常很低，难以直接观察到；2、伴：关键金属元素常常伴生于其他主要矿物中，不易单独提取；3、细：独立矿物小而少，难以寻找和开采。

贵金属矿产包括金、银、铂族金属（铂、钯、铑、铱、钌、铇），贵金属在珠宝制造、投资保值、工业应用等领域具有广泛的用途。

稀土，指镧、铈、镨、钕、钷、钆、铽、镱、钪、钇、铪、铌、钽、铍、铟、铊、铋、铀等元素的总称。自2024年10月1日起施行的《稀土管理条例》规定了稀土矿产资源的管理工作分工与职责，加强对稀土资源的保护，同时还提出促进稀土产业高质量发展。稀土开发和使用方面，明确国家对稀土产业发展实行统一规划，鼓励和支持稀土产业新技术、新工艺、新产品、新材料、新装备的研发和应用。

这些稀有、稀少、希散、稀贵的关键战略性金属矿产中的元素赋存状态复杂，品位又低，矿物粒度细小，开发利用的难度很大。因此，要提高关键性矿产资源的综合回收率、利用率，需要通过具有高灵敏度和高分辨率的仪器如 ICP-OES、ICP-MS、EDX 等来获得样品中金属元素的含量参数，还需要原位分析方法如岛津电子探针显微分析仪 EPMA、XRD 等以查明金属元素的分布规律及赋存状态。

岛津 EPMA 对含铍矿物绿柱石的定量分析

摘要: 铍，属于超轻元素，也是最轻的碱土金属元素。绿柱石是最常见的含Be硅酸盐矿物，是提炼铍的重要的矿物原料，同时也是重要的宝石矿物，其测试一直是电子探针微束分析领域的一大难点。本文利用岛津 EPMA-1720对含Be矿物绿柱石进行微区化学成分分析。岛津EPMA具有52.5°高X射线取出角、针对超轻元素Be和O元素分析的超大晶面间距的分光晶体、兼具高灵敏度和高分辨率的4英寸约翰逊型全聚焦分光晶体等技术特点，使得对绿柱石的分析，获得了比较满意的结果。

关键词: 超轻元素 铍 绿柱石 电子探针

铍元素，原子序数为4，属于超轻元素范围，也是最轻的碱土金属元素。铍作为一种新兴材料日益被重视，是原子能、火箭、导弹、航空、宇宙航行以及冶金工业中不可缺少的宝贵材料。铍作为重要的战略物质，具有重要的国防和经济价值。

目前已知的含Be矿物约为111种，其中绿柱石是最常见的含Be硅酸盐矿物，是提炼铍的重要的矿物原料，同时也是重要的宝石矿物，如祖母绿、海蓝宝石等亚种则是价值昂贵的宝石。纯的绿柱石为无色透明，但常由于混入杂质（ Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等致色离子）而呈现各种不同色调（图1）。常见的有绿色、黄绿色、深鲜绿色、粉红色等。



图1. 无色透明绿柱石和绿色绿柱石

天然纯净的绿柱石（Beryl）化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ，成分通式可表示为 $\text{R}_n^{+1}\text{Be}_{3-n/2}\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot\text{PH}_2\text{O}$ 。R为一价碱金属元素，自Li至Cs均可存在，不过含Rb者罕见。有时亦可有少的 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 可分别置换 Al^{3+} 和 Be^{2+} 。绿柱石为六方晶系，晶体结构如图2，为硅氧四面体组成的六方环，环与环之间借 Be^{2+} 、 Al^{3+} 相连， Be^{2+} 作四次配位，形成铍氧配位四面体， Al^{3+} 作六次配位，形成铝氧配位八面体。绕c轴方向，上下重叠的环内，形成一个巨大的通道，大阳离子如 K^+ 、 Na^+ 等，以及 H_2O 分子即可赋存其中（图3）。绿柱石通常产于花岗岩、富Be的花岗伟晶岩、云英岩或高温热液矿脉中。

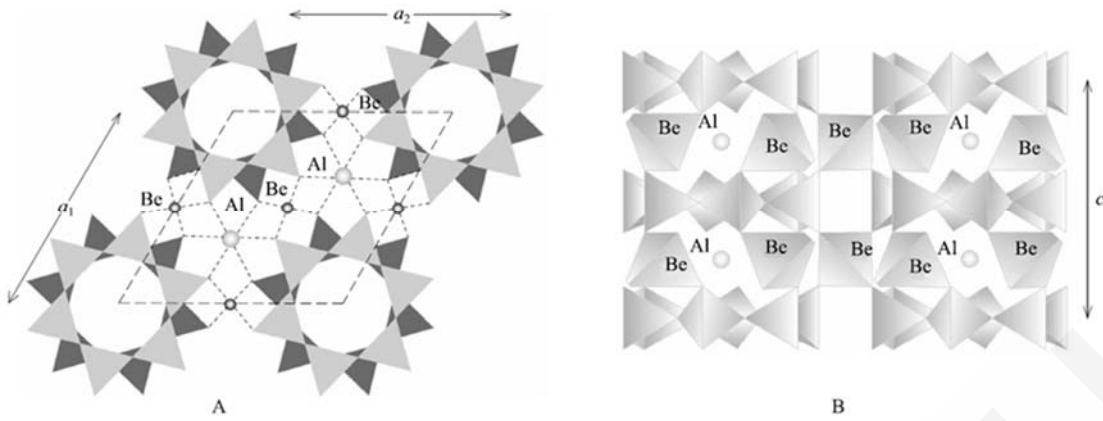


图2. 绿柱石晶体结构 A-平行 (0001) 面上的投影 B-平行 (101-0) 面的投影 (矿物学导论, p179)

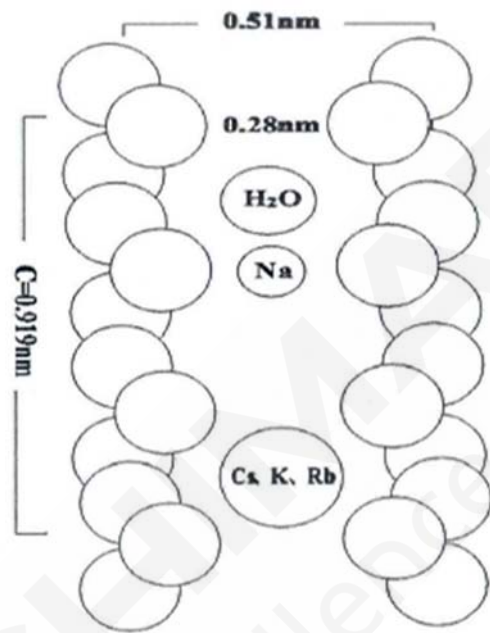


图3. 绿柱石结构中碱金属及水分子位置示意图
(禹秀艳, 硕士论文, 新疆大学, p13)

前人对绿柱石一般采用湿化学分析法进行成分分析, 该方法虽然保证了分析的精度和准确度, 但需要溶解破坏样品, 且对样品的纯度要求比较高, 对于想获得绿柱石原位微区成分变化信息的研究者来说, 一般不采用此类方法。

电子探针作为将样品显微观察和微区分析有效结合起来的定量分析工具, 可对绿柱石进行微米级别的无损分析, 有助于了解绿柱石在微区尺度的成分信息, 进而可一定程度上反映其形成的地质背景。由于绿柱石中的铍、氧元素属于超轻元素范围, 特别是Be元素在电子探针可分析元素范围中K线系波长最长, 测量难度上也是最难的一个。但对含Be矿物如绿柱石进行电子探针微区成分分析, 一直是研究者们持续关注的重要科学问题。

本文利用岛津EPMA-1720H对含Be矿物绿柱石进行微区化学成分分析。岛津EPMA具有52.5°高X射线取出角、针对超轻元素Be和O元素分析的超大面网间距的分光晶体、兼具高灵敏度和高分辨率的4英寸约翰逊型全聚焦分光晶体等技术特点, 使得对绿柱石的分析, 获得了比较满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针EPMA-1720



1.2 仪器配置

X射线检出角： 52.5°
罗兰圆尺寸： 统一4英寸
晶体类型： 约翰逊型全聚焦晶体
通道数： 5通道共10种晶体

1.3 分析条件

加速电压 (AccV) : 10 kV
束流 (Beam Current) : 定量分析20 nA
束斑直径 (Beam Size) : 20 μm
测试时间 (Sampling time) : 一般元素定量分析10 s、Be设定峰50 s, 背景各20 s
强度单位 (Unit) : Counts、Wt%

表1. 绿柱石定量分析时相关参数

元素	Si	Cr	Al	Be	Fe	Mg	Ca	K	Na	O
原子序数	14	24	13	4	26	12	20	19	11	8
标样	绿柱石	Cr ₂ O ₃	绿柱石	绿柱石	Fe ₂ O ₃	MgO	硅灰石	正长石	钠长石	绿柱石
测试晶体	PET	LiF	RAP	LSA200	LiF	RAP	PET	PET	RAP	LSA70
测试通道	CH3	CH4	CH1	CH5	CH4	CH1	CH3	CH3	CH1	CH2
特征X射线	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα
峰位计数时间	10	10	10	50	10	10	10	10	10	10
背景计数时间	10	10	10	20	10	10	10	10	10	10
干扰峰线系	Si Kα(15)									
特征X射线 波长值(nm)	0.71237	0.22901	0.83285	11.84056	0.19374	0.98873	0.33584	0.37402	1.19157	2.36340

1.4 样品处理

镶嵌、机械磨制及抛光，表面热蒸镀碳膜后测试。

2 结果与讨论

2.1 超轻元素测试的难点

超轻元素Be、B、C、N、O和F的K线系特征X射线具有波长长(≥1.2nm)、能量低(≤1keV)特点。基于超轻元素特征X射线的特点，用电子探针定量分析时有如下难点：

- (1) 原始辐射的衰减很大，与其他元素相比，特征X射线强度和峰背比要低很多。
- (2) 根据布拉格衍射： $2d\sin\theta=n\lambda$ ，对于超轻元素而言，需要晶面间距d值较大的分光晶体来分光。
- (3) 谱线干扰。虽然谱线干扰问题普遍存在，但在超轻元素分析中尤为突出。对超轻元素来说，Kα线是唯一可供选择的线系，它们没有Kβ线，更没有L线系可供测量。因此只要这一谱线有干扰，测量就难以进行。而重元素的L线、M线，甚至N线，以及它们的高次衍射常常在超轻元素Kα线附近出现。（高次衍射可以通

过调整脉冲高度分析器加以消除)

(4) 在测试过程中,超轻元素峰位存在漂移,尤其是Be元素。对于原子序数小于4~10的超轻元素,核外电子只有K和L两层,相应的特征X射线是由L层的价电子跃迁到K壳层的空位上所产生的。在形成化合物时,L层电子容易受到化学结合状态的影响。从而使其特征X射线的波长、波峰形态因化合物不同而有所差异,进而将直接影响超轻元素的定量分析。

2.2 岛津EPMA针对超轻元素分析的技术优势

(1) 52.5°高X射线取出角,最大限度减少特征X射线的吸收衰减。根据特征X射线在样品中吸收的函数公式:

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho z)$$

I : 吸收后的X射线强度, I_0 : 原始X射线强度, μ : 质量吸收系数, ρ : 样品密度, z : 通过距离 (X射线从样品内部脱出的距离)

可以得出:特征X射线的衰减吸收与样品的物质组成、元素的质量吸收系数以及通过距离呈指数负相关性。因此在同种测试条件下测试的样品,产生的特征X射线在样品内部通过距离 z 越长,则特征X射线的衰减越明显,也即是计数强度会越低。特别对于超轻元素,由于其特征X射线质量吸收系数 μ 较大,因此受通过距离 z 的影响更明显。

岛津EPMA 52.5°高X射线取出角,最大限度减少特征X射线在样品中的通过距离 z ,进而减少特征X射线的衰减,对于超轻元素(特别是低含量)的分析具有明显的优势。其原理如图5所示,以52.5°和40°的特征X射线取出角为例,假使特征X射线产生的深度为1 μm 时,两者的出射路程差可达 $\Delta L = b - a = 1/\sin 40^\circ - 1/\sin 52.5^\circ = 1.556 - 1.261 = 0.295 \mu\text{m}$ 。以超轻元素N来说明(图6),52.5°X射线取出角,衰减后的特征X射线强度约是40°取出角衰减后的特征X射线强度的25倍。总体来说,岛津EPMA 52.5°高X射线取出角可以有效地减少特征X射线被吸收,检测灵敏度高,在分析超轻元素时,能够获得比较满意的结果。

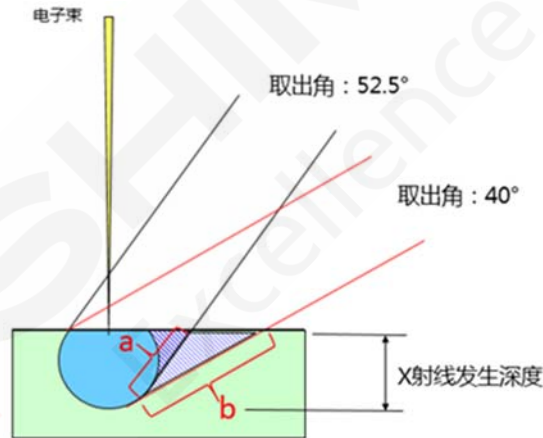


图5. 取出角对特征X射线通过距离的影响示意图

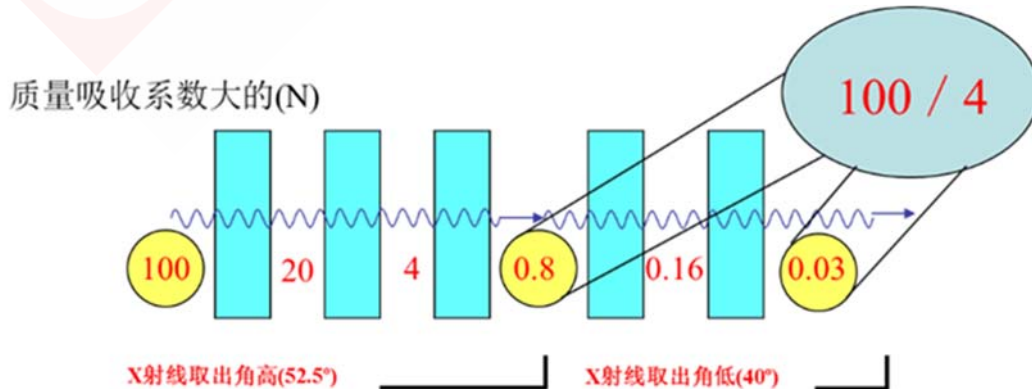


图6. 元素N在不同取出角下的特征X射线衰减对比

(2) 专用的高灵敏度大晶面间距的分光晶体

超轻元素的特征X射线波长较长，需要大晶面间距的分光晶体。岛津具备多年的晶体生成经验，提供对 ${}_{4}\text{Be}\sim{}_{92}\text{U}$ 元素分析的种类丰富的高灵敏度分光晶体（图7），如针对超轻元素分析的分光晶体LSA55（F、O和N），LSA70（O和N），LSA120（C和B），LSA200（B和Be），LSA300（Be）。其中分光晶体晶面间距 $2d$ 值最大可达30 nm，检测灵敏度比较高，对于相关的低含量元素的分析比较有利。

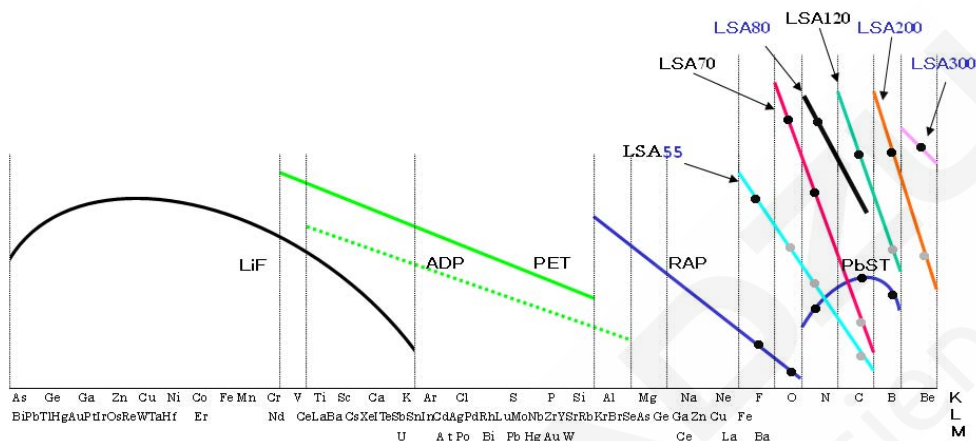


图7. 多达11种分光晶体可供选择

(3) 全聚焦分光晶体，兼顾高灵敏度和高分辨率分析

目前广泛使用的分光晶体有两种，一种是将晶体弯曲成罗兰圆半径两倍的半聚焦型晶体，也称为约翰型晶体；另一种是在半聚焦型晶体的基础上再将晶体内弯曲面机械磨出一个罗兰圆半径的弯面，此种晶体称为约翰逊型晶体或全聚焦晶体。晶体的磨制是相对比较困难的，有比较高的技术要求，稍有不慎可能会导致晶体发生晶格畸变，进而影响衍射分光效果。

约翰逊型全聚焦分光晶体克服了约翰型半聚焦分光晶体两端不在罗兰圆上引起的散焦现象，其所产生谱线非常尖锐，灵敏度和分辨率都相对较高（图8）。因此，使用全聚焦型分光晶体的谱仪，无需加大分光晶体长度，并可使用统一的罗兰圆半径来实现高灵敏度和高分辨率分析。



图8. 全聚焦型和半聚焦型分光晶体

岛津EPMA一直采用全聚焦型分光晶体，在晶体的制作上也有比较优良的工艺，保证其高灵敏度和高分辨率的分光效果。另外，分光晶体统一配置在101.6 mm的罗兰圆上。统一的罗兰圆半径与全聚焦晶体的组合兼顾了高灵敏度和高分辨率分析，对含量较低有重叠峰干扰的元素分析有优势，如对含超轻元素或稀土元素的矿物分析，都可以获得比较满意的结果。

2.3 绿柱石的测试结果

2.3.1 定性分析

本文对试样绿柱石开展电子探针分析。在定量分析前，对待测试样进行全谱定性分析。从定性分析谱图来看，待测试样主要由Si、Al、Cr、Be、Fe、Mg、Ca、K、Na、O元素组成，均有对应的谱峰出现（图9）。其中在大面网间距的分光晶体LSA200上，Be K α 峰位处出现了复杂的峰形干扰，不利于K α 峰位的判定，且对Be K α 峰形中BG+位置也有一定影响，进而也会对Be元素特征X射线强度的峰背比产生影响。

为避免上述干扰，使用状态分析的方法对绿柱石标样和待测试样BeK α 峰位附近进行扫描分析。扫描结果如图10a和图11a所示，试样中含量较高的Si元素的高次线对Be的K α 峰形有干扰，使用PHA（脉冲高度分析器）过滤掉高次线的干扰后，峰形如图10b和图11b所示，绿柱石标样中Be的K α 峰位为11.84056 nm，待测试样中Be的K α 峰位也为11.84056 nm。

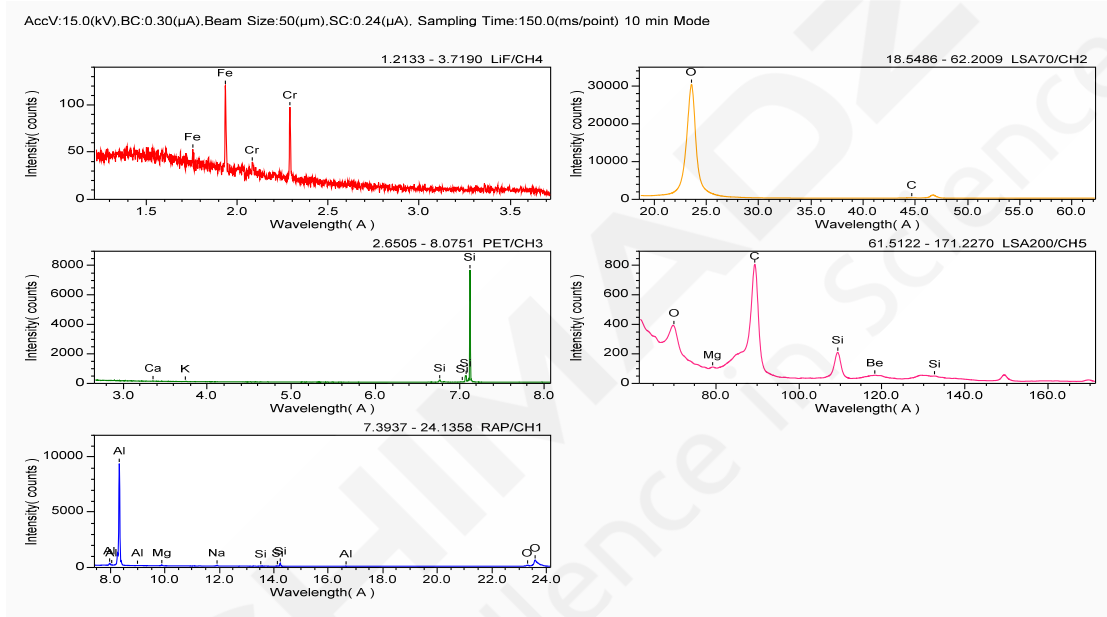


图9. 待测试样绿柱石定性分析谱图

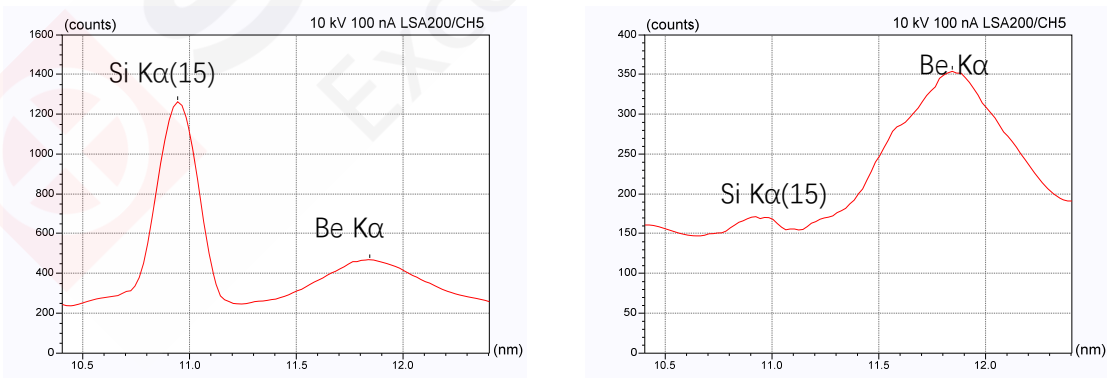


图10 a.绿柱石标样中Be元素寻峰结果

b. 绿柱石标样中Be寻峰结果（加PHA过滤）

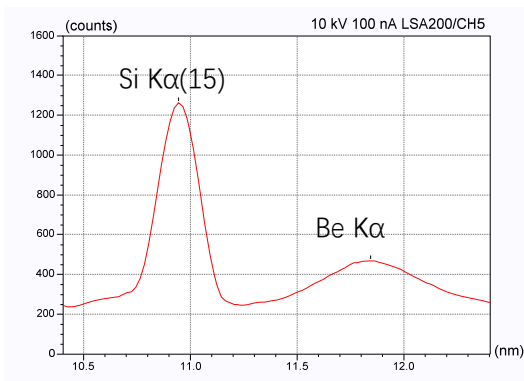
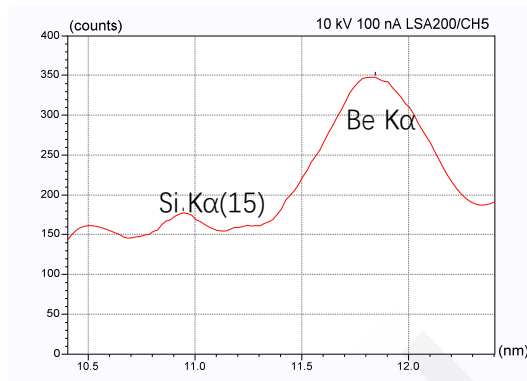


图11 a. 试样中Be元素寻峰结果



b. 试样中Be寻峰结果（加PHA过滤）

2.3.2 定量分析

在对待测试样绿柱石进行定性分析后，进一步对其进行元素定量分析。为避免Be的K α 峰位附近出现的谱线干扰，在定量测量过程中，使用PHA进行过滤消除Si元素高次线的干扰，同时，元素浓度计算采用峰位计数强度扣除背景计数强度的数据处理方法，来尽量减弱由于Be的K α 峰形受干扰而产生的影响。另外，在测试过程中Be的K α 线系峰位存在一定的漂移，因此在定量测试的过程中，对试样绿柱石每个测试点进行Be元素寻峰，以获得更加准确的测试结果。考虑到试样绿柱石中超轻元素Be的含量较低，因此来适当的延长其峰和背景测试时间，以提高元素的峰背比。此处设置Be的K α 线系峰位的测试时间为50 s，背景各为20 s。

利用试样绿柱石的背散射电子像，在平整、光滑、无包裹体区域，随机选择10个点进行定量分析（图12），分析结果见表2。



图12. 试样绿柱石背散射电子像和测试点位图

定量分析结果表明，绿柱石主要由Si、Al、Be、O元素组成，含量变化较小，分别为Si 30.80%~31.29%（平均为31.04%）、Al 9.37%~9.66%（平均为9.51%）、Be 4.22%~4.85%（平均为4.49%）、O 53.44%~54.45%（平均为54.11%）。微量元素以碱金属元素和镁铁质元素为主，平均含量分别为全铁Fe 0.27%、Mg 0.10%、Na 0.16%、K 0.02%、Ca 0.01%、Cr 0.03%。

表2. 绿柱石电子探针单元素成分分析结果 (wt%)

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
Si	30.93	31.04	31.04	31.08	31.24	31.20	30.82	31.29	30.93	30.80	31.04
Al	9.59	9.45	9.37	9.66	9.60	9.46	9.43	9.41	9.58	9.56	9.51
Cr	0.06	0.07	0.02	0.03	0.03	0.00	0.00	0.04	0.04	0.03	0.03
Fe*	0.39	0.24	0.26	0.31	0.37	0.32	0.27	0.17	0.26	0.14	0.27
Mg	0.09	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.11	0.10
Ca	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Be	4.37	4.71	4.25	4.28	4.22	4.53	4.61	4.51	4.54	4.85	4.49
Li*	0.46	0.21	0.56	0.54	0.61	0.37	0.26	0.40	0.33	0.07	0.38
K	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Na	0.16	0.16	0.19	0.17	0.15	0.17	0.16	0.17	0.15	0.17	0.16
O	54.34	54.11	54.10	54.31	53.98	53.44	54.45	54.13	54.28	54.01	54.11
总量	100.41	100.09	99.92	100.52	100.30	99.61	100.13	100.22	100.22	99.78	100.12
以Si=6.000为基础计算各原子数											
Si	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Be	2.640	2.836	2.561	2.575	2.526	2.715	2.797	2.693	2.742	2.945	2.703
Li	0.360	0.164	0.439	0.425	0.474	0.285	0.203	0.307	0.258	0.055	0.297
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	1.936	1.901	1.885	1.941	1.919	1.894	1.910	1.878	1.933	1.939	1.914
Cr	0.006	0.007	0.002	0.004	0.003	0.000	0.000	0.004	0.004	0.004	0.003
Fe	0.038	0.023	0.025	0.030	0.036	0.031	0.026	0.017	0.025	0.014	0.027
Mg	0.020	0.022	0.023	0.024	0.021	0.020	0.021	0.022	0.021	0.026	0.022
Σ	2.000	1.953	1.935	1.999	1.980	1.944	1.958	1.920	1.983	1.982	1.965
Ca	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001
K	0.003	0.002	0.004	0.001	0.001	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.003
Na	0.037	0.037	0.045	0.041	0.034	0.040	0.038	0.039	0.035	0.039	0.039
Σ	0.042	0.040	0.050	0.042	0.036	0.045	0.043	0.042	0.039	0.045	0.042
O	18.507	18.362	18.356	18.404	18.202	18.040	18.609	18.218	18.480	18.471	18.365

注: Fe*为全铁含量 (wt%); Li*为理论计算含量值 (wt%), Li原子数为Li=3-Be

2.3.3 讨论

本文绿柱石定量分析中, Be元素平均含量为4.49%, O元素平均含量为54.11%。《系统矿物学》中不同地区的绿柱石湿化学分析Be、O含量平均值分别为4.49%、53.19% (表3)。由于不成成因的绿柱石, 会有不同程度的Li对Be的置换, 亦可含量少量不等的水, 因此不同成因的绿柱石中Be、O元素含量会有一定的差异。本次电子探针Be、O定量分析结果与《系统矿物学》中湿化学分析法所得到的Be、O含量值相接近, 亦可说明岛津电子探针对绿柱石中Be、O超轻元素定量分析的准确性。

表3. 《系统矿物学》中不同地区绿柱石湿化学分析结果 (wt%)

元素	1	2	3	4	5	平均	元素	1	2	3	4	5	平均
SiO ₂	64.31	63.92	61.16	66.27	65.89	64.31	Si	30.06	29.88	28.59	30.98	30.80	30.06
TiO ₂	0.03					0.03	Ti	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	18.71	18.75	19.3	15.33	17.04	17.83	Al	9.90	9.92	10.21	8.11	9.02	9.43
Fe ₂ O ₃	0.64	0.61	1	2.5	1.48	1.25	Fe ³⁺	0.45	0.43	0.70	1.75	1.04	0.87
FeO	0	0	0	0	0	0.00	Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BeO	13.98	13.32	12.09	13.04	14.1	13.31	Be	5.04	4.80	4.36	4.70	5.08	4.79
MnO	0.006	0.02		0.06		0.03	Mn	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00	0.01
MgO	0.06	0.08	0.26	0.13	0.17	0.14	Mg	0.04	0.05	0.16	0.08	0.10	0.08
CaO	0.18	0.68	3.66	0.02	0.34	0.98	Ca	0.13	0.49	2.62	0.01	0.24	0.70
Li ₂ O		0.34	0.03			0.19	Li	0.00	0.16	0.01	0.00	0.00	0.03
Na ₂ O		1.04	1.6	1.54		1.39	Na	0.00	0.77	1.19	1.14	0.00	0.62
K ₂ O		0.05	0.07	0.07		0.06	K	0.00	0.04	0.06	0.06	0.00	0.03
H ₂ O ⁺	2.22	0.58	0.28			1.09	H ⁺	0.25	0.10	0.05	0.18	0.09	0.13
H ₂ O ⁻		0.33	0.19	1.57	0.82	0.26	O	54.25	53.07	51.70	53.48	53.47	53.19
总计	100.14	99.72	99.64	100.53	99.84	99.97	总计	100.14	99.72	99.64	100.53	99.84	99.97

将湿化学分析氧化物含量折算为单元素含量

* 《系统矿物学中册》p156. 1.中国花岗伟晶岩中。2.中国内蒙古花岗伟晶岩百元美集体中绿柱石。3.中国江西花岗岩中的钨铍石英脉中。4.中国广东云英岩中。5.苏联（今为俄罗斯）花岗伟晶岩中。

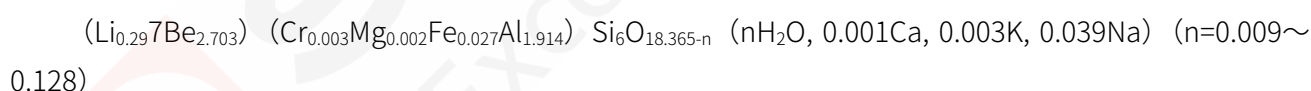
前人对花岗伟晶岩以及伟晶岩中绿柱石的化学成分和结构作了详细分析，其晶体化学特征比较复杂，Li⁺主要替代[BeO₄]四面体中的Be²⁺，而Na⁺，Cs⁺，Rb⁺，OH⁻，Ca²⁺，K⁺等大半径离子分布于绿柱石结构通道中，补偿Li⁺替代Be²⁺的电荷不平衡，[AlO₆]八面体中的Al主要由Fe，Mg，Mn等元素置换（Hawthorne and Černý, 1977; Sherriff et al, 1991; Artioli et al, 1993; Hawthorne and Huminicki, 2002; Černý, 2002; Černý et al, 2003）。由于电子探针不能对Li定量测定，根据绿柱石晶体化学特征，根据Li=3-Be计算可得Li元素在绿柱石中的含量值（Wang et al, 2009）。绿柱石中Li元素含量计算所得值为0.07%~0.61%，平均为0.38%。

本文对绿柱石中的O元素进行了定量测试，同时根据晶体结构化学特征对Li元素含量进行了计算，根据矿物中电价平衡原则，可对此次测试的绿柱石中的水含量进行估算。由于不能准确确定出绿柱石中Fe²⁺、Fe³⁺的离子数，因此本次分别按照全铁为Fe²⁺、Fe³⁺估算出绿柱石中水分子数。估算结果见表4，全铁为Fe²⁺时，绿柱石中H⁺离子数为0.049~0.255（平均为0.172），H₂O分子数为0.025~0.128（平均为0.086）；全铁为Fe³⁺时，绿柱石中H⁺离子数为0.019~0.214（平均为0.139），H₂O分子数为0.009~0.107（平均为0.070）。当绿柱石中Fe²⁺和Fe³⁺同时存在时，则H⁺离子数为0.019~0.214，H₂O分子数为0.009~0.128。

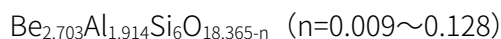
表4. 绿柱石中H⁺离子数、H₂O分子数估算结果

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
Si ⁴⁺	4.405	4.421	4.421	4.427	4.449	4.444	4.390	4.457	4.406	4.386	4.420
Al ³⁺	1.066	1.050	1.042	1.074	1.067	1.052	1.048	1.046	1.065	1.063	1.057
Cr ³⁺	0.003	0.004	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002
Fe ²⁺	0.014	0.047	0.050	0.061	0.072	0.062	0.052	0.033	0.051	0.028	0.047
Fe ³⁺	0.115	0.070	0.075	0.091	0.108	0.093	0.079	0.050	0.076	0.041	0.080
Mg ²⁺	0.007	0.008	0.008	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008
Ca ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Be ²⁺	0.969	1.045	0.944	0.950	0.937	1.005	1.023	1.000	1.007	1.077	0.996
Li ⁺	0.066	0.030	0.081	0.078	0.088	0.053	0.037	0.057	0.047	0.010	0.055
K ⁺	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na ⁺	0.007	0.007	0.008	0.008	0.006	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007
Σ 阳离子数 (Fe 为 2 价)	6.538	6.612	6.556	6.609	6.628	6.631	6.566	6.611	6.592	6.583	6.593
Σ 阳离子数 (Fe 为 3 价)	6.639	6.635	6.581	6.639	6.664	6.662	6.593	6.628	6.618	6.597	6.626
O ²⁻	6.793	6.764	6.762	6.790	6.748	6.681	6.807	6.766	6.785	6.751	6.765
利用电价平衡原则, 对绿柱石中 H ⁺ 离子数进行估算											
H ⁺ (Fe 为 2 价)	0.255	0.152	0.206	0.181	0.119	0.049	0.241	0.155	0.192	0.168	0.172
H ⁺ (Fe 为 3 价)	0.154	0.129	0.181	0.151	0.084	0.019	0.214	0.138	0.167	0.154	0.139
H ₂ O (Fe 为 2 价)	0.128	0.076	0.103	0.091	0.060	0.025	0.120	0.077	0.096	0.084	0.086
H ₂ O (Fe 为 3 价)	0.077	0.064	0.091	0.075	0.042	0.009	0.107	0.069	0.084	0.077	0.070

综合以上分析结果, 可计算出试样绿柱石晶体化学式:



一般不将微量元素写入到绿柱石的晶体化学式中, 因此试样绿柱石的晶体化学式可简写为:



3 结论

目前国内对绿柱石电子探针的研究中, 由于超轻元素Be、O测试比较有难度, 所以不对绿柱石中的Be、O元素进行定量测试。而岛津EPMA独特的52.5°高X射线取出角、高灵敏度和高分辨率谱仪, 在超轻元素分析如绿柱石的定量测试中有比较大的优势, 同时本文对绿柱石的定量测试也获得比较满意的结果。再比如, 矿物中变价元素的含量, 往往能够反映其形成的地质条件, 具有标志性意义, 一直是地质学家们一直关注的问题。那么岛津EPMA通过对某些含变价元素(如Fe)的简单无水含氧矿物中O的定量测试, 再根据电价平衡原则就可以计算出变价元素的含量, 将会有效地促进某些地质问题的解决或是更深刻的认识。

岛津一直专注于EPMA产品的研发工作, 随着技术的沉淀, EPMA在定量分析上具有独特的优势。在地质

地矿领域，岛津EPMA优越的定量分析功能，使得研究者们不仅能够保证日常的常规测试分析，而且能够结合相关地质课题开展创新性的科研工作，如岛津EPMA高X射线取出角、高灵敏度和高分辨率兼顾的波谱仪等技术特点，在针对含超轻元素矿物和含微量稀土元素矿物的定量分析上会有比较明显的应用优势。

参考文献

- [1] 赵明. 2010. 矿物学导论[M]. 地质出版社, p179.
- [2] 禹秀艳. 2012. 新疆南部祖母绿(绿柱石)与哥伦比亚、云南祖母绿矿床矿物学特征对比研究[D]. 新疆大学, p13.
- [3] Hawthorne F C and Černý P. 1977. The alkali-metal positions in Cs-Li beryl [J]. *Can. Mineral.*, 15: 414-421.
- [4] Sherriff B L, Grundy H D, Hartman J S, et al. 1991. The incorporation of alkalis in beryl: multi-nuclear MAS NMR and crystal-structure study[J]. *Can. Mineral.*, 29: 271-285.
- [5] Artoli G, Rinaldi R and Stahl K, et al. 1993. Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction [J]. *Am. Mineral.*, 78: 762-768.
- [6] Hawthorne F C and Huminicki D M C. 2002. The Crystal Chemistry of beryllium [M] // *Beryllium: Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (Grew E S, ed.), *Rev. Mineral. Geochem.*, 50: 333-403.
- [7] Černý P. 2002. Mineralogy of beryllium in granitic pegmatites [J] // *Beryllium: Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (Grew E S ed.). *Rev. Miner. Geochem.*, 50: 405-444.
- [8] Černý P, Anderson A J, Tomascak P B, et al. 2003. Geochemical and morphological features of beryl from the Bikita granitic pegmatite, Zimbabwe [J]. *Can. Mineral.*, 41: 1003-1011.
- [9] Wang R C, Che X D, Zhang W L, et al. 2009. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na-Cs-rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite (Altai, NW China)[J]. *European Journal of Mineralogy*, 21(4):795-809.

岛津 EPMA 测试含超轻元素 B 的矿物电气石

摘要: 电气石矿物成因较为复杂,其化学性质稳定,且与地质环境密切相关,是岩石成因的一种指示矿物,准确的微区定量有重要的地质学意义。但由于电气石中含有超轻元素B以及H₂O,所以其定量一直是微区分析领域的一大难点。本文使用电子探针并结合全元素测试的思路对含B矿物电气石进行微区化学成分分析,获得了令人满意的结果。结果同时表明,全元素测试的方法——即包括硅酸盐、硅铝酸盐、硼硅酸盐等在内的矿物也可直接测氧,对于含水或变价元素矿物可得到更为理想的元素定量结果。

关键词: 电气石 超轻元素 B EPMA

电气石,即托玛琳石,是一种含硼硅铝酸盐矿物。宝石学上,电气石族里能够达到珠宝级的一个种类俗称碧玺。英文名称 Tourmaline 意为“混合宝石”。电气石一般为柱状结晶体状态,并且可含有铁、镁、钠、锂、钾等元素。正是由于含有多种致色元素,碧玺可呈现各式各样的颜色,一般颜色越浓艳,商业价值越高。

电气石矿物地质成因相当复杂,常以副矿物的形式广泛分布于岩浆岩、沉积岩、变质岩和热液矿床中,它的化学性质稳定,耐磨、耐蚀,并且各种电气石的成因各不相同,其化学成分与地质环境密切相关,是岩石成因的一种指示矿物。

电气石是地壳中B的最重要的载体矿物之一,同时富含H₂O。由于B属于超轻元素,微区准确定量测试具有一定的困难性。很多文献中对于B的含量都是通过计算得到。

岛津EPMA,配备兼具高灵敏度和高分辨率的全聚焦晶体,以及52.5°的高取出角,对于超轻元素的准确分析具有很好的优势。

本文通过使用不同方法——常规的氧化物配比定量及全元素定量分析对电气石矿物进行测试,获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针EPMA-1720电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压: 15 kV

束流: 面分析 200 nA、定量测试 20 nA

束斑直径: 1 μm

测试时间: 面分析45 ms/point、定量10 s (B为30 s)

1.3 样品处理

地质透射偏光薄片试样,表面喷镀碳膜后进行测试。



2 超轻元素的特点及测试难点

超轻元素Be、B、C、N、O和F的K线系特征X射线具有波长长($\geq 1.2\text{nm}$)、能量低($\leq 1\text{keV}$)特点。基于超轻元素特征X射线的特点,用电子探针定量分析时有如下难点:

(1) 原始辐射的衰减很大，与其他元素相比，特征X射线强度和峰背比要低很多；

(2) 根据布拉格衍射： $2d\sin\theta=n\lambda$ ，对于超轻元素而言，需要晶面间距 d 值较大的分光晶体来分光，晶体制作难度大；

(3) 谱线干扰。虽然谱线干扰问题普遍存在，但在超轻元素分析中尤为突出。对超轻元素来说， $K\alpha$ 线是唯一可供选择的线系，它们没有 $K\beta$ 线，更没有L线系可供测量。因此只要这一谱线有干扰，测量就难以进行。而重元素的L线、M线，甚至N线，以及它们的高次衍射常常在超轻元素 $K\alpha$ 线附近出现；

(4) 超轻元素峰位受结合状态影响很大。对于原子序数4~10的超轻元素，核外电子只有K和L两层，相应的特征X射线是由L层的价电子跃迁到K壳层的空位上所产生的。在形成化合物时，L层电子容易受到化学结合状态的影响。从而使其特征X射线的波长、波峰形态因化合物不同而有所差异，进而将直接影响超轻元素的定量分析。

3 岛津电子探针针对超轻元素的解决方案

(1) 高取出角

由于电子束进入试样内部交互作用后产生的特征X射线要从试样基体出射出去有一定的路程，而轻元素的特征X射线具有长波长低能量的特性，穿透性较差，极易被样品本身基体所吸收，岛津EPMA较高的取出角对于低含量轻元素的测量具有明显的优势。高取出角能够显著地缩短出射路程，这在轻元素测试方面是很重要的，另外高取出角还能带来更好的空间分辨率、更少的二次荧光等优势。

(2) 统一尺寸的全聚焦分光晶体的采用

罗兰圆的半径越大，对特征X射线的分辨率越好，罗兰圆的半径越小，灵敏度会越好。如果使用半聚焦型的分光晶体，灵敏度和分辨率不能很好的兼顾。需要灵敏度时，选择罗兰圆半径较小的分光晶体，同时把特征X射线探测器前端的狭缝调大，但难免会造成分辨率的变差；而需要分辨率时，则需要选择罗兰圆半径较大的分光晶体，同时把探测器狭缝缩窄，这将会造成灵敏度的下降。而统一4吋罗兰圆半径的全聚焦晶体可以兼顾灵敏度和分辨率。

(3) 专用的高灵敏度大晶面间距分光晶体

轻元素的特征X射线波长较长，需要大晶面间距的分光晶体。已无法找到具备此类大晶面间距同时又能保持较好的衍射系数的天然晶体，只能求助于人工晶体。岛津具有多年的分光晶体制备经验，对于轻元素的测试，提供种类丰富的专用晶体，如LSA55可用于测试F、O和N，LSA70可测试O和N，LSA120用于测试C和B，LSA200用于测试B和Be等。

4 电气石的测试结果与讨论

4.1 定量分析

4.1.1 标样的选择

标样的选取原则一般是尽可能使用结构与待测试样相同、成分相近的物质作为标准参考试样，其次考虑简单的化合物或纯物质。由于没有找到合适的电气石作为标样，本次测试选用了简单化合物作为标样进行微区的定量测试。选择的标样见下表1。

表1. 元素测试的标样选择

元素	B	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe
标样名称	碳化硼	石英	正长石	方镁石	刚玉	石英	萤石	金红石	锰	磁铁矿
标样组成	BN	SiO ₂	NaAlSi ₃ O ₈	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	TiO ₂	Mn	Fe ₃ O ₄
测试晶体	LSA200	LSA70	RAP	RAP	RAP	PET	PET	LiF	LiF	LiF

4.1.2 轻元素峰位的确定

对于轻元素，其主峰K α 的峰位受化合物结合状态影响较大，所以需要确认其峰位特征。图1.a中蓝色为未知待测试样中的B的K α 峰形特征，其X射线特征波长值为6.89506 nm，红色为标样BN的峰形特点，其特征波长值为6.84119 nm。这是由于标样为N化物结合形式，而待测试样为氧化状态，所以在进行定量测试的时候，要分别设定不同的特征峰值，而且要针对具体的背景选择合适的背景扣除位置。图1.b中石英标样和未知试样的O状态较为一致，所以峰形特征重合的很好。

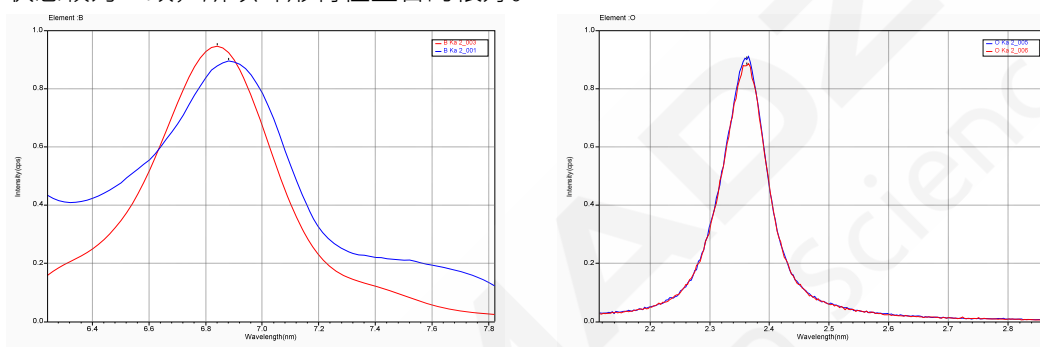


图1. 待测试样和标样中B与O的特征X射线K α 的峰形，a.B; b.O

4.1.3 全元素的定量测试

针对元素B分别设定不同的K α 特征波长，选择电气石颗粒环带上不同的背散射图像特征位置进行微区的定量测试。考虑到试样含水，而元素O亦是可以进行定量测试的，这里采用把所有能够检出的元素都进行定量测试的全元素分析方法。这种测试思路对于含水或含有变价元素的定量测试和计算比较有意义。各特征测试位置见图2，测试结果见表2。

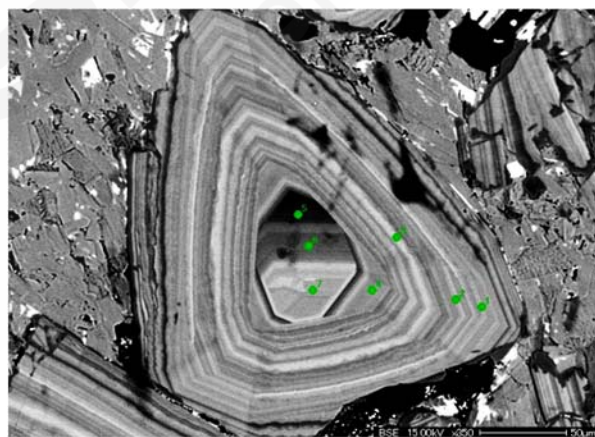


图2. 电气石背散射图像及定量测试位置

表2. 全元素定量测试结果 (Wt%)

Data	Na	O	Si	Ti	Mg	Ca	Mn	B	Al	Fe	Total
1	1.43	49.28	15.90	0.41	1.37	0.17	0.04	3.83	16.47	10.22	99.11
2	1.46	49.00	15.89	0.30	1.51	0.15	0.04	4.00	16.62	10.11	99.08
3	1.35	49.07	15.87	0.23	0.93	0.10	0.07	3.96	16.86	10.95	99.37
4	1.61	48.93	16.03	0.40	1.84	0.13	0.06	3.93	16.56	9.85	99.33
5	1.30	49.82	16.78	0.16	3.09	0.07	0.04	3.96	17.97	5.28	98.47
6	1.23	49.57	16.36	0.24	1.72	0.06	0.04	3.97	17.58	8.25	99.03
7	1.40	48.91	16.01	0.27	0.61	0.03	0.05	3.95	16.94	11.33	99.50

把上面测得到的单元素定量结果转换为氧化物形式的结果，见表3。

表3. 元素氧化物形式的定量换算结果 (Wt%)

Data	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	MgO	CaO	MnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	Total
1	1.91	33.54	0.69	2.22	0.23	0.05	12.90	30.62	13.30	95.47
2	1.94	33.52	0.51	2.46	0.21	0.05	13.46	30.90	13.17	96.20
3	1.79	33.46	0.38	1.51	0.14	0.09	13.32	31.32	14.26	96.27
4	2.14	33.84	0.67	2.99	0.18	0.08	13.25	30.80	12.82	96.77
5	1.74	35.51	0.27	5.04	0.10	0.05	13.36	33.55	6.89	96.51
6	1.64	34.56	0.41	2.80	0.09	0.05	13.38	32.73	10.76	96.42
7	1.86	33.75	0.45	0.99	0.04	0.07	13.32	31.47	14.74	96.70

4.1.4 氧化物形式的定量测试

为了对比，再采用传统的定量测试方法，即对硅酸盐矿物不再测试元素O，采用根据化合态补氧的方式进行补齐给出，结果见表4。两种测试方法得到的结果可以相互印证，具有更好的参考意义。

表4. 氧化物定量测试结果 (Wt%)

Data	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	MgO	CaO	MnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	Total
1	1.85	33.37	0.61	2.23	0.26	0.05	12.88	30.91	13.37	95.51
2	1.82	33.84	0.31	2.43	0.14	0.09	13.21	32.27	12.04	96.13
3	1.80	33.55	0.40	1.12	0.14	0.09	13.04	30.95	15.24	96.32
4	1.81	33.60	0.39	2.33	0.20	0.04	13.20	31.99	12.40	95.95
5	1.80	35.17	0.30	5.68	0.13	0.00	13.26	33.10	6.56	95.99
6	1.63	33.93	0.32	2.79	0.09	0.04	13.10	32.89	10.85	95.63
7	1.57	33.86	0.31	1.00	0.04	0.03	13.01	32.72	13.44	95.98

电气石族矿物的化学通式可用 $WX_3Y_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH, F)_4$ 表示。通常情况下，W主要是Na和Ca，X主要是Mg、Fe、Mn、Li和Al，Y主要是Al。根据上面定量测试的结果，按照诸阳离子的不同，可以把此电气石归类为以黑电气石和镁电气石为主形成的完全类质同象颗粒矿物，或有锂电气石相的存在。自然界中广泛分布着这种电气石。

4.2 元素面分析

此电气石颗粒具有鲜明的环带特征，并且在核心位置有不同的包裹体，针对主要元素进行元素的分布特征扫描分析，结果见图3。

此电气石颗粒虽然具有发育完好的同心韵律环带特征以及内生的包裹体，尤其是镁和铁的交替环带特征明显，结合微区成分来看，元素之间的差异并不是很大。从Ca和Ti的分布特征来看，柱状晶的三方柱显著

发育。

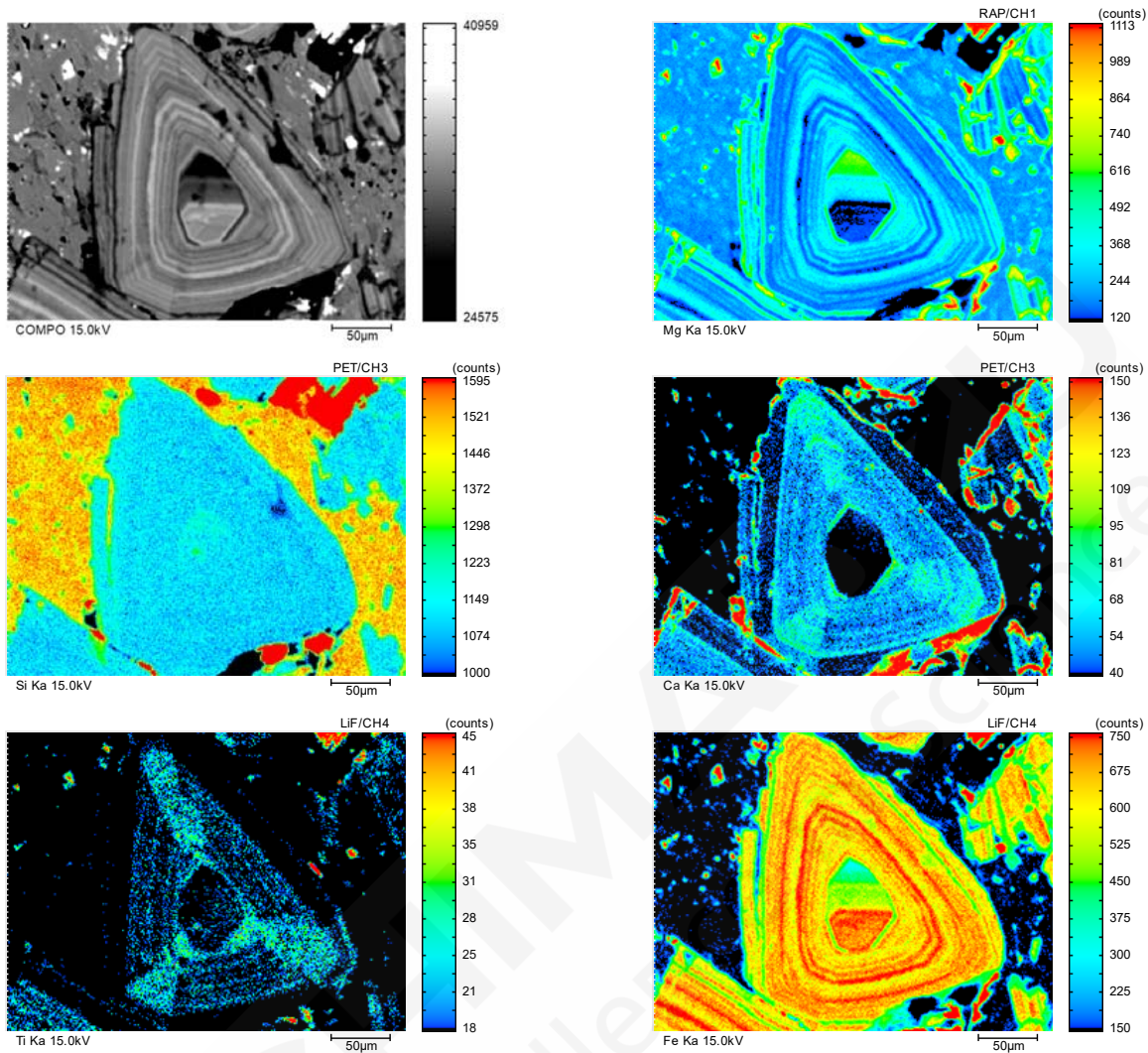


图3. 电气石颗粒环带和包裹体的元素分布特征

5 结论

本文分析总结了微束分析领域超轻元素准确测试的难点，以及仪器厂商给出的解决方案，针对含有超轻元素 B 的电气石给出了测试方法和测试思路，实际试样测试中两种测试方法均获得了理想的测试结果。

岛津电子探针通过配置高灵敏度和高分辨率的波谱仪、对轻元素和超轻元素具有更高灵敏度的 52.5° 较高特征 X 射线取出角以及专用的分光晶体等手段，在包含超轻元素的定量测试中表现明显，以往不能直接测试，只能通过计算的 B 和 O 等元素都可以很好的应对，本文对含 B 的电气石的定量测试获得了比较满意的结果。

另外，全元素的测试方法也比较有意义，比如矿物中变价元素的含量，往往能够反映其形成的地质条件，具有标志性意义。依赖于对某些含变价元素（如 Fe）的含氧矿物中氧元素能够单独准确定量测试，再根据电价平衡原则就可以计算出变价元素的含量，将会有效地促进某些地质问题的解决或是更深层次的认识。

岛津电子探针表征富硼矿物电气石的环带特征

摘要: 电气石的化学成分比较宽泛,其阳离子可由多种元素构成,由于含有超轻元素B、F和OH等,在电子探针微区的测试领域一直是一个难点,特别是超轻元素B在电气石环带上分布特征的直观面分布表征还未见文献发表,甚至对于B的含量定量也有不少文献资料是以配比计算的方式给出。本文使用岛津电子探针直观地表征了电气石环带中包括B在内的各元素面分布特征,并对环带中的元素进行了微区定量,获得了理想的测试结果。

关键词: 超轻元素 富硼矿物 电气石 环带结构 电子探针 岛津

电气石,即托玛琳石,俗称碧玺,是一种化学组成比较复杂的环状结构硼硅酸盐矿物,其化学式可简写为 $XY_3Z_6[T_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$,其中X、Y、Z为一种或多种阳离子,V和W为阴离子,T主要为Si和Al构成。

电气石是花岗岩和伟晶岩中常见的富含超轻元素硼的副矿物,由于电气石只能在特定成分的岩浆中结晶(富B岩浆),同时电气石可以在岩浆演化的不同阶段结晶,而且电气石一旦结晶形成,其晶内元素扩散速率极低,主、微量元素的扩散速率在比较宽泛的温压条件下几乎可以忽略不计,成分特征很难被后期地质事件改造,包括低温表生风化环境、高温的岩浆环境和中-高级变质环境都不会对电气石的元素构成很大的影响。因此,在不同期次结晶的电气石可以记录不同阶段岩浆成分的信息,是岩石成因的一种重要的指示矿物,可用于重建其所经历的各类地质演化,如指示沉积物源和成岩过程、记录变质反应及变质作用发生的温压变化、反演岩浆-热液演化过程等。

电气石的化学成分复杂又十分重要,但由于电气石中含有超轻元素B、F,可能含有Li,同时一般会含有OH,这都给电气石的定量测试带来很大的困难,以往文献资料中关于电气石中B的含量,多使用计算的方式获得。

岛津电子探针通过配置高位 52.5° 的X射线检出角以及兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体,在超轻元素和微量元素测试方面有独特的优势。本文使用岛津电子探针表征某矿区中电气石的环带特征,获得了直观的数据,可为电气石中地质问题的认识和研究提供更坚实的数据支持。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EPMA-1720型电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压: 15 kV

束流: 面分析 100 nA、定量 20 nA

束斑直径: Min

步距: 1.0 μm

测试时间: 面分析180 ms、定量10 s

1.3 样品处理

试样采集自国内某矿区,切割成块状后直接磨制抛光制备成光片试样,表面经蒸镀碳膜处理以增加表面导电性,上机测试。



2 结果与讨论

试样经背散射电子图像 (BSE) 观察, 选择一个电气石颗粒进行元素的定性分析, 谱图解析及结果见图 1。针对所能检出的元素, 进一步进行元素面分布特征分析, 结果见图 2。

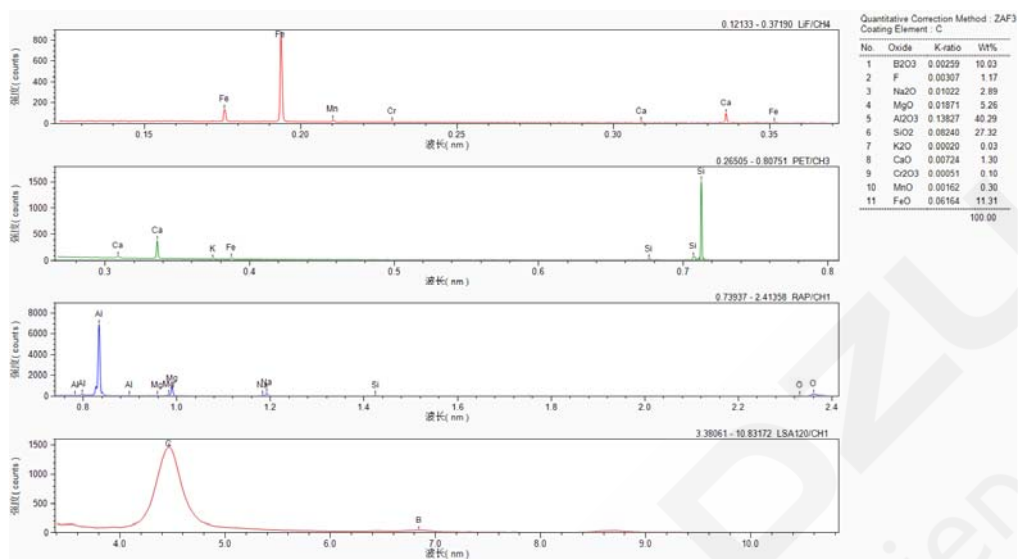
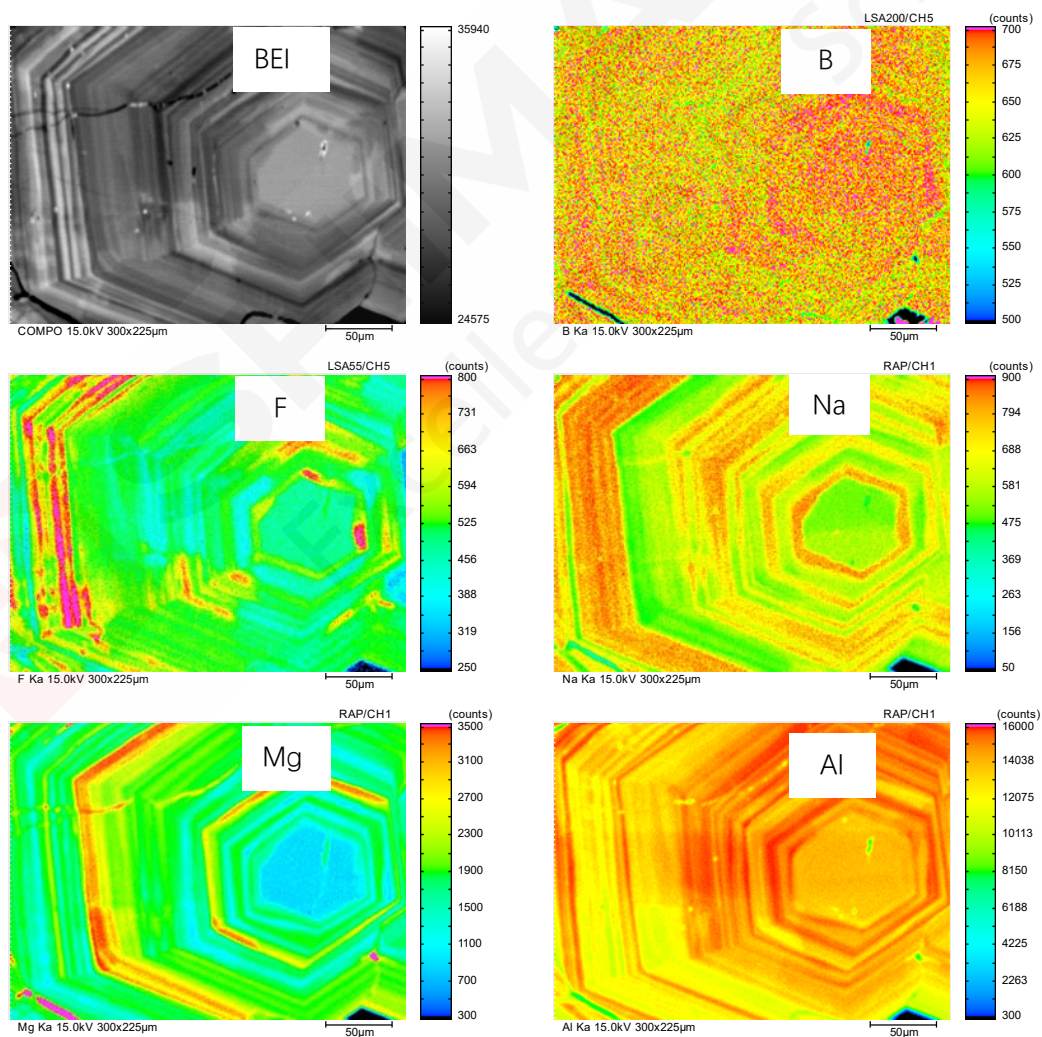


图1. 电气石颗粒定性分析



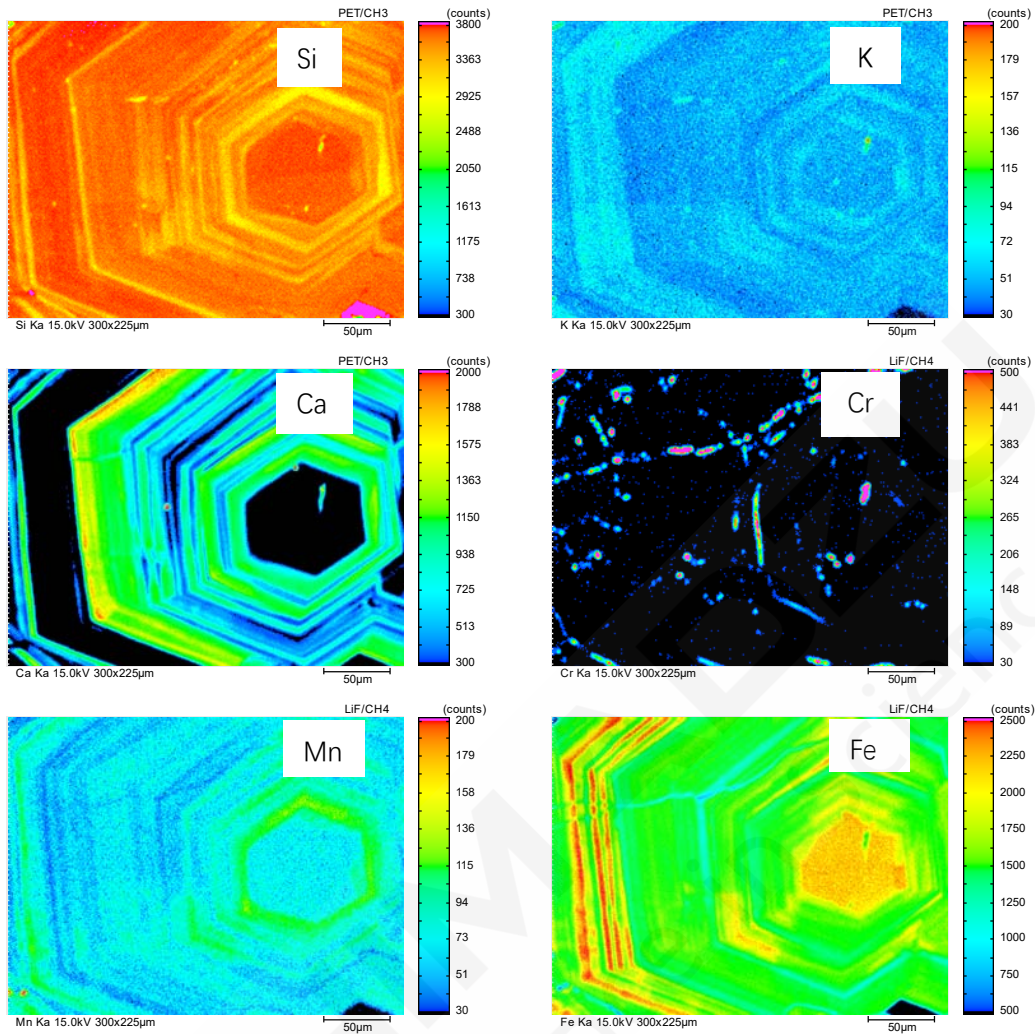


图2. 电气石中元素分布特征

背散射电子像和元素面分布特征结果显示，试样中的电气石呈多层环带结构，环带特征较为一致，环带中心的核部较为自形，显示其结晶阶段较早的特点，具有低K、Ca、Mg，高Fe、Si的特征；多层韵律环带呈规则性交替分布，显示其可能存在多期次生长的特征，化学成分较为复杂，说明在结晶生长过程中熔体成分的波动变化。

观察对比不同环带上元素分布特征显示高Na、K的环带，Mg、Al、Ca含量相对较低；Mg和Fe的含量基本相反，高Mg的位置，Fe含量相对较低。电气石的成分特征，尤其是Mg/Fe比值的变化，反映出电气石形成过程中流体成分演化特点。Benard等人的研究指出，低温结晶的电气石相对于高位环境下结晶的电气石，具有Mg低而Fe高的特征，从核部Mg/Fe值可说明此电气石结晶于岩浆演化的晚期，振荡环带也反应了除了化学成分的波动外，温度的快速变化。

电气石本身较为稳定，即使在600多度的地质环境中，主量和微量元素也很难迁移或成分交代。在电气石颗粒中存在裂隙特征，面分布显示元素Cr 较为孤立地分布于裂隙中，其形成与地质环境的压力变化有关，显示了可能的侵入岩型特点。

超轻元素B的面分布图也显示了环带分布特征。由于超轻元素产生的特征X射线大部分被基体所吸收，导致测试时灵敏度较低。为了排除基体效应以及其他元素的高次线引入的干扰影响，针对B元素增大入射束流并延长测试时间，同时获取特征峰（PK）左右两侧的背景+和背景-图像以扣除背景的影响，最终得到元素B

的净强度（Net）分布特征，结果见图3。结果显示了B的含量差异不大，但有环带分布的特点。

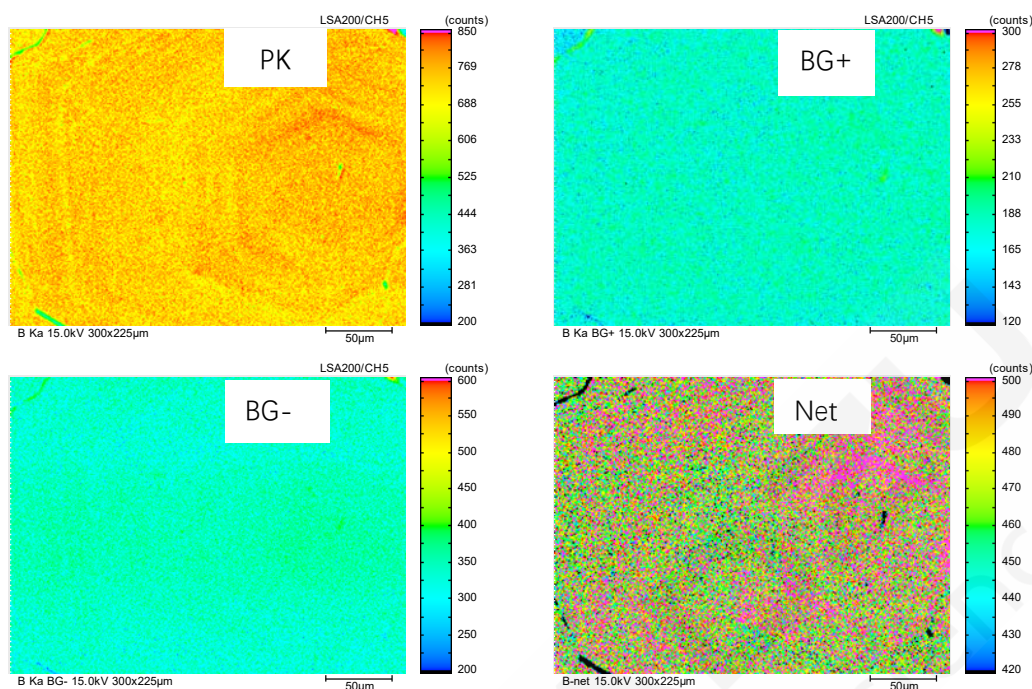


图3. 超轻元素B峰位、背景和净强度的面分布特征

为了准确评估各不同环带特征位置的元素含量，从外层环带至心部依次选择位置进行定量分析，基体修正使用ZAF3模型进行。测试位置见图4，定量结果质量百分含量（Wt%）见表2。

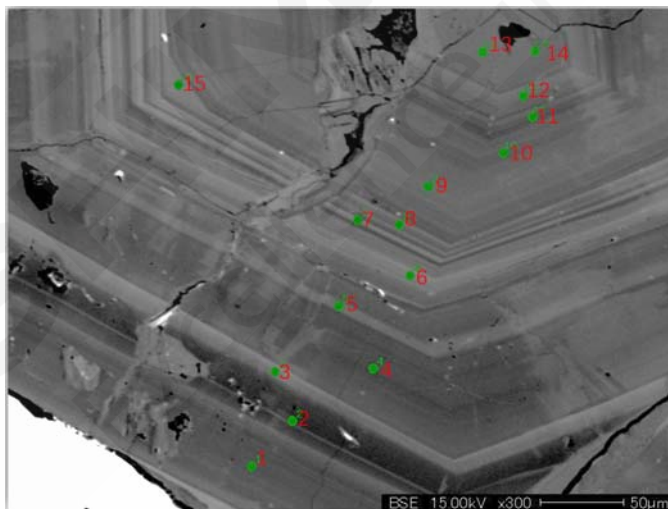


图4. 定量分析选择的特征位置

表2. 定量分析结果 (Wt%)

Data	Na ₂ O	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	B ₂ O ₃	Total
1	2.56	32.01	6.23	3.94	0.72	0.00	38.73	0.14	14.63	98.96
2	2.68	32.12	5.29	4.96	0.60	0.05	37.75	0.12	14.88	98.44
3	3.20	33.83	10.58	3.37	0.06	0.00	33.10	0.21	14.89	99.24
4	3.13	33.03	5.96	4.79	0.26	0.01	36.18	0.10	15.26	98.74
5	3.15	34.03	9.53	3.64	0.04	0.01	32.76	0.13	14.22	97.48
6	3.21	33.42	11.20	2.83	0.02	0.00	32.27	0.25	13.78	96.98
7	3.10	34.36	10.54	3.63	0.02	0.00	32.06	0.14	13.21	97.06

8	3.33	33.35	8.60	3.97	0.21	0.02	34.64	0.23	13.54	97.89
9	2.65	33.13	8.77	5.25	1.24	0.00	33.15	0.28	14.54	99.01
10	2.69	32.61	7.37	4.70	1.12	0.00	35.66	0.21	13.18	97.54
11	3.08	32.66	7.43	4.00	0.62	0.00	36.57	0.25	12.64	97.23
12	2.52	32.08	9.41	2.77	1.20	0.00	36.92	0.33	12.08	97.29
13	2.56	35.07	8.97	3.29	0.16	0.01	35.41	0.17	13.42	99.06
14	2.65	33.69	8.87	3.36	0.14	0.03	35.42	0.23	12.93	97.32
15	3.28	32.52	13.09	1.88	0.10	0.01	33.73	0.24	12.21	97.05
Average	2.92	33.19	8.79	3.76	0.43	0.01	34.96	0.20	13.69	97.95

电气石族的化学通式为： $XY_3Z_6[T_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ ，X、Y、Z三个位置的离子种类不同会影响电气石的分类和物理性质，其中， $X=Na^+, K^+, Ca^{2+}$ ； $Y=Li^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{2+}, V^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$ ； $Z=Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$ ； $T=Al^{3+}, Si^{4+}, B^{3+}$ ； $V=OH^-, O^{2-}$ ； $W=OH^-, O^{2-}, F^-$ 。根据定量结果，按照阳离子的不同，可以把此电气石归类为以黑电气石和镁电气石为主形成的类质同象矿物，或有锂电气石的存在。自然界中广泛分布着这种电气石。

定量分析结果，特别是超轻元素B，其氧化物含量的差异仅1%左右，这也是面分析测试B在振荡环带上分布特征较为困难的一个原因。

3 结论

对某矿区采集的试样，使用岛津电子探针原位表征了其中的电气石的环带特征，获得了直观的面分布特征数据和不同环带特征位置上的定量测试结果，可为电气石中地质问题的认识和研究提供更高层次的参考。

贫锡矽卡岩型矿床中铟富集特征的岛津电子探针分析

摘要：铟 (In) 在高科技领域中应用非常广泛，是重要的战略性资源。铟通常赋存于富锡矿床中，贫锡矿床中鲜有报道。中南大学团队在华南七宝山铜锌铅矿床中发现了一处富铟贫锡矽卡岩矿产资源，为贫锡环境中铟的成矿作用研究提供了一个范例。测试结果表明，铟在闪锌矿-黄铁矿中最为丰富，含量最高可达0.1%，铟主要赋存于闪锌矿中，铟与锌存在强相关性，但与锡的相关性较弱。矿物共生关系表明，七宝山矿床中闪锌矿形成于晚石英硫化物成矿阶段，而富铟矿体是由贫锡火成岩侵入体浅部侵位所形成。

关键词：铟 贫锡矽卡岩 富集特征 电子探针

铟是一种稀有金属资源，含量极低且分散，地壳丰度为0.05 ppm。金属铟具有延展性好、可塑性强、熔点低、沸点高、低电阻及抗腐蚀等优良特性，且具有较好的光渗透性和导电性，被广泛应用于航空航天、无线电和电子工业、医疗、国防、高新技术、能源等高科技领域。基于其重要的科技应用价值，已被许多政府和组织视为重要的战略性矿产资源加以保护。

铟通常赋存于富锡多金属矿床，贫锡矿床中鲜有报道。中南大学团队在中国湖南省衡阳市七宝山铜锌铅矿床中发现了一处富铟贫锡矽卡岩矿产资源，利用地球化学研究方法和矿物学分析手段，建立了七宝山贫锡矽卡岩矿床中铟矿化的成因模式，为贫锡环境中铟的成矿作用研究提供了一个很好的范例。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EPMA-1720H电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压： 15 kV

束流大小： 10 nA

束斑直径： 1 μm

1.3 样品处理

采集的试样委托专门的制样公司进行地质薄片的制作，表面进行蒸镀碳膜以增加试样表面的导电性后使用电子探针进行微区成分分析。



2 电子探针测试结果

铟与闪锌矿密切共生，是找矿的关键。七宝山矿床的地球化学数据表明，铟品位与矿石中锌含量呈正相关。测试矿物选择七宝山矿床中小七宝山板块 (X) 和老虎口板块 (L)，其中 X6~10 均为闪锌矿-黄铁矿共生矿物中的闪锌矿，L10 和 L14 为黄铁矿-黄铜矿矿物-闪锌矿。

分析不同元素所选择的特征 X 射线谱线如下：S(K α)、Mn(K α)、Fe(K α)、Zn(K α)、Ge(L α)、Se(L α)、Cd(L α)、In(L α)、Sn(L α)。用于元素校准的矿物和金属标准包括黄铁矿(S 和 Fe)、金属锰(Mn)、闪锌矿(Zn)、硫化锗(Ge)、硒化铍(Se)、硫镉矿(Cd)、铈化铟(In) 和硫锡矿(Sn)。测试结果经过了 ZAF 修正计算，结果见表 1。

表 1. 七宝山矿床中闪锌矿的电子探针定量测试结果 (Wt%)

Sample	Zn	Fe	Mn	Cd	Sn	In	Ge	S	Se	Total
X6-sp01	51.75	11.54	0.21	0.13	0.00	0.00	0.00	35.37	0.00	98.99
X6-sp02	52.35	11.73	0.17	0.21	0.00	0.04	0.00	34.91	0.01	99.42
X6-sp03	53.34	11.79	0.13	0.18	0.00	0.07	0.04	34.03	0.00	99.57
X7-sp01	52.22	11.78	0.33	0.17	0.00	0.06	0.01	34.19	0.02	98.77
X7-sp02	53.03	11.91	0.18	0.19	0.00	0.06	0.00	34.44	0.02	99.82
X7-sp03	53.90	10.95	0.33	0.13	0.00	0.06	0.01	33.63	0.00	99.00
X7-sp04	52.42	11.51	0.45	0.15	0.00	0.04	0.00	34.30	0.00	98.86
X7-sp05	54.51	11.46	0.31	0.16	0.00	0.02	0.00	34.00	0.00	100.47
X7-sp06	52.78	11.16	0.40	0.16	0.00	0.10	0.02	34.02	0.00	98.63
X8-sp01	52.98	11.54	0.32	0.13	0.00	0.00	0.02	34.44	0.00	99.43
X8-sp02	53.74	11.61	0.31	0.16	0.00	0.00	0.00	34.04	0.00	99.85
X8-sp03	52.27	11.86	0.20	0.19	0.00	0.07	0.00	34.24	0.01	98.84
X10-sp01	53.97	11.60	0.17	0.16	0.00	0.00	0.02	34.21	0.00	100.14
X10-sp03	52.41	12.23	0.23	0.15	0.00	0.09	0.02	34.08	0.00	99.20
X11-sp02	53.19	11.24	0.14	0.17	0.00	0.02	0.00	34.71	0.03	99.51
X11-sp03	54.09	10.34	0.66	0.17	0.00	0.04	0.00	34.29	0.00	99.59
X11-sp04	53.47	11.11	0.18	0.12	0.04	0.01	0.02	34.32	0.00	99.28
X11-sp05	53.84	11.37	0.16	0.18	0.00	0.00	0.00	33.54	0.00	99.09
X12-sp02	53.41	11.03	0.21	0.17	0.02	0.05	0.00	34.19	0.00	99.09
L10-sp01	56.10	11.55	0.32	0.12	0.00	0.00	0.00	33.57	0.00	101.66
L10-sp02	53.69	12.07	0.36	0.12	0.00	0.00	0.00	33.07	0.00	99.31
L10-sp05	53.31	11.52	0.34	0.12	0.00	0.00	0.00	33.61	0.00	98.90
L10-sp06	55.76	11.46	0.30	0.08	0.00	0.00	0.00	33.84	0.00	101.44
L14-sp02	56.00	8.78	0.64	0.21	0.00	0.00	0.00	32.89	0.00	98.51

测试结果表明, 闪锌矿含有 51.8%~56.1%的锌、8.8%~12.2%的铁 (平均 11.2%)、32.9%~35.4%的硫 (平均 33.8%), 以及微量的锰 (0.1%~0.7%) 和镉 (0.1%~0.2%, 平均 0.16%)。超过半数的定点分析中检测到铟, 含量最高达 0.1%。

七宝山矿床地球化学资料表明, 该矿床为贫锡矿石, 电子探针测试也未发现任何锡矿物。相关系数表明, 铟与镉和锌有很强的相关性, 但与锡的相关性较差, 富铟和贫锡矿床的形成并不涉及这两种元素的同时富集和分散的问题。

铟是一种高度挥发性的亲铜元素, 岩浆热液矿床中铟和铜的来源很可能是火成岩。七宝山矿床是一个与石英斑岩有关的矽卡岩矿床, 推测铟来源于石英斑岩。富铟岩浆是七宝山富铟贫锡矿床成因模式的关键因素。在浅层侵入体中, 富集铟的岩浆作用更为有效, 而之前发现的富铟矿床, 均形成于浅层环境, 同时数百个小型和浅层侵入体, 包括七宝山石英斑岩, 已于此处被发现。因此, 七宝山矿床的铟矿化与浅层侵入杂岩密切相关, 其贫锡富铟矿体成因包括岩浆富集、浅成侵入体和构造控矿等几个重要影响因素。

3 结论

七宝山富铟贫锡矽卡岩矿床中，铟主要赋存于闪锌矿中，含量最高可达0.1%，具有开采经济价值。矿石矿物共生关系体现了闪锌矿从石英硫化物晚期形成的过程，浅层岩浆作用，成矿构造控制是七宝山矿床贫锡富铟矿体形成的重要因素。

岛津电子探针通过配置高灵敏度和高分辨率的全聚焦型分光晶体和52.5°的高特征X射线检出角，使之具备非常优异的元素检测限，能够对低含量载铟矿物进行有效分析。

致谢

感谢中南大学刘建平副教授提供的数据和资料。



岛津电子探针分析铟在黄铜矿中的富集特征

摘要：铟是一种重要的战略稀有金属。本文使用岛津电子探针对产于湖南香花岭矿田的脉状锡铅锌矿体中的黄铜矿进行测试分析，探讨了铟的富集特征。结果显示，矿体载铟黄铜矿中含量较高，在0.04-0.40%之间，是矿床重要的载铟矿物，此外黄铜矿也含有微量锌 (<0.03-0.54)，除了闪锌矿包裹体的影响外，铟和锌在黄铜矿中的分布较为均匀。

关键词：铟 多金属矿 黄铜矿 富集特征 电子探针

铟是一种稀有分散元素，地壳丰度为0.05 ppm。铟合金广泛应用于高科技领域，如平板显示器、焊料、半导体材料和光伏太阳能电池。随着对平板显示器和光伏太阳能电池的需求爆发，铟已成为一种高价商品，被许多政府和组织视为重要的战略性矿产资源。

铟通常赋存于富锡多金属矿床，含铟多金属脉状矿床一般受构造控制，产于断裂带内，广泛分布于世界各地。在中国，含铟矿床分布于云南、广西、广东、湖南等省。

湖南省香花岭矿区分布着稀有金属矿床和锡铅锌矿床，其中产于断层中的脉状锡铅锌矿床和花岗斑岩脉中的斑岩型锡铅锌矿床含有丰富的硫化物。铟通常赋存于这些矿床的硫化物中。本文使用岛津电子探针对产于香花岭的脉状锡铅锌矿床中的黄铜矿进行了测试分析。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EPMA-1720H电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压： 15 kV

束 流： 面分析 100 nA、定量测试 60 nA

测试时间： 面分析 30 ms/point、定量测试 10 s



1.3 样品处理

采集的试样委托专门的制样公司进行地质薄片的制作，经透射偏光显微镜观察确定大致的测试位置后，表面进行蒸镀碳膜以增加试样表面的导电性。

2 电子探针测试结果

香花岭矿区硫化物矿体主要分为两类：(1) 脉状锡铅锌矿体，矿石结构为块状，矿物组成主要为锡石、毒砂、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、紫柱石、原生铋和铋铁矿。(2) 斑岩型锡铅锌矿体可分为浸染型矿石和细脉型矿石，前者矿物包括锡石、毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和硼镁石，后者矿物包括石英、黄玉、萤石、黑电气石和方解石。

黄铜矿在两种类型的矿体中都很常见，特别是在脉状锡铅锌矿体中，该类矿体是香花岭矿区最具经济价值的矿体。

首先使用电子探针对脉状锡铅锌矿体中的黄铜矿进行元素面分布表征 (图 1)。根据元素 In 和 Zn 的分

布图可以看出，除了闪锌矿包裹体的影响外，元素 In 和 Zn 在黄铜矿中分布比较均匀。

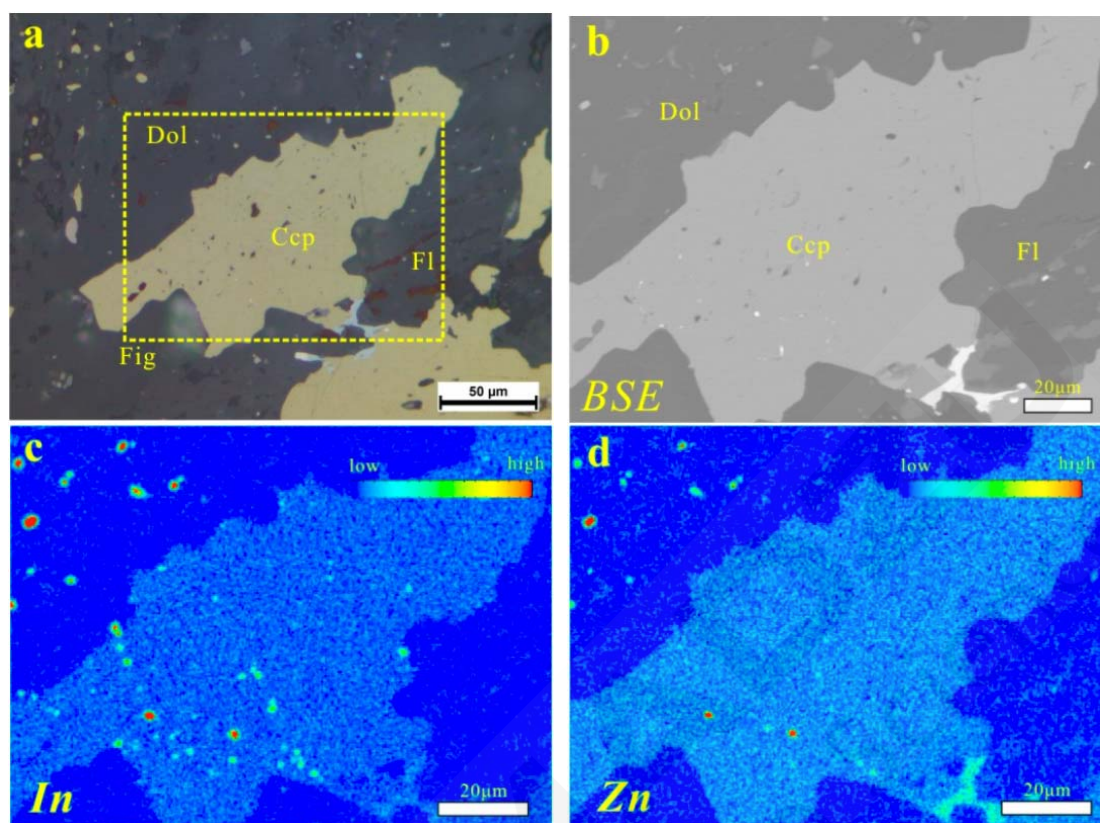


图 1. 黄铜矿中元素 In 和 Zn 面分布特征

表 1. 黄铜矿定量测试分析结果 (Wt%)

Sample	Zn	Fe	Cu	Sn	In	Cd	Mn	S	Total
x21a1	-	30.01	34.00	-	0.08	-	-	35.34	99.43
x21a2	0.07	30.05	33.89	-	0.04	-	-	35.23	99.21
x21a3	0.12	30.17	33.83	-	0.10	-	-	35.25	99.35
x21a4	0.06	30.15	34.03	-	0.09	-	-	35.32	99.59
x21a5	0.21	30.36	34.15	-	0.08	-	-	35.58	100.17
x21a6	0.08	30.21	34.07	-	0.09	-	-	35.41	99.78
x21a7	0.07	30.11	33.98	-	0.08	-	-	35.39	99.56
x21f4	0.31	29.58	33.63	-	0.09	-	-	34.96	98.26
x21f5	0.26	29.62	33.78	-	0.09	-	-	35.18	98.67
x21f6	0.18	29.97	33.92	-	0.07	-	-	35.16	99.12
x25a4	0.09	30.23	33.91	-	0.07	-	-	35.15	99.36
x25a5	0.45	29.42	33.80	-	0.07	-	-	34.73	98.02
x25a6	0.17	30.14	34.00	-	0.07	-	-	34.85	99.06
x25a7	0.43	29.43	33.93	-	0.40	-	-	34.93	98.69
x25b4	0.54	30.11	33.74	-	0.06	-	-	35.30	99.21
x25b5	0.06	30.38	33.96	-	0.06	-	-	35.22	99.62
x25b6	0.08	30.29	34.20	-	0.08	-	-	35.32	99.89
x25d5	0.23	30.12	34.16	-	0.06	-	-	35.48	99.82
x25d6	0.05	30.36	34.39	-	0.07	-	-	35.36	100.18
x25d7	0.15	30.01	33.93	-	0.21	-	-	35.28	99.58

x25d8	0.07	29.87	34.03	-	0.10	-	-	34.97	98.97
Average	0.18	30.03	33.97	-	0.10	-	-	35.20	99.31

黄铜矿是常见的富铟矿物，铟含量较高。脉状锡铅锌矿体黄铜矿中的铟含量在0.04-0.40%之间，并含有微量锌 (<0.03-0.54)。

3 结论

电子探针元素面分布及微区定量分析表明，脉状锡铅锌矿体载铟黄铜矿中，铟含量较高，在0.04-0.40%之间，且分布较为均匀，是矿区重要的载铟矿物。

岛津电子探针通过配置高灵敏度和高分辨率的全聚焦型分光晶体和52.5°的高特征X射线检出角，使之具备非常优异的元素检测限，能够对载铟矿物进行观察和有效分析。

致谢

感谢中南大学刘建平副教授提供的数据和资料。

锂辉石的 XRD 物相分析

摘要: 锂辉石由于Li₂O含量较高,是目前新能源汽车产业主要的锂源。本文使用岛津XRD-7000衍射仪测试了送检的两种锂辉石样品,对得到的衍射谱图进行了物相解析,两个样品主物相分别为α-锂辉石和β-锂辉石,推测两个样品分别为浮选后的锂精矿和焙烧料。通过Rietveld精修给出了焙烧料的物相定量组成。XRD给出的物相定性和定量信息,对于检查焙烧效果、优化焙烧工艺和后续的提锂工艺、控制锂盐质量有着重要意义。

关键词: 锂辉石 物相 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

随着新能源汽车渗透率的不断提高,作为动力电池核心原材料的碳酸锂,价格在2021年一年内涨了4倍,全球的锂矿资源争夺更是进入白热化。世界锂资源主要存储在盐湖卤水和花岗伟晶岩矿床中,其中锂辉石由于Li₂O含量较高,是最重要的锂盐矿石,也是目前新能源汽车产业主要的锂源^[1]。

锂辉石的分子式为LiAlSi₂O₆。通常自然界存在的锂辉石为α-锂辉石,单斜晶系,C2/c空间群。α-锂辉石结构致密,化学活性极低。除氢氟酸和部分氟化物外,几乎不与其他化合物发生反应,不适合直接用于提锂。工业上通常在1000°C左右进行焙烧,高温下,α-锂辉石会转化为不太致密的四方晶系,即β-锂辉石。由于晶型转变,矿物的物理化学性质也随着晶体结构的变化而产生明显变化,密度从3.2左右变至2.4左右,化学活性增加,能与酸碱发生各种反应,进而可以进行提锂。晶型转化的焙烧过程是目前各种锂辉石提锂工艺的基础。因此,了解焙烧前后锂精矿的物相变化,以及α-锂辉石向β-锂辉石的转化程度,具有重要的经济意义^[2]。

除了用于新能源汽车行业外,锂辉石本身具有良好的助熔性和降低高温粘性的特性,目前已在陶瓷、搪瓷、特种玻璃、冶金和化工等行业中广泛应用^[3]。

本文使用岛津XRD测试了送检的两种锂辉石粉末,进行了物相定性,并通过Rietveld精修^[4]分析了焙烧后的锂辉石样品,给出了物相含量,这些信息对于优化锂辉石提锂的生产工艺和产品质量监控有着重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津X射线衍射仪XRD-7000

1.2 分析条件

表 1. XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	激发源	: CuKα, λ=0.15406 nm
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 θ/2θ (Step-scan)
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	发散狭缝	: 1°
角度范围	: 5-100°	防散射狭缝	: 1°
步长 / 时间	: 0.02° / 1s	接收狭缝	: 0.3 mm

1.3 样品处理

样品研磨至无颗粒感，取适量放于铝制样品池，轻轻压平，直接放入XRD仪器中测试。

2 结果讨论

2.1 XRD 谱图

两个锂辉石样品的衍射谱图及物相鉴定结果分别见图1、图2，衍射谱图中峰形尖锐，说明样品结晶良好，两个样品出峰位置明显不同，显示它们具有不同的物相。1#锂辉石的主物相均为 α -锂辉石 (Spodumene)，其中还有长石 (Albite)、石英 (Quartz) 和云母 (Muscovite) 等物相，推测是经过浮选后的锂精矿。2#锂辉石样品主物相是 β -锂辉石 (Spodumene)，推测这是经过焙烧发生晶型转变后的样品，其中还有杂质相石英 (Quartz) 和微量的金红石 (Rutile)，这与文献[2]基本一致。

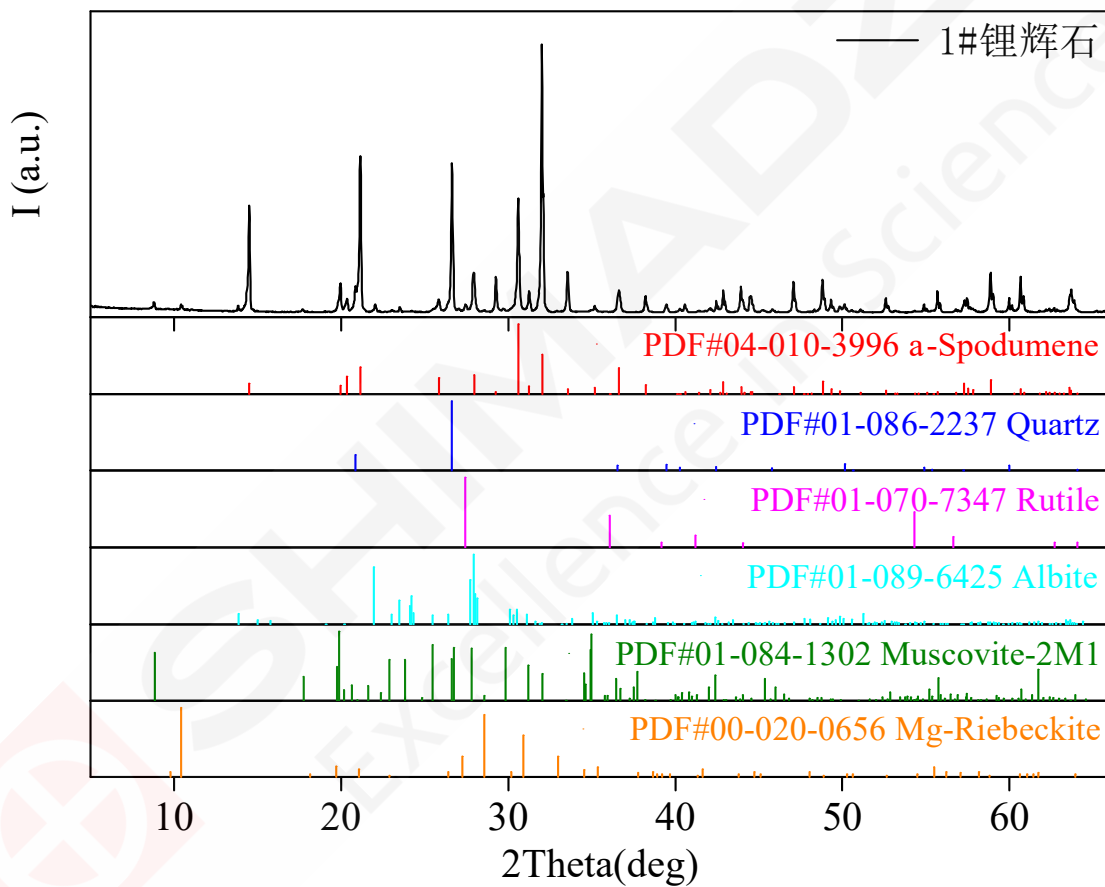


图 1. 1#锂辉石的衍射谱图及物相鉴定结果

2#锂辉石样品不含有 α -锂辉石，说明焙烧温度控制较合适，晶型转化完全，没有欠烧和过烧现象。欠烧和过烧都会影响后续的提锂效果。温度过低，会导致晶型转化不完全，温度过高，会使矿石中某些矿物杂质如长石、云母生成低熔点化合物玻璃体。这里需要用显微镜和XRD共同选择合适的焙烧温度，确定合适的焙烧工艺参数^[2]。

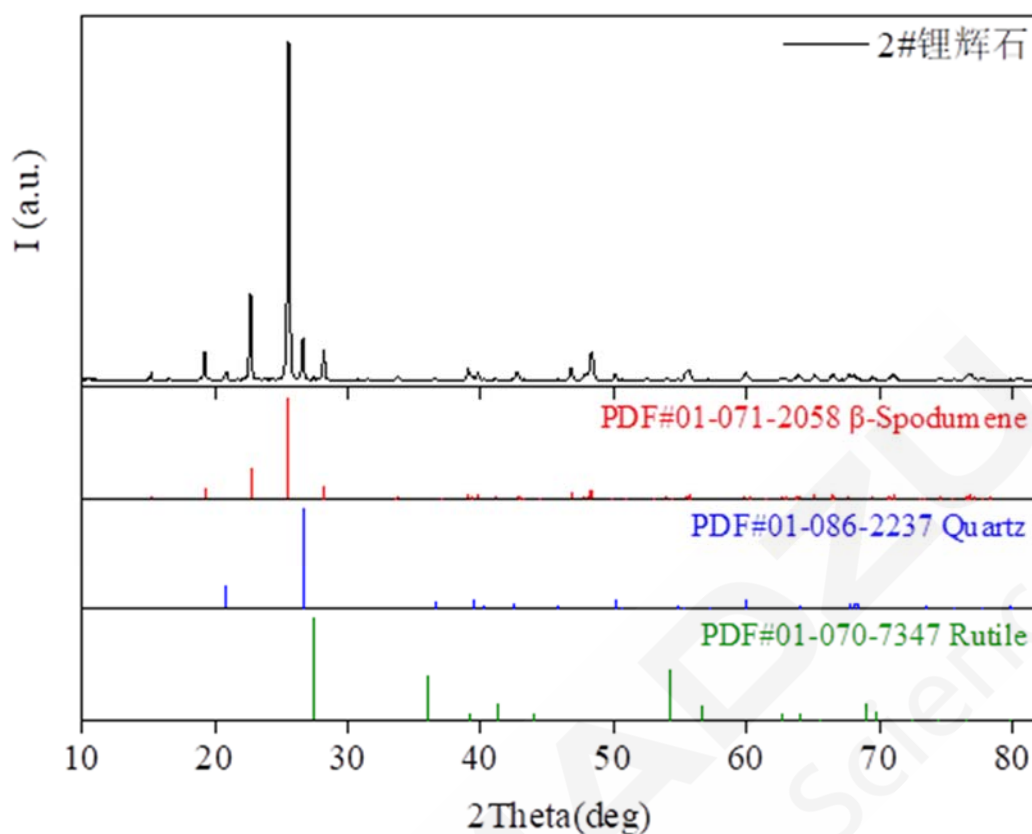


图 2. 2#锂辉石的衍射谱图及物相鉴定结果

2.2 Rietveld 精修结果

使用MAUD软件^[5]对2#锂辉石样品的衍射谱图进行Rietveld精修，依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图3给出了2#锂辉石样品的全谱拟合结果。整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 为3.6%。

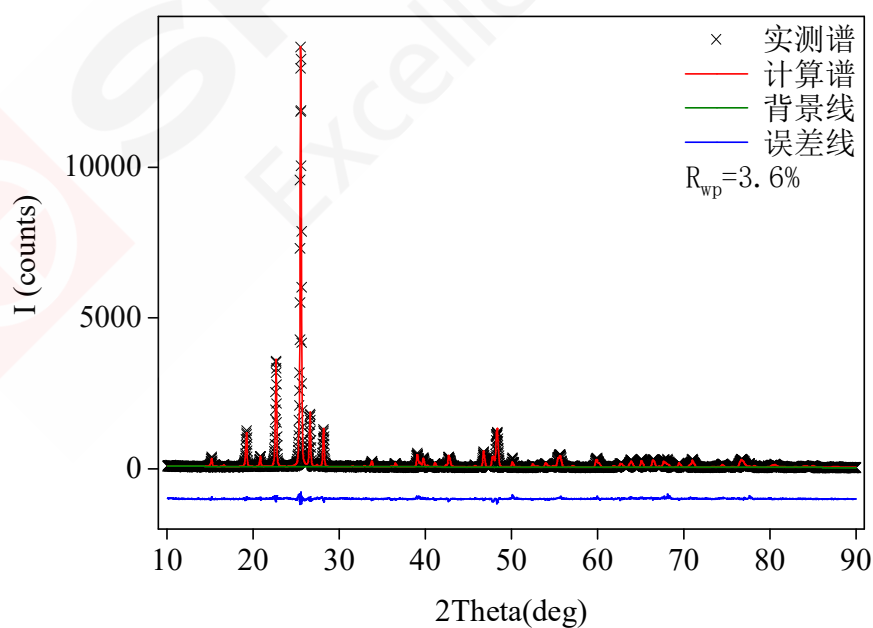


图3. 样品2#锂辉石的Rietveld精修结果

精修完成后,从MAUD软件可以直接读出物相含量,见表2。了解焙烧后的 β -锂辉石的物相组成,对于优化提锂工艺有着重要意义。当前,主流的矿石提锂工艺是硫酸法,将焙烧后的 β -锂辉石磨细,与硫酸反应浸出硫酸锂溶液。加入碳酸钠沉淀生成碳酸锂,或者加入NaOH溶液在 0°C 以下析出十水硫酸钠,获得氢氧化锂溶液,经再结晶获得氢氧化锂^[6]。两种产物碳酸锂和氢氧化锂分别是生产磷酸铁锂和三元正极材料的锂源。

表2. 样品2#锂辉石的Rietveld精修结果

物相	β -锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)	金红石 (TiO_2)	石英 (SiO_2)
2#锂辉石	89.72%	0.66	9.62

3 结论

本文使用岛津XRD-7000衍射仪测试了送检的两种锂辉石样品,对得到的衍射谱图进行了物相解析,两个样品主物相分别为 α -锂辉石和 β -锂辉石,推测两个样品分别为浮选后的锂精矿和焙烧料。通过Rietveld精修给出了焙烧料的物相定量组成。XRD给出的物相定性和定量信息,对于检查焙烧效果、优化焙烧工艺和后续的提锂工艺、控制锂盐质量有着重要意义。

4 参考文献

- [1] 田千秋等. 锂辉石硫酸焙烧及浸出工艺研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(01): 118-123.
- [2] 吴贻安. 锂辉石相变和鉴定方法简介[J]. 新疆矿冶, 1982(02): 92-96.
- [3] 耿谦. 锂辉石的成矿及在陶瓷和玻璃工业中的应用[J]. 陶瓷, 2002(02): 29-31.
- [4] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. J Appl Crystallogr, 1969, 2(Pt 2);
- [5] L. Lutterotti, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010;
- [6] 张江峰. 锂辉石提锂技术发展现状[J]. 世界有色金属, 2020(18): 1-4.

X 射线荧光玻璃熔片法快速测试锂辉石相关成分

摘要: 锂辉石样品和合适的熔剂按一定比例混匀,加入脱模剂置于铂黄坩埚中,经高温熔融制成玻璃熔片,使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 荧光仪建立了快速测试锂辉石样品中 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 SO_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 等元素的分析方法。实验结果表明,玻璃熔片法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应。该方法工作曲线线性良好,相关系数优良 ($R>0.999$),同时评价了方法准确度和精度。

关键词: 锂辉石 玻璃熔片法 MXF-N3 Plus 多道同时型

锂辉石主要产于富锂花岗伟晶岩中,共生矿物有石英、钠长石、微斜长石等。其化学式为 $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$,属于辉石类矿物,主要为 Li_2O 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等,可含有少量Cr、Mn元素、稀土元素和K、Cs等元素。一般锂辉石中 Li_2O 含量约2~6%,其余成分主要为Al、Si的氧化物,与粘土、长石等成分相近。锂辉石是目前锂电池、锂化学制品的主要工业矿物原料,也是作为提取Li的主要矿物原料。

作为锂化学制品原料,广泛应用于锂化工、玻璃、陶瓷行业,享有“工业味精”的美誉。近年来,新能源电池的广泛使用,使锂的用途进一步扩大。

传统的湿法化学分析方法测定锂辉石主成分,化学试剂污染环境,步骤繁琐,浪费人力物力。

本文采用与锂辉石相近的粘土、长石等标样与熔剂按一定比例混匀,高温熔融制成玻璃熔片,用固定通道型MXF-N3 Plus荧光仪,建立了玻璃熔片法定量工作曲线,分析了锂辉石中的相关元素,方法快速准确、精度高、重复性好,操作简单。



图1. 锂辉石



图2. MXF-N3 Plus仪器

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪: MXF-N3 Plus(图 2)

四硼酸锂偏硼酸锂混合溶剂: 优级纯

自动熔样炉: TNRV-01C 型

脱模剂: 50% NH_4I 水溶液(分析纯)

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度: 1050 °C

炉体摆动时间: 720 秒

前静置时间: 180 秒

后静置时间: 10 秒

1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

化合物	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2 θ /°
Fe ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-150	57.506
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-150	108.930
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-150	144.500
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	25-155	113.110
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-110	45.170
K ₂ O	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	25-135	136.806
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	30-100	22.896
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	62.968
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-135	86.150
Cr ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-115	69.354
P ₂ O ₅	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-130	141.036
SO ₃	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	20-145	144.540

注：相同分析条件，多元素同时分析，测试时间共计 40 秒。

2 样品前处理及制备

锂辉石样品经过 105℃烘干、研磨处理（粒径 180 目左右）达到分析要求，准确称取适量熔剂、适量锂辉石样品混合均匀，转移至铂黄坩锅中，加入 50%碘化铵脱模剂若干滴，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后置于干燥器中备用。

3 结果与讨论

3.1 标准样品

锂辉石样品的元素成分与黏土、长石类成分近似（除 Li 外），所以本方法以黏土、高岭土、长石等标样为主、辅以相关标准物质，配置高低梯度合适的标样点，按优化的分析条件建立元素工作曲线，分析线性范围宽，适用性广。

表 2. 标样各元素覆盖范围表

范围	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
下限	0.20	6.50	5.50	0.05	0.04	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.01	0.004
上限	25.95	90.10	48.60	3.50	2.00	4.00	3.00	0.15	5.30	0.15	0.25	0.19

3.2 工作曲线

按照优选分析条件，建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数 R 在 0.999~1.000 之间。鉴于锂辉石的成分于该套工作曲线的基体基本匹配（锂辉石与黏土、长石类元素成分组成近似），可以使用该工作曲线进行分析。部分元素工作曲线如图 3：

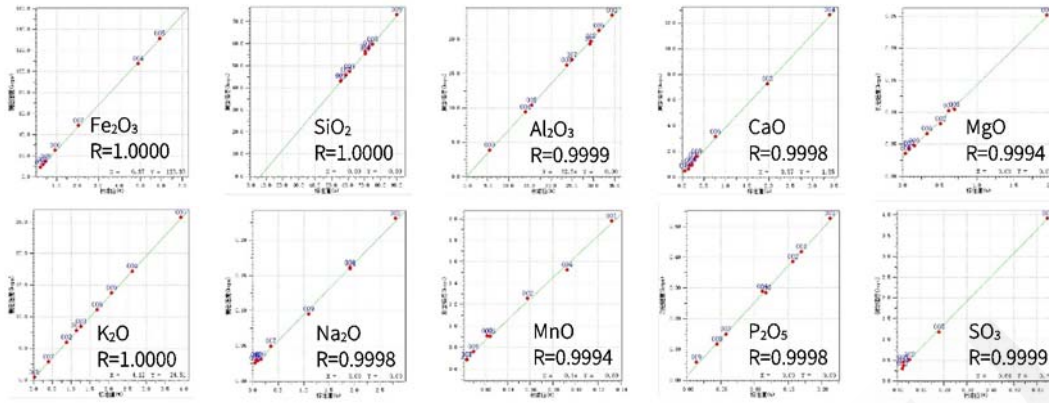


图 3. 部分元素工作曲线

3.3 精度实验

选锂辉石样品，连续动态测试 10 次结果，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3. 方法精密度的试验结果 (%)

序号	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
N=1	1.45	65.64	23.97	0.86	0.33	0.52	0.62	0.12	0.17	0.017	0.36	0.012
N=2	1.45	65.60	23.99	0.85	0.30	0.52	0.65	0.12	0.16	0.017	0.37	0.011
N=3	1.45	65.64	24.04	0.85	0.33	0.51	0.66	0.12	0.16	0.017	0.36	0.012
N=4	1.45	65.57	24.01	0.86	0.31	0.52	0.67	0.12	0.17	0.017	0.36	0.011
N=5	1.45	65.73	23.95	0.86	0.31	0.51	0.66	0.12	0.17	0.016	0.36	0.012
N=6	1.45	65.63	24.04	0.85	0.32	0.51	0.63	0.12	0.17	0.017	0.37	0.011
N=7	1.45	65.67	23.94	0.86	0.31	0.52	0.67	0.12	0.17	0.017	0.36	0.012
N=8	1.45	65.58	23.98	0.86	0.32	0.51	0.67	0.12	0.16	0.017	0.36	0.010
N=9	1.46	65.56	23.98	0.85	0.33	0.51	0.68	0.12	0.17	0.017	0.36	0.011
N=10	1.45	65.61	24.00	0.85	0.32	0.51	0.63	0.12	0.16	0.016	0.37	0.011
Ave	1.45	65.62	23.99	0.86	0.32	0.51	0.65	0.12	0.17	0.016	0.36	0.011
STD	0.0018	0.0516	0.0323	0.0024	0.0103	0.0016	0.0219	0.0005	0.0008	0.0004	0.0027	0.0005
RSD	0.13	0.08	0.13	0.28	3.24	0.32	3.34	0.46	0.46	2.36	0.75	4.84

3.4 准确度实验

利用建立的工作曲线，测试不同锂辉石样品，得到分析结果，和湿法化学分析结果对比见下表 4。参照化学分析方法国标 GB/T 14563-2020《高岭土及其试验方法》中规定元素分析误差要求的范围，测试元素的分析误差小于国标要求。国标最大允许分析误差要求(≤0.40%)。

表 4. 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅
锂辉石 1#	XRF 值	5.49	61.43	19.51	4.18	1.97	0.63	0.60	0.34	0.52
	化学值	5.54	61.31	19.57	4.14	2.00	0.64	0.58	0.33	0.53
	差值	-0.05	0.12	-0.06	0.04	-0.03	-0.01	0.02	0.01	-0.01
	允许差	<0.10	<0.40	<0.40	<0.20	<0.15	<0.06	<0.08	/	/

	XRF 值	0.61	76.69	16.32	0.14	0.025	0.84	1.11	0.051	0.021
锂辉石	化学值	0.59	76.43	16.40	0.14	0.022	0.87	1.09	0.050	0.019
2#	差值	0.02	0.26	-0.08	0	0.003	-0.03	0.02	0.001	0.002
	允许差	<0.10	<0.40	<0.40	<0.20	<0.15	<0.06	<0.08	/	/

注：“/”代表国标中未要求。

4 结论

锂辉石样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用相同条件建立的粘土、长石等标样建立工作曲线，在岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪上快速测试锂辉石中主次成分的分析。该方法工作曲线线性良好，方法精密度高，准确度良好，操作方便快捷，是一种快速检测锂辉石的理想测试方法。同时，玻璃熔片法可以消除矿物效应、颗粒度效应、组织效应对分析结果的影响，从而提高了分析锂辉石样品的检测精度和准确度。

金属硫化物中金矿物颗粒赋存分布的 EPMA 表征

摘要：本文使用岛津电子探针对某卡林型富砷黄铁矿和海底热液金属硫化物富铁闪锌矿中的不可见金颗粒矿物的赋存位置和形态进行了测试表征。结果显示此卡林型金矿试样中发现的金主要为不可见金，以固溶体形式存在于富砷增生环带；而热液硫化物闪锌矿的寄主矿物中金矿物为微量的包体金，经溶蚀作用后被暴露于闪锌矿晶体边界。同时根据查阅的文献，对金矿物的赋存状态及产生机制中的观点和问题进行了总结。

关键词：金矿赋存 黄铁矿 热液硫化物 电子探针

金在自然界有多种存在形式，从粒度尺寸上分有：明金（大于0.2 mm）、显微金（0.2 μm~0.2 mm）和次显微金（小于0.2 μm）；在矿相学上，从金的嵌存状态则主要分为：包体金、粒间金、裂隙金、表面吸附金和晶格金五种形式，金矿物的嵌存关系基本确定金矿物形成的五个阶段。从矿物和地球化学角度，则可分为：独立矿物金、超显微包体金、晶格（固溶体或类质同象）金、表面吸附金（胶体金）和络合金四种。次显微状态金、胶体金和晶格金一般又称为不可见金。

金属硫化物矿是最普遍最重要的载金矿物，其中的金有三种赋存形式，即显微-次显微颗粒金、细分散相的胶态金和离子态的晶格金。

我国已发现的金属硫化物金矿矿床类型有卡林型金矿、非卡林型中温后生热液金矿和块状贱金属硫化物矿床。卡林型金矿主要分布于滇黔桂金三角地区，其原生矿石中金以次显微金为主，载金矿物为硫化物或毒砂。热液金矿，载金矿物有黄铁矿、闪锌矿、毒砂、白铁矿、黝铜矿和磁黄铁矿，呈次显微金或次显微金+明金/显微金并存。块状贱金属硫化物矿床中较古代地质时期的金矿物发育于后期变质变形和热液改造较弱部位，其主要载金矿物为黄铁矿；在现代大洋中脊、弧后盆地发育的块状贱金属硫化物矿床中多有伴生金发育，呈次显微金，也有易选金矿（明金和显微金）是洋底热液持续作用对先期沉淀产物改造或氧化改造形成的。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EPMA-1720电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压： 15 kV

束 流： 面分析 100 nA

束斑直径： 面分析 MIN

测试时间： 面分析 50 ms/point



2 样品处理

采集的试样委托专门的制样公司进行地质薄片的制作，经透射偏光显微镜观察确定大致的测试位置后，表面进行蒸镀碳膜以增加试样表面的导电性。

3 结果与讨论

3.1 富砷黄铁矿

黄铁矿及含砷黄铁矿和毒砂作为重要的载金矿物，其标型特征的研究，对于获取金矿的矿床成因、找矿信息和成矿潜力等方面具有十分重要的作用。

研究表明，金在含砷黄铁矿中以两种形式存在。晶格金，即黄铁矿中以固溶体形式存在的金参与了晶格构造，位于扭曲的晶格空穴；而自然金 (Au^0) 则以微细包体的形式存在。

本次选取的卡林型金矿（微细浸染型）样品中黄铁矿含量较多，对富含金的含砷黄铁矿和毒砂进行背散射图像观察中均未发现自然金包体，说明金在载金矿物中的赋存形式为不可见金。含金矿物多呈微球状、微小链球状、不规则状等形态，分布于硫化物（黄铁矿和富砷黄铁矿等）或毒砂的微裂隙或富砷环带边缘。在含砷黄铁矿中，金主要与其富砷增生带有关，金主要集中在环带的近核部分。裂隙发育程度高的碎裂状黄铁矿具有较高的载金能力。

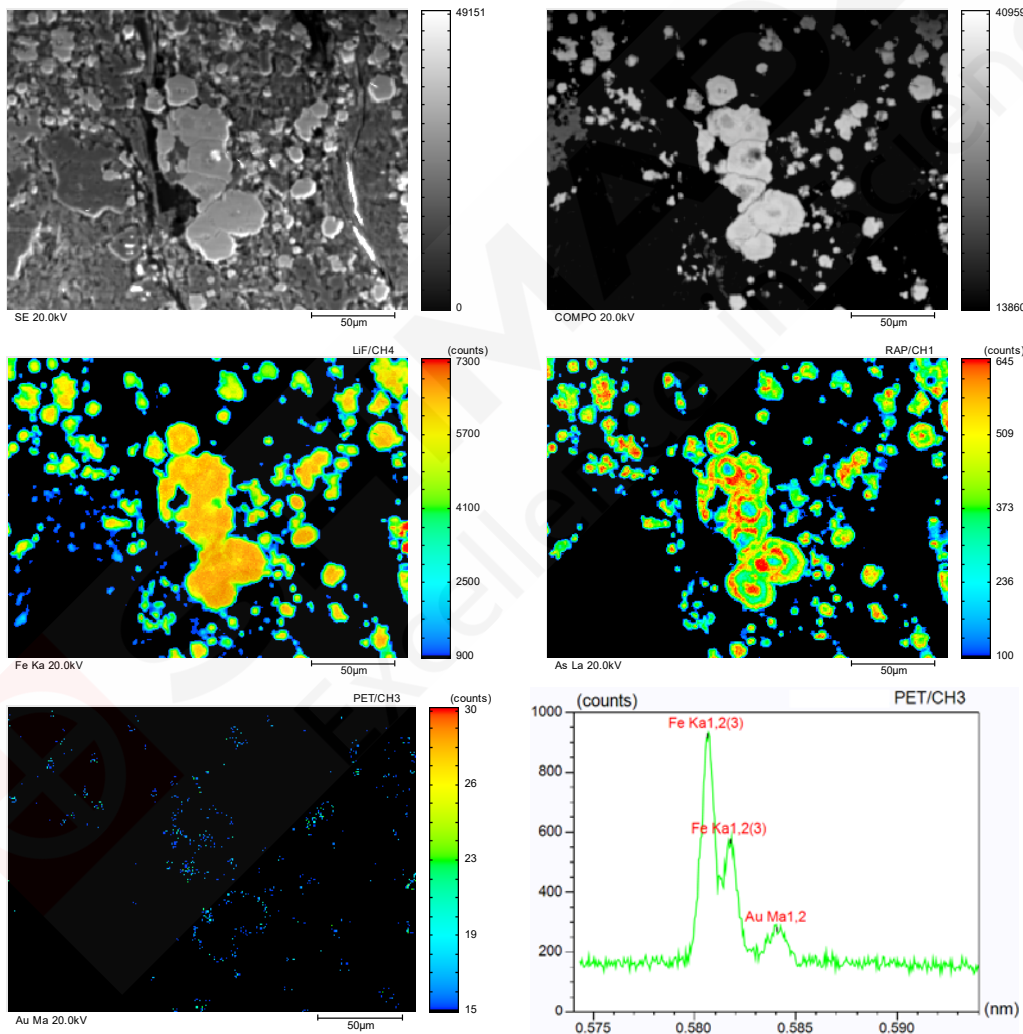


图1. 黄铁矿试样1#上微量Au分布于富As环带及峰形特征

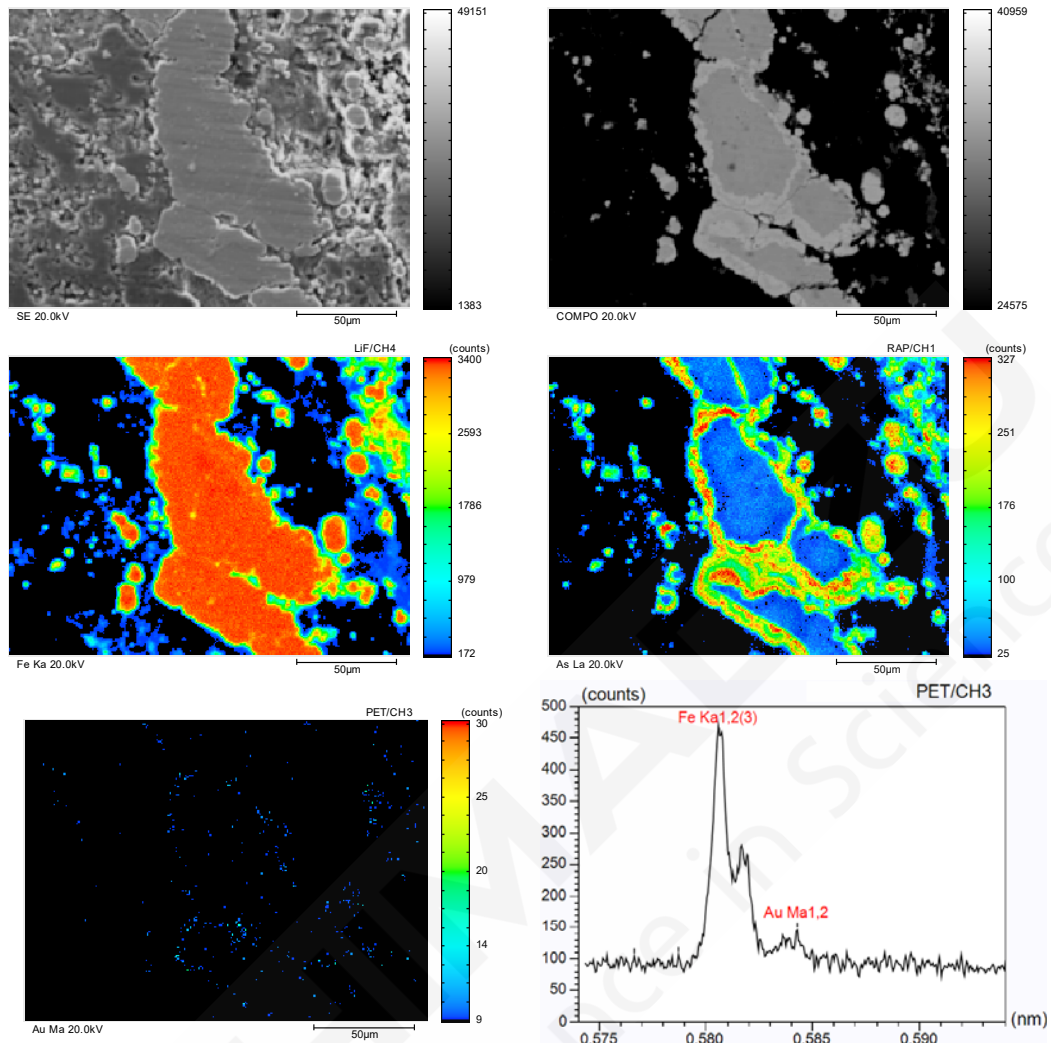


图2. 黄铁矿试样2#上的微量Au富集增生（富As）环带及峰形特征确认

金主要集中于富砷的增生带，多以晶格金形式存在。关于对于晶格金的赋存状态和赋存形成的机制仍有很多争论，目前主要有三种观点：1、大多数学者认为Au是以 Au^+ 进入载体硫化物中，替代Fe的位置；2、还有部分学者认为Au是以 Au^{3+} 进入硫化物中，替代Fe的位置；3、另有学者认为Au是以Au进入硫化物中，替代S的位置。

3.2 海底热液硫化物

洋（海）底热液硫化物也存在可观的多金属矿产资源，富含Cu、Fe、Zn、Mn、Pb以及Ag、Au、Co、Mo等金属元素和稀有金属元素，具有易于冶炼和资源量巨大的优点，被认为重要的潜在矿产资源之一。

某洋中脊热液区采集的热液金属硫化物矿物，以黄铁矿为主，其次方铅矿、闪锌矿和黄铜矿等。根据电子探针EPMA的面分布，Ag-Au分布显示有较低含量的包体金矿物。包体金包裹于其他寄主矿物，寄主矿物主要是闪锌矿和黄铁矿，此处为含铁闪锌矿。包体金矿经溶蚀作用后容易被暴露于闪锌矿晶体边界。

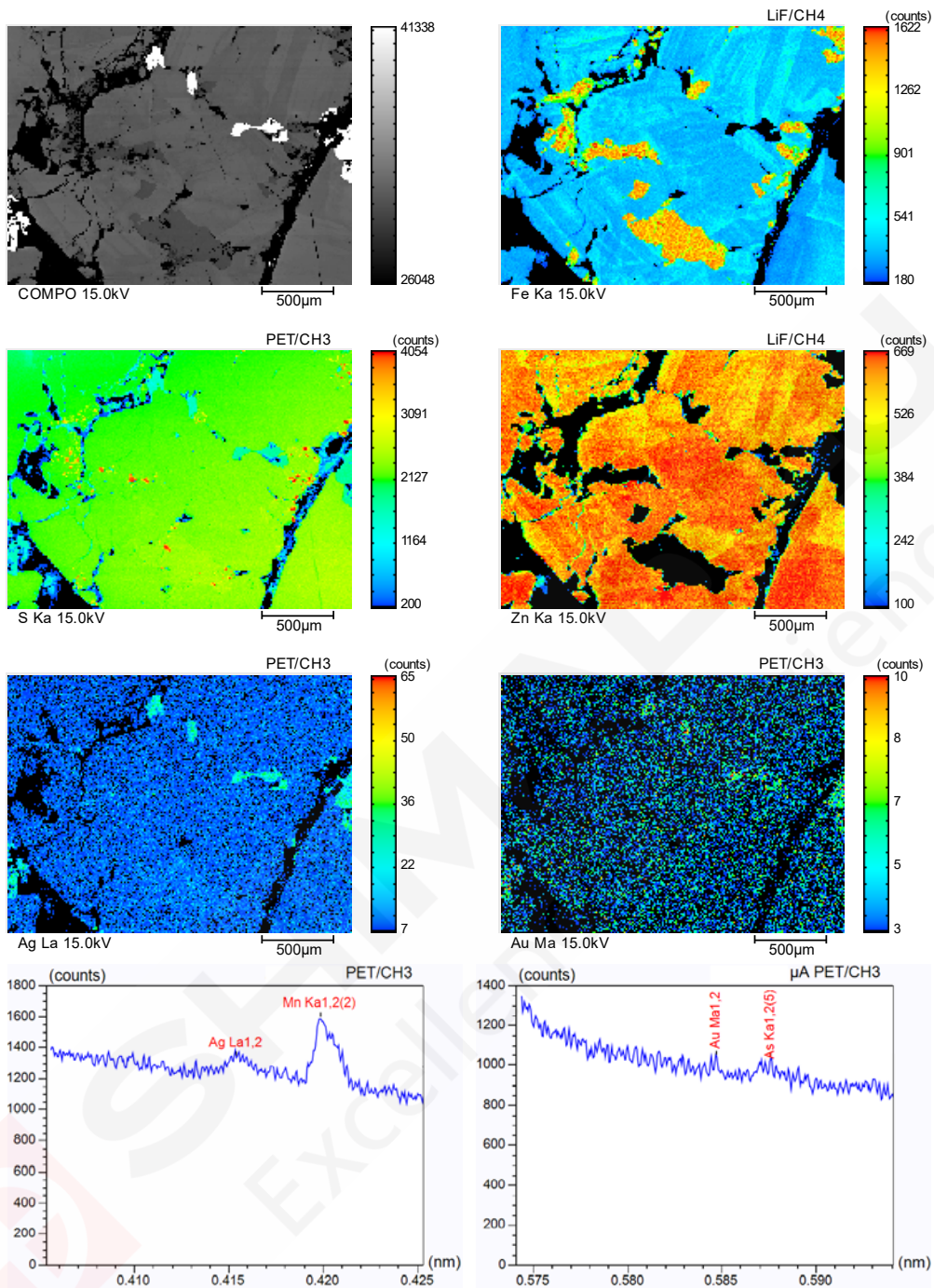


图3. 热液硫化物矿物中微量Au、Ag的元素面分布特征

关于包体金的形成机制也有争论。有些学者认为硫化物在生长过程中，从富金流体中吸附 Au^+ ，在硫化物的表面被还原从而生成包体金。也有人认为包体的形成是因为Au含量超过其在寄主矿中的溶解度极限，或是从准稳定态的寄主矿中析出。

4 结论

1、某卡林型金矿试样中发现的金主要为不可见金，以固溶体形式存在于富砷增生环带。进一步揭示了不可见金的形成与砷的共沉淀有关。

2、在某洋中脊热液硫化物闪锌矿的寄主矿物中发现了微量的包体金矿物，经溶蚀作用后被暴露于闪锌矿晶体边界。

3、不管是晶格金还是包体金，Au在金属硫化物中的状态，周围的配位数，电价补偿机制及热/动力学数据等需要进一步研究完善。

4、岛津EPMA配置52.5°高位特征X射线检出角、兼具灵敏度和分辨率的全聚焦晶体，可实现对微量金的更好的检出能力。



岛津 EDX-7200 在提炼矿粉贵金属元素分析方面的应用

摘要: 随着EDX荧光仪器的分辨率和灵敏度的大幅提高,以及制样的简捷快速化及操作简单的优势,EDX荧光光谱仪越来越多地用于地矿中的元素分析。本文介绍岛津EDX-7200在提炼矿粉贵金属元素分析方面的应用。

关键词: 岛津 EDX-7200 荧光光谱仪 矿粉贵金属元素分析

某大型冶炼厂,主要从矿粉中提炼金、银、铂、钯、铑、钇贵金属元素成分,首先要对原矿粉进行初步的贵金属元素分析,确认原矿粉中含有所关注的贵金属元素才有提炼的价值。但金、银、铂、钯、铑、钇贵金属元素化学前处理非常复杂,且对环境污染大。下面使用岛津EDX-7200荧光光谱仪进行快速无损分析,操作简单而又快捷。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EDX-7200



图1. EDX-7200仪器

1.2 分析条件

X-射线管 : 靶 Rh

滤光片 : 5#

电 压 : 50kV

电 流 : 自动

测试 氛围 : 大气

准 直 器 : 10 mm

测试 时间 : 100 s

停滞 时间 : 30%

1.3 标准样品的制备

1.3.1 购买相关标样如下表


标样名称	标准值	标样名称图片
Au	10	
Ag	10	
Pd	10	
Pt	10	
Ir	10	
Rh	10	

图2. 标样 (单位: mg/mL)

1.3.2 母基体的制备

使用相关矿粉制成与原矿粉基体一致的母基体 (200目以下并烘干2小时, 冷却备用), 如下图 (说明: 配置标样的基体与样品的基体可能会有差异, 所以分析结果也会有一定的偏差):



图3. 母基体样品

1.3.3 标样的制备

(1) 先称取母基体适量, 用100~1000 μL 的液枪按下表中的配比移取10mg/mL标液于母基体粉中, 然后加母基体粉称重到总质量为5g:

单位: μL

	Au	Pt	Pd	Rh	Ag	Ir
STD1	0	0	0	0	0	0
STD2	100	100	100	100	100	100
STD3	250	250	250	250	250	250
STD4	500	2500	500	2500	500	2500
STD5	750	750	750	750	750	750
STD6	2500	500	2500	500	2500	500
说明	使用100~1000 μL 量程的液枪移取标液, 然后加母基体粉称重到总质量为5g					

(2) 将以上称好的标样标识好后, 在 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下烘干2小时, 冷却至常温;

(3) 在研钵中研细混均匀, 在20MPa压力下压片如下图:



图4. 压片后标样

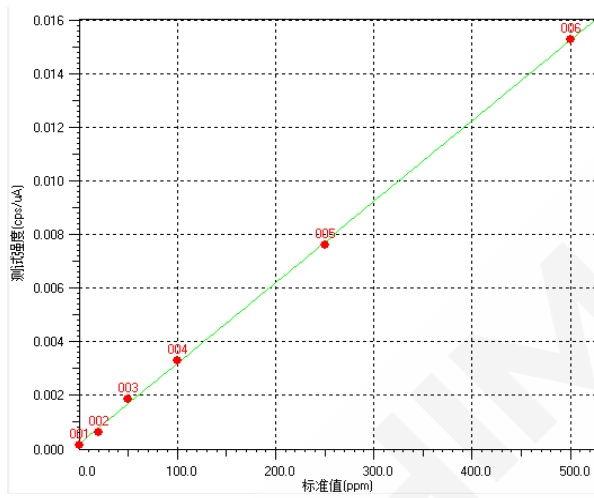
4) 按上表中的配比成如下表浓度:

单位: mg/kg

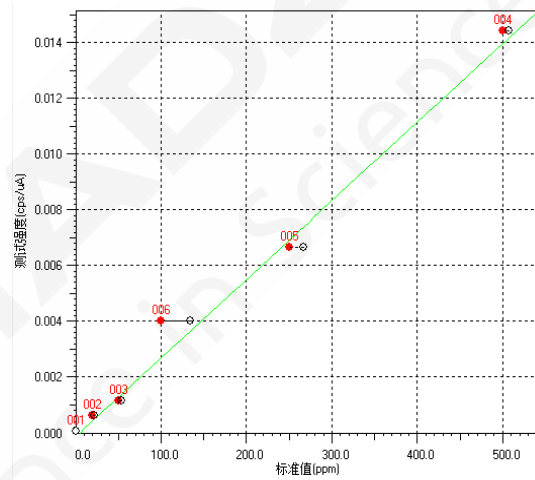
标准样品	Au	Pt	Pd	Rh	Ag	Ir
STD1	0	0	0	0	0	0
STD2	20	20	20	20	20	20
STD3	50	50	50	50	50	50
STD4	100	500	100	500	100	500
STD5	250	250	250	250	250	250
STD6	500	100	500	100	500	100

1.4 工作曲线

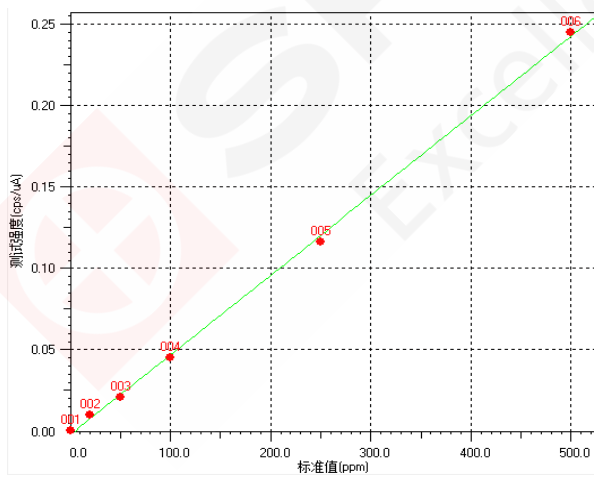
按上述标样压片后制作工作曲线如下图:



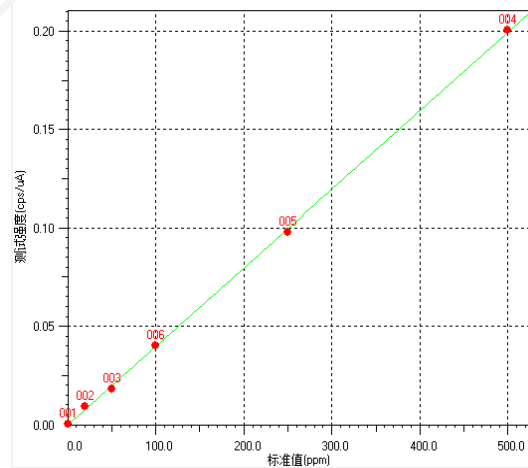
Au



Pt(对Au进行重叠校正)



Pd



Rh

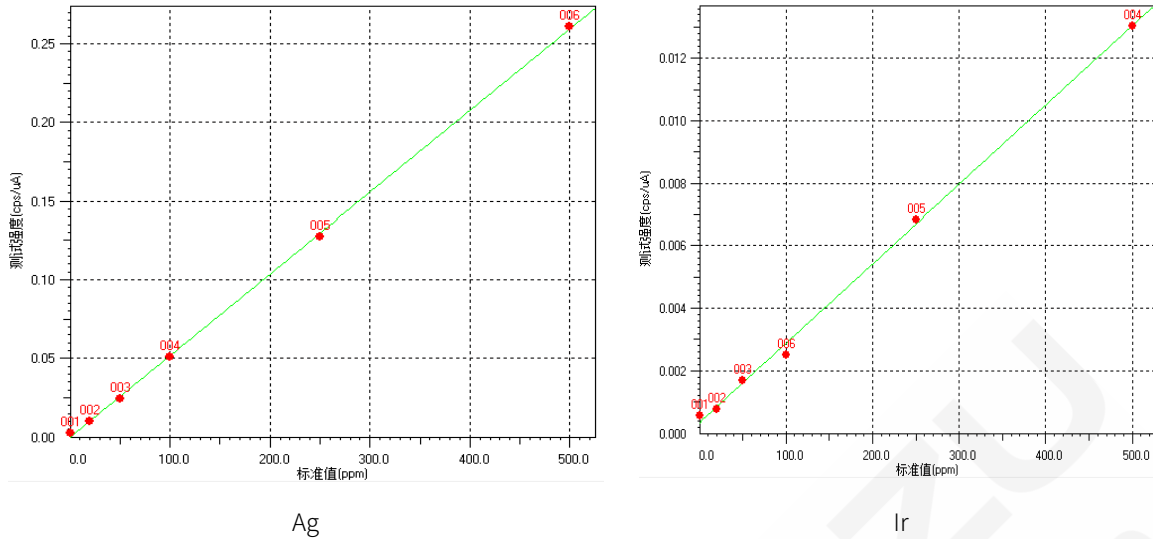


图4. 工作曲线

2 检出下限

工作曲线的检出下限如下表：

单位：mg/kg

元素	Au	Pt	Pd	Rh	Ag	Ir
标准偏差	2.5	1.9	0.2	0.2	0.2	2.9
检出下限	7.5	5.7	0.6	0.6	0.9	8.7
分析时间	100 s					

注：按照IEC62321/GBT26125-2011标准进行分析，硫（S）的检出限为连续10次测试空白样品的标准偏差的3倍。

3 连续测试10次的重复性测试：

单位：mg/kg

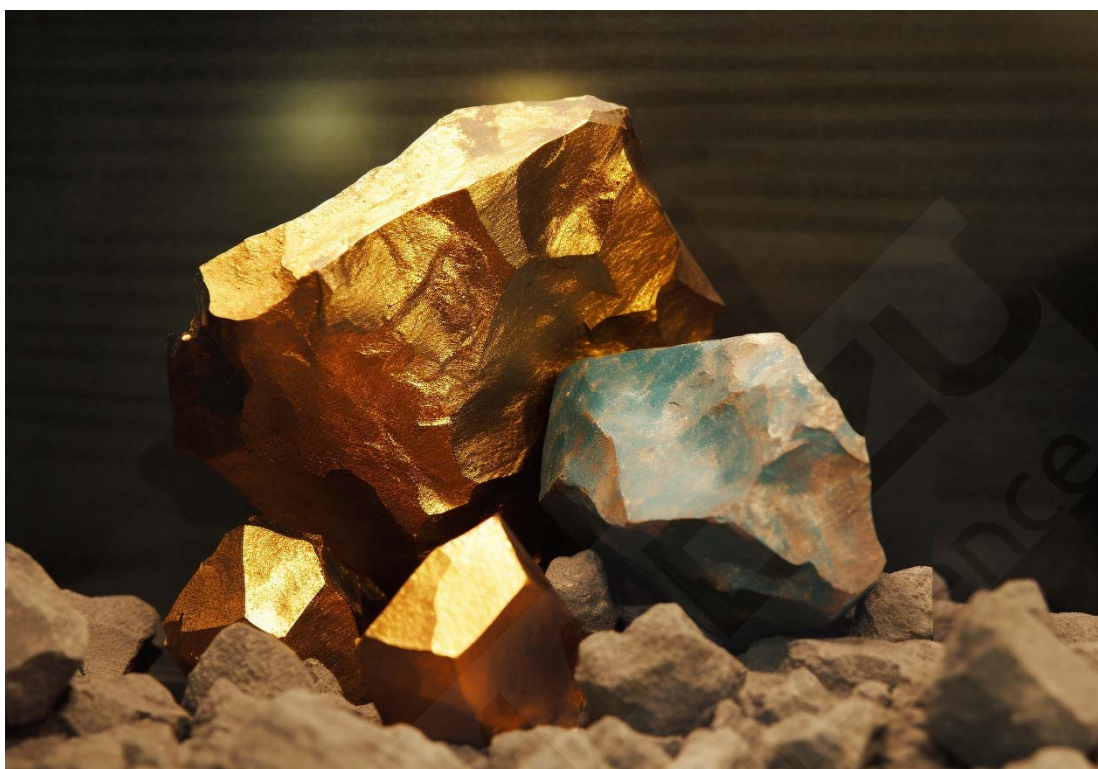
分析次数	Au	Pt	Pd	Rh	Ag	Ir
第一次	52.7	53.9	54.6	52	42.5	20.2
第二次	47	58.7	51.7	54.1	41.8	21.2
第三次	49.7	53.8	53.5	54.3	42.4	20.5
第四次	49.1	56.8	51.7	54.5	41.8	20
第五次	42.3	57.4	54.3	53.1	42	18.7
第六次	48.4	58.5	51.8	53.7	41.9	18.2
第七次	48.9	54.7	52.4	54.9	41.5	20.2
第八次	47.3	51.1	51.4	54.1	42.1	19.3
第九次	51.3	49.9	55.3	54.3	42.8	18.9
第十次	51.7	64.2	55	55.2	42.3	19.5
平均值	48.9	55.9	53.2	54	42.1	19.7
CV%	6.1	7.4	2.9	1.7	0.9	4.6
化学分析 参考值	49.8	50.2	51.3	50.1	40.3	19.6

4 结论

岛津EDX-7200荧光光谱仪可对地矿元素进行精确定量分析。该方法操作简便，分析快速，重复性好，是一种行之有效的分析方法。为了减少分析误差，配置标样的基体尽量与样品的基体保持一致，才能提高分析结果的精确度。



1.2 黑色及有色金属



作为大宗矿产资源，黑色及有色金属矿产是支撑着国民工业经济发展的基石。

黑色金属矿产，主要应用于钢铁材料的冶炼。钢铁在国民生产总值中占据着非常重要的地位，当今世界上国民生产总值排前几名的国家都有相当规模的钢铁产能。历史上钢铁工业一直在向着规模化、现代化方向发展，现代化大型钢铁企业逐步向精细化、效率化方向发展，企业向质量要效益向速度要效益。为了精准控制产品质量、提高生产效率，创造更多的经济效益，钢铁冶炼过程对原材料成分分析及产品性能检测的要求越来越多，传统检测方法无论从速度和精度上都无法满足钢铁企业快速、精准的检测需求，仪器分析越来越多的应用在钢铁冶炼的各个环节。

黑色和有色矿产的利用环节中，涉及的检测标准很多，必要时可以通过工标网行检索查询及购买，检测标准中绝大多数为推荐性标准，可以有选择地使用。现有的检测标准虽然很多，但可能仍然不能满足实际的需求。在标准及相应检测方法的基础上，我们也开发了一些检测方法，并对部分方法进行了总结与汇总，供大家参考使用。由于受到各种实验条件的限制，某些方法实验时考虑问题可能不是很全面，在使用中可以参考应用，在原方法基础上进行改进和扩展，找到适合自己需求的检测方法。

岛津 EDX-7200 在地矿冶炼-金属浮选过程分析方面的应用

摘要: 随着EDX荧光仪器的分辨率和灵敏度的大幅提高,以及快速无损分析及操作简单的优势,EDX荧光光谱仪越来越多地用于地矿中的元素分析。本文介绍岛津EDX-7200在地矿冶炼-金属浮选过程中金属元素含量的在线分析应用。

关键词: 岛津 EDX-7200 荧光光谱仪 金属浮选

某大型冶炼厂,主要从矿粉中提炼铜元素,在浮选过程中定期分析矿浆中Cu元素的含量,再根据矿浆中Cu元素的含量多少加入相应剂量的试液跟Cu反应,最后当矿浆中Cu元素的含量少于某一特定量时就完成浮选处理(当尾渣处理)。而该冶炼厂先前是每隔1个小时取样1次,每次取样需烘干1小时后冷却到常温,再使用化学溶样进行化学滴定分析,或烘干后压片进行分析,分析时间均很长。而有的同行使用一千万以上的在线分析设备,却发现如管道堵塞等日常维护非常困难而又繁琐,并且日常维护成本也非常高。

下面使用岛津EDX-7200荧光光谱仪直接使用矿浆样品进行快速(30s/次)无损分析,无须烘干或压片,可以随时取样分析,操作简单而又快捷。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EDX-7200



图1. EDX-7200仪器

1.2 分析条件

X-射线管 : 靶 Rh

滤光片 : 2#

电 压 : 50kV

电 流 : 自 动

测试氛围 : 大气

准直器 : 10 mm

测试时间 : 30 s

停滞时间 : 30%

1.3 标准样品及工作曲线

1.3.1 化学定值的精铜矿工作曲线（干粉和矿浆公用）

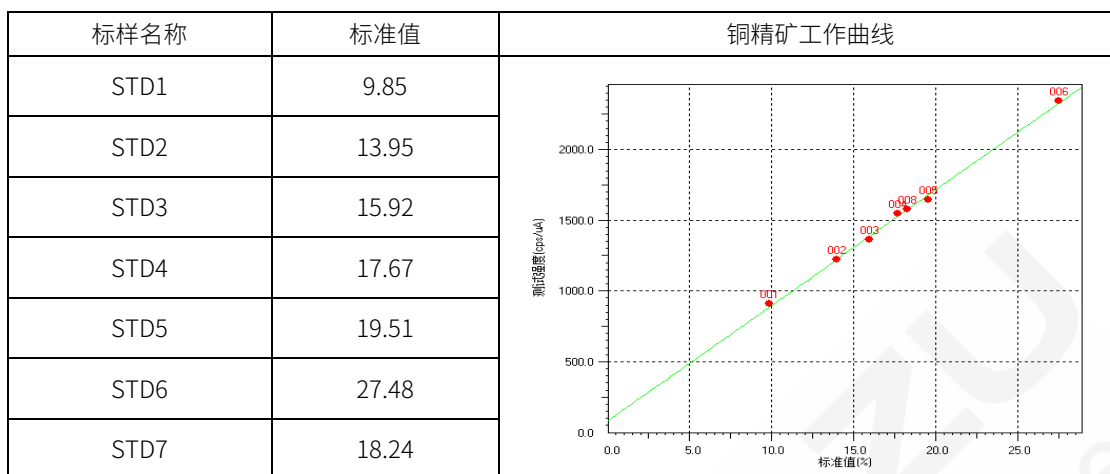


图2. 铜精矿标样及其工作曲线（单位：%）

1.3.2 化学定值的原铜矿+铜尾矿工作曲线

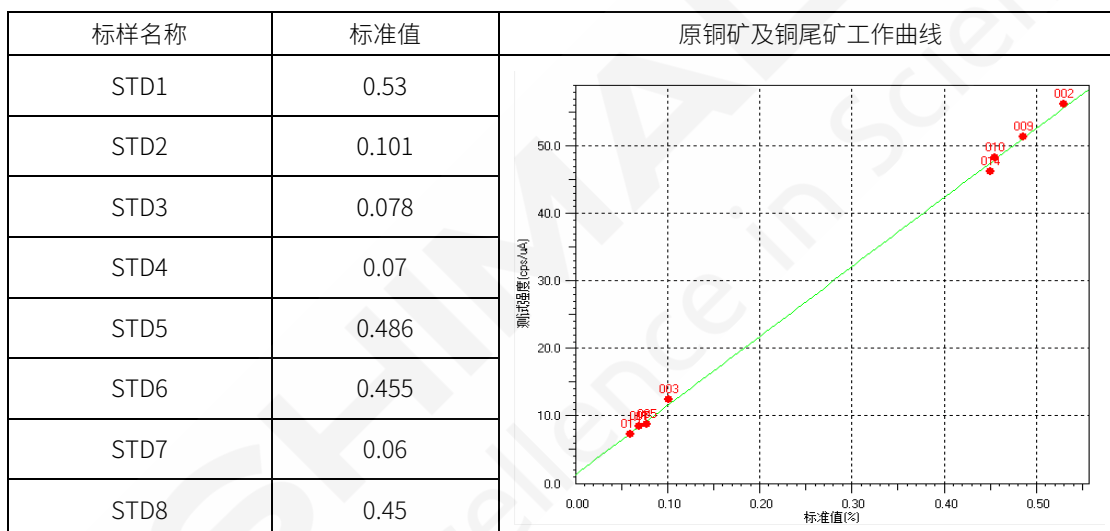


图3. 原铜矿+铜尾矿标样及其工作曲线（单位：%）

1.3.3 压片样和矿浆样

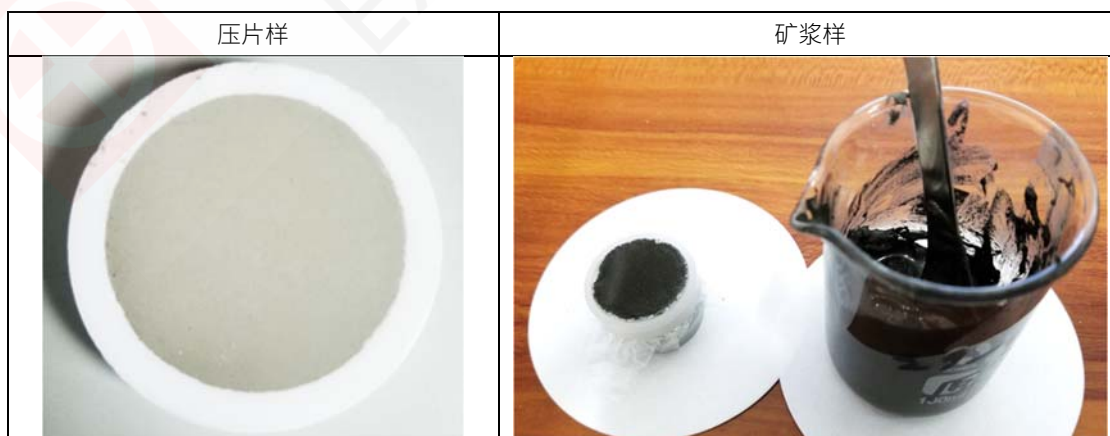


图4. 压片样和矿浆样图片

1.4 分析样品对照表

将矿浆样品取出来将表面的水倒干净后，用玻璃棒将矿浆搅拌均匀，取出搅拌均匀后的矿浆放入样杯中，置样品室中使用上述铜精矿工作条件或原铜矿+铜尾矿工作条件直接进行分析，分析结果比较如下表：

单位：%

矿种	样品编号	分析结果比较			备注
		EDX-7200 分析值	化学分析值	误差值	
快速原铜矿	ky-1	0.487	0.486	-0.001	原铜矿要求在±0.05%以内的误差
	ky-2	0.458	0.455	-0.003	
	ky-3	0.475	0.434	-0.041	
	ky-4	0.438	0.450	0.012	
	ky-5	0.458	0.424	-0.034	
	ky-2-2	0.446	0.460	0.014	
	ky-3-2	0.423	0.450	0.027	
快速铜尾矿	kw-1	0.077	0.070	-0.007	铜尾矿要求在±0.02%以内的误差
	kw-2	0.065	0.082	0.017	
	kw-3	0.066	0.080	0.014	
	kw-4	0.065	0.060	-0.005	
	kw-5	0.077	0.070	-0.007	
	kw-2-2	0.058	0.050	-0.008	
	kw-3-2	0.069	0.060	-0.009	
快速铜精矿	铜精-1	18.26	18.24	-0.002	铜精矿要求在±0.5%以内的误差
	矿浆-2	21.28	21.16	-0.12	
	矿浆-3	22.45	22.61	0.39	
	矿浆-4	22.67	22.18	-0.49	
	铜精-5-1	18.08	18.11	0.003	
说明	1) EDX-7200 直接分析矿浆时间为 30 s/次，烘干后化学分析时间较长； 2) 以上为某大型冶炼厂某一天的白班和夜班取样分析结果比较表； 3) 误差值 = 化学分析值—EDX-7200 分析值； 4) 误差可能来源于样品去水后的潮湿度和均匀度，以及化学方法与荧光分析两种方法的系统误差。				

2 结论

岛津EDX-7200荧光光谱仪可对地矿冶炼-金属浮选过程中金属元素含量进行在线分析。该方法操作简便，分析快速，是一种行之有效的分析方法。

岛津 EPMA 对矿物中变价元素的测试——以磁铁矿为例

摘要：矿物中变价元素的含量，往往能够反映其形成的地质条件，具有标志性意义，一直是地质学家们比较关注的问题。但以往电子探针对于这方面的测试却存在着不少的问题。本文充分利用岛津电子探针在硬件上的优势，采用全元素测试，包括超轻元素氧在内的测试思路对磁铁矿进行了测试，并根据电价平衡原则计算出变价元素的含量，得到了较为理想的测试结果。

关键词：全元素 超轻元素 氧 变价元素 磁铁矿 EPMA

矿物中变价元素的含量，往往能够反映其形成的地质条件，具有标志性意义，一直是地质学家们比较关注的问题。但电子探针作为一种元素微区定量的测试仪器，在涉及到不同状态元素定量测试的时候一直是一个很大的问题。

一个典型的例子就是矿物中的元素Fe，在矿物定量测试方面一直以全铁（FeO）的形式输出测试结果，虽然也可以改为以Fe₂O₃或Fe₃O₄的形式输出，但实际样品往往都是这些不同价态的铁氧混合构成，而不是单一的结构。出现这样的问题实质都是因为元素O的不直接测试，而是通过配比的形式给出的传统矿物定量测试方法导致的。

虽然针对不同价态的Fe的氧化物含量测试，曾经有学者尝试使用L β /L α 的比例不同进行定量化研究，结果却总有些不尽人意，便利性和实用性也不够，导致实际生产中采用这种方法的人寥寥无几，更多的停留在研究层面^[1-3]。

对于矿物来说，以往最主要的问题是氧元素含量不能够很准确地通过电子探针定量（这是由超轻元素的特性决定的），不得不使用配氧的方式测试矿物。

岛津电子探针高达52.5°的特征X射线取出角，兼具灵敏度和分辨率的全聚焦晶体，以及超轻元素专用的大尺寸晶面间距分光晶体的配置，这些特长对于超轻元素的定量具有硬件上的优势。

本文使用岛津电子探针通过对变价元素Fe的含氧矿物中元素氧的定量测试，再根据电价平衡原则计算出变价元素的含量，得到了满意的测试结果。相信这种测试思路和方法将会有效地促进某些地质问题的解决或是更深层次的认识。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针EPMA-1720电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压： 15 kV
束 流： 20 nA
束斑直径： 5 μ m
测试时间： 定量 10 s



2 样品处理

地质透射偏光薄片试样，表面喷镀碳膜后进行测试。

3 结果与讨论

当元素化合时，其外层电子由于受到其他元素核外电子干扰影响，能量可能会有些许的变化，这会导致在核外电子跃迁产生特征 X 射线的能量与理论值有所偏离。在测试轻元素时尤甚，因为轻元素的核外电子层数较少，受干扰时表现的更为明显。为了了解所选择的主峰受其他化合元素可能带来的干扰以及标样选择对结果的影响，首先进行了待测试元素的峰形特征的确认和标样的相互验证。

3.1 标样选择—铁和氧的主峰K α 峰形确认

对于Fe元素，蓝、紫、黑、绿和红线分别为测试的纯物质Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄和FeS₂的标样以及待测试样的K α 线形；右图的绿、红、蓝和紫色线形分别为待测SiO₂、Fe₃O₄、Fe₂O₃的标样和待测试样的O K α 线形。

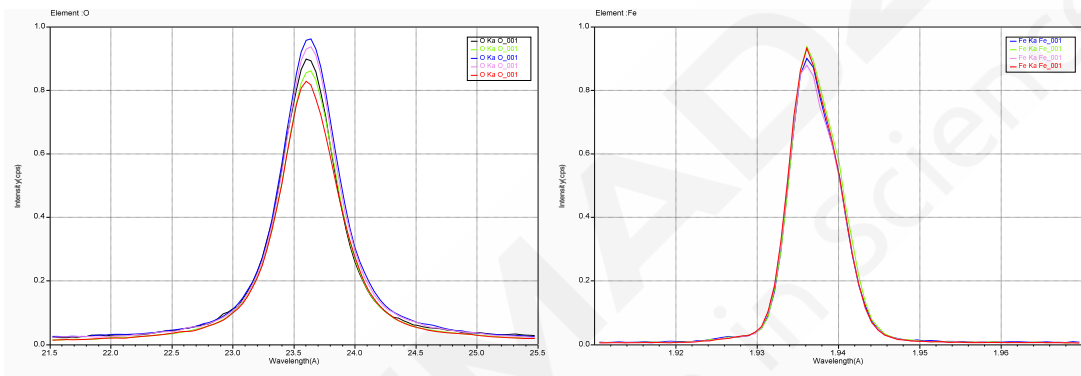


图1. Fe和O元素的K α 主峰特征

从测试得到的峰形可以看出，元素Fe在第四周期，产生特征X射线K α 的内层电子不会受到因与其他元素化合造成的峰形和峰位干扰，因此纯Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄甚至FeS₂的K α 峰形特征都和待测试样的峰位和峰形重合的很好。而对于超轻元素O，原子核外只有两个电子层，其特征K α 射线由最外层的L层向内层的K层跃迁产生。实测结果显示，不同于一般的阳离子，如超轻元素的Be、B等第二周期的元素受化合状态的影响导致的峰形或峰位偏移那么大，标样物质SiO₂、Fe₂O₃和Fe₃O₄的K α 均与未知试样的峰位峰形符合的很好。

3.2 标样的相互印证

定量测试一般使用ZAF修正，从早期的经验+物理理论模型发展到现在，很多电子探针学者和物理学家不断补充完善修正模型，提出不同的修正方法。ZAF修正中，对于轻元素影响最大的是A（吸收）的修正，质量吸收系数 μ/ρ 和X射线深度分布函数 $\phi(\rho z)$ 决定了整个修正模型的特点。传统ZAF修正中，许多元素对轻元素的K α 射线质量吸收系数数据都不可靠，不同研究人员得到的数据相差也很大。现在各种广泛使用的修正方式如Philibert-Tixier-Reed、Duncumb-Philibert-Reed、Love-Scott(II)等，都试图建立既适用于重元素又适合轻元素的统一修正模型，但在轻元素定量分析方面仍有一定的进步空间。所以，标样的一般选取原则是尽可能使用结构与待测试样相同成分相近的物质作为标准参考试样，其次考虑简单的化合物或纯物质。这种思路就是尽可能减少修正带来的影响。

使用下列方案相互验证选择标样可能对定量结果的影响：

- (1) 标样：铁-纯铁，氧-石英；验证样：磁铁矿，赤铁矿
- (2) 标样：铁-纯铁，氧-磁铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿

- (3) 标样：铁-纯铁，氧-赤铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿
 (4) 标样：铁-磁铁矿，氧-磁铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿
 (5) 标样：铁-赤铁矿，氧-赤铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿

表1. 不同标样的测试结果 (Wt%) 每个样品测试三次

Sample	方案 (1)			方案 (2)			方案 (3)		
	O	Fe	Total	O	Fe	Total	O	Fe	Total
赤铁矿	32.31	69.15	101.46	30.11	69.04	99.15	29.77	68.78	98.55
	32.54	68.79	101.33	29.93	69.25	99.18	29.78	69.15	98.93
	32.41	68.87	101.28	30.15	69.41	99.56	29.85	69.06	98.92
磁铁矿	30.18	72.19	102.37	27.67	71.33	99.00	27.62	72.15	99.76
	30.07	72.28	102.34	27.97	71.31	99.28	27.73	72.28	100.02
	30.23	71.95	102.19	27.87	71.36	99.23	27.63	72.33	99.96

续上表：

Sample	方案 (4)			方案 (5)			标称值		
	O	Fe	Total	O	Fe	Total	O	Fe	Total
赤铁矿	29.85	68.97	98.81	29.94	69.42	99.36			
	29.99	69.26	99.25	29.97	69.64	99.61	30.06	69.72	99.78
	30.00	69.01	99.01	30.08	69.63	99.71			
磁铁矿	27.82	72.31	100.13	27.84	72.23	100.07			
	27.81	72.54	100.36	27.84	72.45	100.29	27.66	72.15	99.81
	27.82	72.10	99.91	28.00	72.36	100.36			

从上面的测试结果可以看出，以石英作为氧的标样（即方案（1））由于和待测试样的基体差异较大，即使经过ZAF修正，相对于其他对比组方案，得到的氧含量也是偏高的。所列举的方案中，铁和氧元素选择赤铁矿或磁铁矿矿物得到的结果都相对比较理想。

3.3 待测试样的微区测试及计算

首先使用定性分析的方法对待测试样进行全谱分析，确认能够检出的所有元素，得到的定性分析谱图见图2。

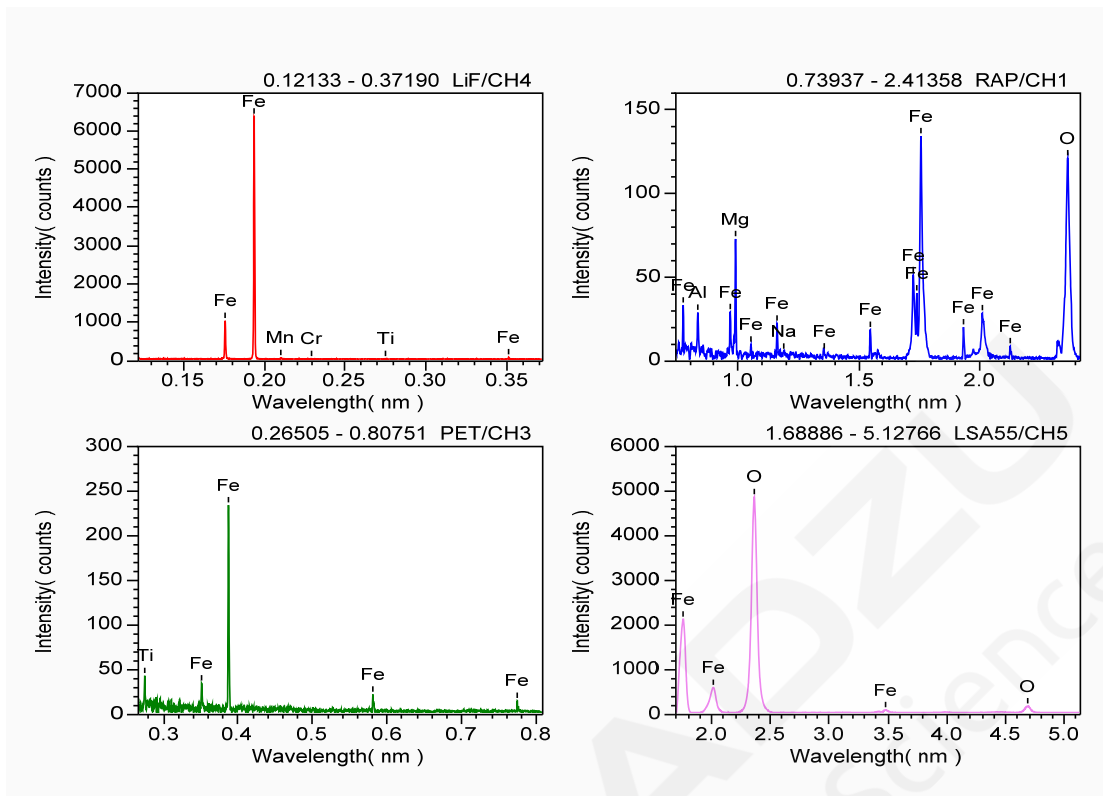


图2. 待测试样的全谱定性分析谱图

根据定性分析的结果选择所有的元素进行定量分析（全元素分析，包括氧元素）。微区元素定量测试结果的质量百分比和原子百分比分别见表2和表3。

表 2. 各元素含量的质量百分比 (Wt%)

Data	Na Ka	O Ka	Fe Ka	Mg Ka	Ti Ka	Al Ka	Cr Ka	Mn Ka	Total
1	0.011	27.754	70.246	0.521	0.09	0.156	0.121	0.279	99.178
2	0.019	28.075	70.642	0.519	0.079	0.165	0.111	0.235	99.844
3	0.004	27.939	70.42	0.521	0.083	0.128	0.099	0.23	99.423
4	0.013	28.216	70.072	0.49	0.053	0.125	0.092	0.26	99.322
5	0.008	27.82	70.478	0.511	0.067	0.108	0.128	0.251	99.371
6	0.022	27.958	70.357	0.398	0.052	0.129	0.073	0.184	99.172
7	0.031	27.889	70.257	0.481	0.082	0.149	0.109	0.229	99.227
8	0.003	27.877	70.413	0.468	0.1	0.156	0.138	0.27	99.425
9	0	27.916	70.468	0.482	0.072	0.1	0.09	0.199	99.327
Average	0.012	27.938	70.373	0.488	0.075	0.135	0.107	0.238	99.365
SD	0.01	0.137	0.165	0.039	0.016	0.023	0.02	0.031	0.192
RSD	81.615	0.492	0.234	8.045	21.308	16.85	19.151	13.254	0.193

表 3. 各元素含量的原子百分比 (At%)

Data	Na Ka	O Ka	Fe Ka	Mg Ka	Ti Ka	Al Ka	Cr Ka	Mn Ka	Total
1	0.016	57.26	41.519	0.708	0.062	0.191	0.077	0.168	100
2	0.027	57.421	41.39	0.698	0.054	0.2	0.07	0.14	100
3	0.005	57.417	41.459	0.705	0.057	0.156	0.062	0.137	100
4	0.019	57.798	41.12	0.66	0.036	0.152	0.058	0.155	100
5	0.011	57.301	41.586	0.693	0.046	0.131	0.081	0.151	100

6	0.031	57.573	41.506	0.539	0.036	0.157	0.046	0.111	100
7	0.044	57.42	41.439	0.652	0.056	0.182	0.069	0.137	100
8	0.005	57.353	41.501	0.633	0.068	0.191	0.087	0.162	100
9	0	57.452	41.547	0.653	0.049	0.122	0.057	0.119	100
Average	0.017	57.444	41.452	0.66	0.052	0.165	0.067	0.142	
SD	0.014	0.161	0.137	0.053	0.011	0.028	0.013	0.019	
RSD	81.661	0.28	0.331	7.996	21.372	16.795	19.215	13.271	

根据测试的结果，按照电价平衡法则以及扣除其他阳离子的氧离子占比后进行计算，得到 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的原子百分比分别为11.836%和29.616%，即 $\text{Fe}_{41.452}\text{O}_{56.260}$ ，从而可知 FeO 和 Fe_2O_3 的摩尔百分含量分别为42.731%和53.460%，相应的质量百分含量分别为25.804%和71.741%。其他元素含量如下表4。

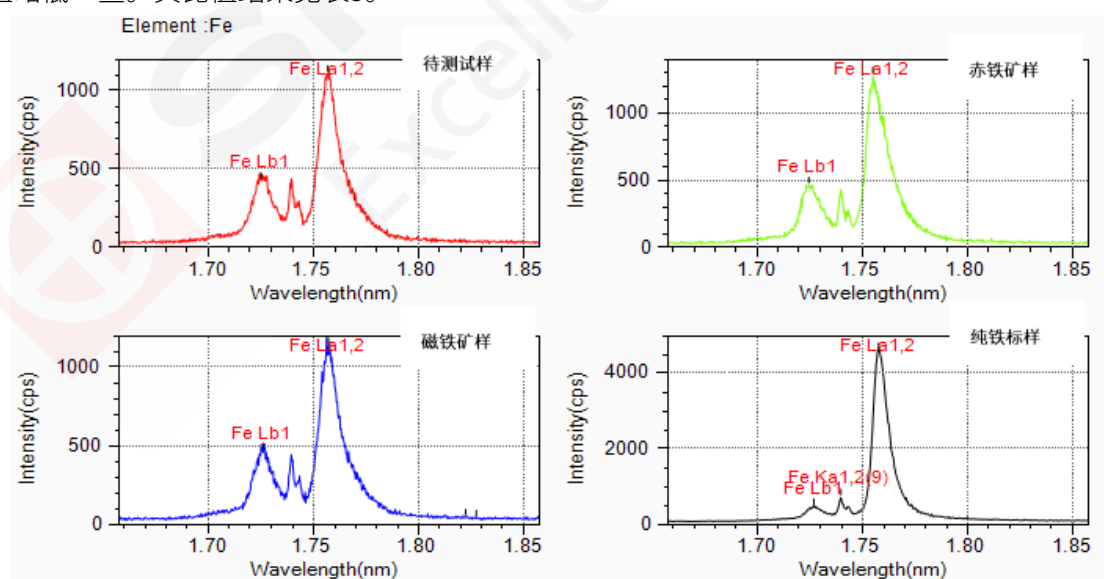
表 4. 各元素氧化物的定量计算结果（质量百分比 Mass%和摩尔百分比 Mol%）

Data	Na_2O	FeO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO	Total
Mass%	0.160	25.804	71.741	0.799	0.140	0.263	0.154	0.305	99.365
Mol%	0.307	42.731	53.460	2.383	0.188	0.298	0.121	0.513	100

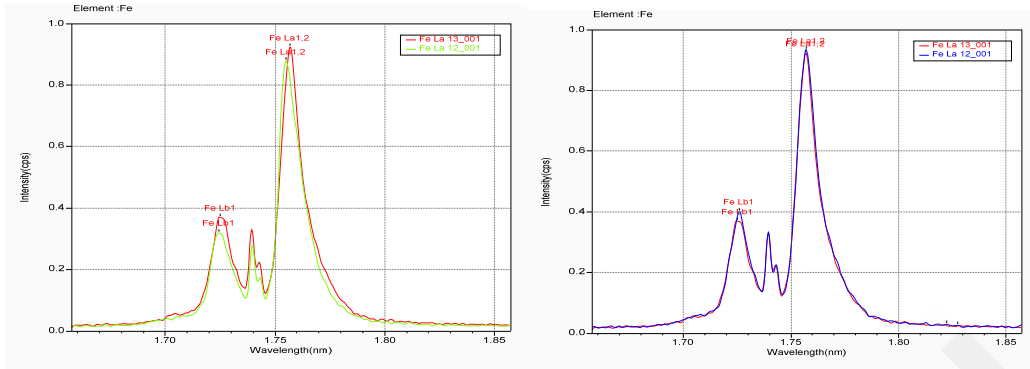
3.4 待测试样中元素Fe的状态验证

从上面的Fe K α 峰形特征可以知道，内层电子基本不受因与其他元素结合而造成主峰峰形特征变化。但对于Fe L系列峰形，研究已经表明^[4-5]，当Fe与O不同的结合状态时，L β 与L α 的比值会有明显的变化，并且这种变化在电子探针可以测试的范围内。在相同的测试条件下比较状态已知的标样与待测试样的L线系峰形特征，就可以定性的判断待测试样的元素结合状态。也有人尝试使用这种比值的不同，建立起不用浓度的Fe、FeO、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 所对应的比值与含量的关系曲线，但实际使用中往往有很多限制。

下面使用纯铁、赤铁矿和磁铁矿标样检测它们的L系峰形特征，并和待测试样进行比较，定性判断上面计算变价Fe的氧化物含量正确性。测试结果见图3，其中图3中红色、绿色、蓝色和黑色线分别是待测试样、赤铁矿、磁铁矿和纯铁的测试结果。峰形叠加显示表明，待测试样和 Fe_3O_4 的峰位重合的很好，只是L β /L α 比值略低一些。其比值结果见表5。



a. Fe、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和待测试样的Fe L β 和L α



b.待测试样和Fe₂O₃的峰形重叠比较

b.待测试样和Fe₃O₄的峰形重叠比较

图3. 不同试样中元素Fe Lβ/Lα的峰形特征

表5. 不同状态下的Fe Lβ与Lα的比值

不同试样	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	待测样
Lβ/Lα经验值	0.083	0.476	0.406	0.367	-
Lβ/Lα实测值	0.08	-	0.41	0.35	0.39

Fe₃O₄等于FeO·Fe₂O₃，从经验值上看（表5），FeO中Lβ/Lα比值较大，Fe₂O₃比值较小，Fe₃O₄的比值在这两者之间，实际的待测样品比经验值还略低一些。说明此待测试样中Fe₂O₃比FeO的摩尔含量略高一些。上面我们已计算出Fe和O的原子比，即Fe_{41.452}O_{56.260}，以Fe=3计，则为Fe₃O_{4.072}，也与这个判断比较吻合。

4 结论

在地壳中含量最多的元素是氧，占总量的 48.6%；其次是硅，占 26.3%；其他依次是铝、铁等，所以矿物中硅酸盐和硅铝酸盐占绝大多数。以往使用电子探针对这些矿物的定量，都是不测试氧，通过配氧的形式给出的。这种处理方式是基于以前测试仪器对于超轻元素测试的灵敏度和精度不够所不得已采取的折中方法。

岛津的当前电子探针仪器 EPMA-1720 系列以及场发射 EPMA-8050G 配置高达 52.5°的检出角、兼具灵敏度和分辨率的全聚焦晶体以及轻元素和超轻元素检测专用的大晶面间距 LSA 系列晶体，使得超轻元素的检测具有很高的灵敏度。

测试结果表明即使是对于以往大家都忽略不测试的氧也能获得较理想的测试结果。地壳中含量第四位的铁元素，也多以可能的变价状态存在，在氧元素能够准确测试的情况下，很容易计算出对应的变价元素的含量值。这种测试思路和方法的推广，将会给地质学者带来更有价值的参考数据。

参考文献

- [1]魏宝和, 何锦发.绿泥石中价态铁的电子探针定量分析方法.《电子显微学报》, 1990 (3) :211-211
- [2]魏宝和, 何锦发.利用标准曲线法测定绿泥石中不同价态铁的电子探针定量分析方法.《材料工程》, 1992 (3) :41-43
- [3]刘惠芳,雷新荣.电子探针定量分析 FeO 与 Fe₂O₃ 的新方法:峰形拟合直接测定法[J].地质科技情报,2011,30(3):137-142
- [4] 严春莲, 鞠新华, 任群,等. 电子探针分析钢表面氧化铁皮的状态[J]. 冶金分析, 2013, 33(7):51-57.
- [5] 吴园园, 张珂, 洪慧敏, et al. 硅钢高温氧化铁皮的显微结构表征[J]. 冶金分析, 2014, 34(10).

岛津 XRD 定量分析铁矿石中针铁矿含量

摘要：铁矿石中针铁矿的含量直接影响到其基于《国际海运固体散装货物规则》的类别判定。本文利用岛津XRD-7000型衍射仪测试了某铁矿石样品，对照ICDD-PDF卡片库进行了物相鉴定，并利用Rietveld精修对样品中各物相进行了定量，结果显示该铁矿石中针铁矿含量为63.97%，测试结果对于铁矿石基于散固规则进行类别判定具有重要的指导意义。

关键词：铁矿石 海运 散固规则 针铁矿定量 XRD 岛津

铁矿石是含有铁元素且能够经济利用的矿物集合体，是钢铁工业最基本、需求量最大的原料。目前，自然界中已发现的含铁矿物约有300多种，按照化学组成分类，常见的铁矿石主要有磁铁矿、赤铁矿、针铁矿、菱铁矿等。从全球分布来看，铁矿资源主要集中在澳大利亚、巴西、俄罗斯、乌克兰、哈萨克斯坦、南非等国。中国作为世界上最大的铁矿石需求国，据统计，中国铁矿石对外依存度常年保持在80%以上，被形象的称为“全球吸铁石”。

进口铁矿石的运输基本依赖于海运，基于船运固体散货可能潜在的货物分布不均引起的船舶结构破坏、航行期间船舶失去或减小稳性以及货物化学反应等有关危险，国际海事组织制定的《国际海运固体散装货物规则》（简称BC规则），对除散装谷物以外的固体散装货物的适运、船舶适装、装卸与运输操作等进行了明确规范。该规则将固体散装货物分为三大类，其中A类为易流态化物质，包括那些运输时的水分含量超过适运水分极限而可能流态化的货物；B类指具有化学危险性的物质，包括已在《国际海运危险货物规则》中列明并分类的物质，及未列明和分类的仅在散装运输时具有危险性的物质；C类为普通物质，包括既不易流态化也不具有化学危险的货物。

为保证铁矿石的运输安全，2013年6月21日，在《国际海运固体散装货物规则》第02-13修正案中，国际海事组织危险货物、固体货物和集装箱分委会在其第18次会议上制订了新的铁矿石明细表，并决定将其纳入散固规则的第03-15修正案中，并敦促缔约国在2015年提前实施。该修正案规定，小于1mm的颗粒占比小于10%或者小于10mm的颗粒占比小于50%，且针铁矿含量在35%以上的铁矿石，可归为C组，而不满足上述条件的铁矿石归为A组。因此，对进口铁矿石中针铁矿含量进行测定，对于其基于BC规则进行类别判定并依据相应的明细表进行规范运输具有重要的意义。

本文利用岛津XRD-7000型衍射仪测试了某铁矿石样品，对照ICDD-PDF卡片库进行了物相鉴定，并利用Rietveld精修对样品中包括针铁矿在内的各物相含量进行了定量，结果可供港口及海运等相关单位用于对铁矿石基于BC规则的类别判定。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津X射线衍射仪XRD-7000

1.2 分析条件

表 2. XRD 测试参数

仪 器	: XRD-7000	激 发 源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm
单 色 化	: 石墨单色器	扫 描 模 式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管 压 / 管 流	: 40 kV / 40 mA	发 散 狭 缝	: 1°
角 度 范 围	: 10-70°	防 散 射 狭 缝	: 1°
步 长 / 时 间	: 0.02° / 4 s	接 收 狭 缝	: 0.3 mm

1.3 样品处理

研磨至无颗粒感，取适量置于铝样品池中，轻轻压平，上机测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱图及物相鉴定

铁矿石样品的衍射谱图及物相鉴定结果如图1所示。衍射谱图中峰形尖锐，说明样品结晶良好；物相鉴定结果显示，该样品中含有赤铁矿 (Fe_2O_3)、针铁矿 (FeOOH)、高岭土 ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) 及石英 (SiO_2) 等4种物相。

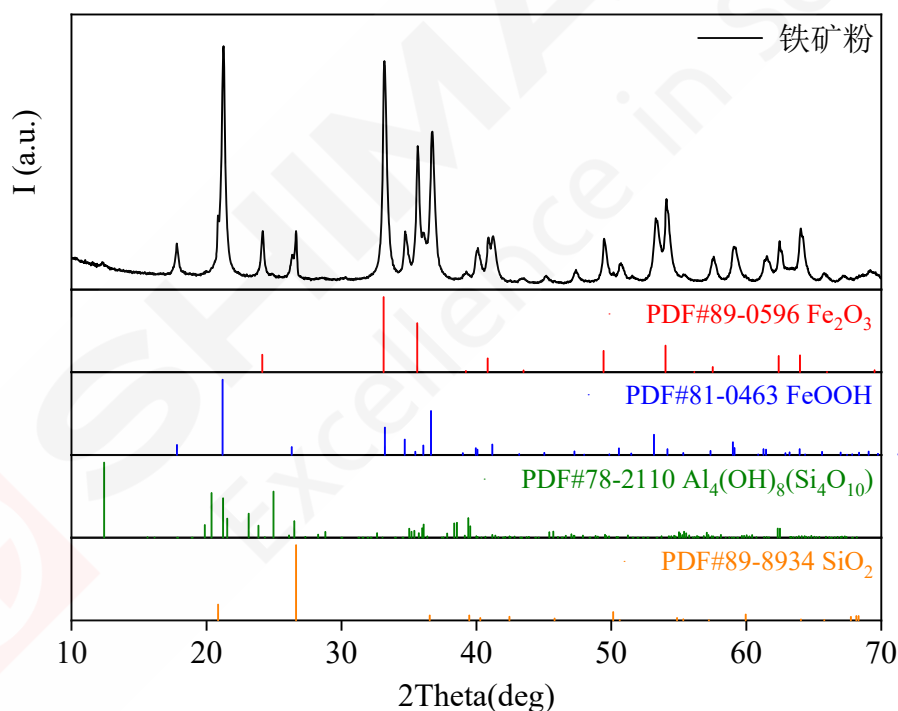


图1. 铁矿石样品衍射谱图及物相鉴定结果

2.2 Rietveld 精修结果

使用MAUD软件对铁矿石样品的衍射谱图进行Rietveld精修，依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图2给出了样品的全谱拟合结果。整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 为7.0%。

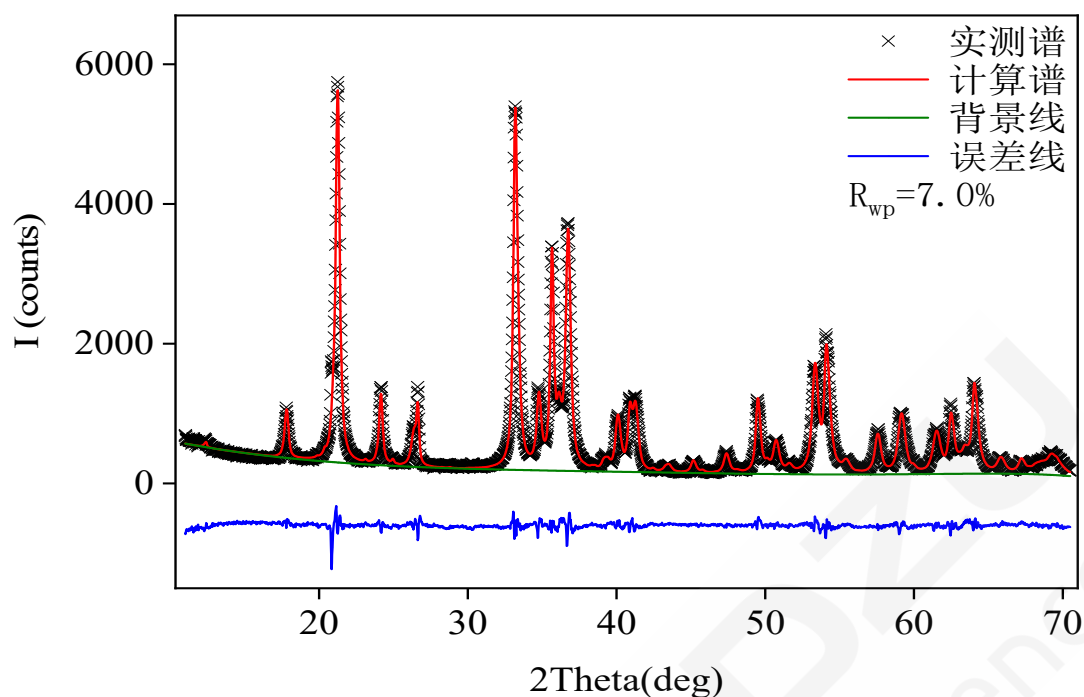


图2. 铁矿石样品Rietveld精修结果

精修完成后，从MAUD软件可以直接读出包括针铁矿在内的各物相含量，见表2。

表3 样品铁矿石的 Rietveld 精修物相定量结果 (Wt %)

物相	针铁矿	赤铁矿	高岭土	石英
铁矿石	63.97%	31.25%	1.74%	3.04%

2.3 讨论

常规的元素成分分析手段，譬如X射线荧光光谱仪 (XRF)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)，只能给出样品的元素组成信息，并不能给出元素的赋存状态。以本文铁矿石样品为例，Fe元素以针铁矿 (FeOOH) 和赤铁矿 (Fe_2O_3) 两种形式存在，XRF或ICP测试只能给出该样品中Fe元素的百分含量，但无法给出针铁矿及赤铁矿的含量。相比较其他检测手段，XRD直接给出了矿物相，而且Rietveld精修可以在无标样的情况下给出较准确的矿物相含量，这对于不同产地则矿物组成不同的天然铁矿石来说，有着特别重要的意义。

3 结论

本文利用岛津XRD-7000型衍射仪测试了某铁矿石样品，对照ICDD-PDF卡片库进行了物相鉴定，结果显示该铁矿石由针铁矿、赤铁矿、高岭土、石英等4种物相组成；通过Rietveld精修给出了包括针铁矿在内的各物相定量结果，结果显示，该铁矿石中针铁矿含量为63.97%，结果可供港口及海运等相关单位用于指导对铁矿石基于《国际海运固体散装货物规则》的类别判定并依据相应的明细表进行规范运输。

ICP-OES 测定铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴、含量

摘要: 参考国家标准《GB/T 6730.76-2017 铁矿石 钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定了铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴等 9 种元素含量。样品用盐酸、氢氟酸、硝酸和高氯酸混合酸加热溶解，以钇 (Y) 为内标进行测试。分析结果表明，该方法检出限为 0.07 mg/kg~62.0 mg/kg，铁矿石标准物质测定结果与标准值一致，该方法可适用于铁矿石中金属杂质元素含量的快速测定。

关键词: ICP-OES 铁矿石 元素 含量

铁矿石是钢铁工业的基础原料，种类繁多。铁矿石中常见元素有铁、硅、铝、硫、磷、钙、镁、锰、钛、铜、铅、锌、钾、钠、砷等。在铁矿石的综合评价与综合利用中，除了测定全铁及亚铁含量外，为了控制冶炼加工过程中的炉料成分，常需要测定铁矿石中的其他杂质元素含量。

铁矿石分析方法主要有重量法、滴定法、比色法、原子吸收法、等离子体发射光谱法、X射线荧光光谱法等。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 作为一种成熟的多元素分析方法，应用范围广，分析速度快，线性范围宽，能实现不同含量的多指标元素同时分析。

本文采用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸分解样品，电感耦合等离子体发射光谱仪内标法分析铁矿石中 9 种金属元素，方法简便快捷，可用于铁矿石中杂质元素日常检测。

1 实验部分

1.1 对照品

多元素混合标准溶液，浓度 1000 mg/L；钒 (V)、钇 (Y) 标准溶液，浓度 1000 mg/L。

1.2 实验检材

铁矿石成分分析标准物质 (YSBC 28785-2015)。

1.3 仪器

岛津 ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.4 试剂

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸，优级纯。

2 方法和结果

2.1 对照品溶液配制

用 2% 硝酸将标准溶液稀释为一定浓度梯度的混合标准序列。

2.2 样品的处理方法

准确称取 0.500 g 铁矿石样品于聚四氟烧杯中，用水润湿，加入 10 mL HCl、1 mL HNO₃、4 mL HF、3 mL HClO₄，盖上盖子，放置于电热板上加热至完全溶解，打开盖子蒸发近干。加入 10 mL 20% HNO₃ 溶解，冷却后转移、定容至 100 mL，同时做空白试验。

2.3 分析条件

表1. ICP-OES分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	14.0 L/min
辅助气流速	1.20 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	标准炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	高频频率	27.12 MHz

2.4 结果与讨论

2.4.1 标准曲线和质谱峰轮廓图

以 2% HNO₃ 配制多元素混合标准序列，浓度见表 4，钪内标浓度为 2.5 mg/L。部分元素标准曲线线性见图 2。

表4. 元素标准序列浓度

元素	标准序列 (mg/L)							
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
Co	0	0.1	0.2	0.5	2	-	-	-
Cr	0	0.1	0.2	0.5	2	-	-	-
Cu	0	0.1	0.2	0.5	2	5	-	-
K	0	0.1	0.2	0.5	2	5	10	20
Na	0	0.1	0.2	0.5	2	5	10	-
Ni	0	0.1	0.2	0.5	2	-	-	-
Pb	0	0.1	0.2	0.5	2	-	-	-
V	0	0.2	0.4	1	2	-	-	-
Zn	0	0.1	0.2	0.5	2	5	-	-

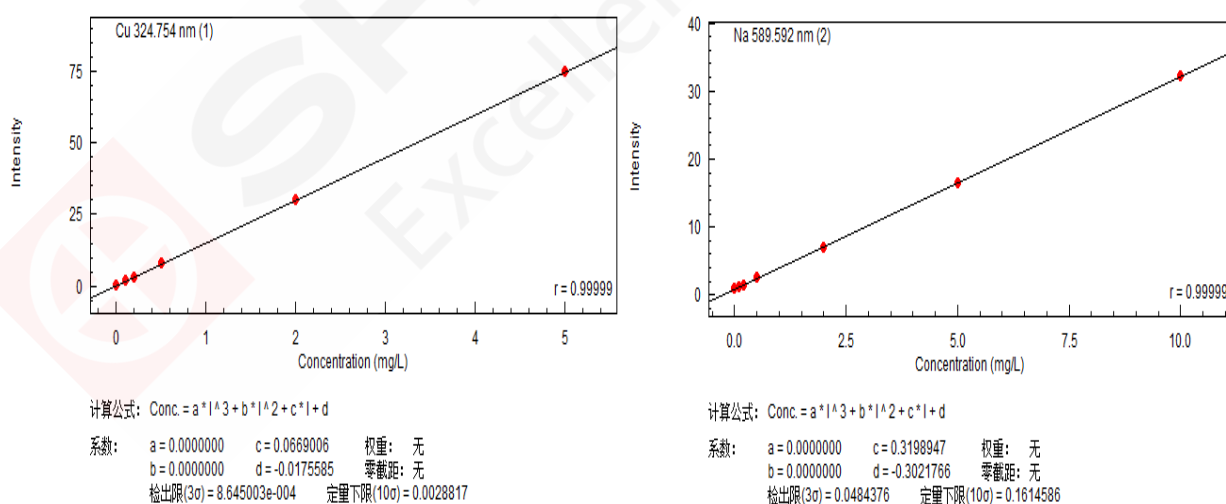


图2. 铜Cu和钠Na标准曲线线性图

2.4.2 检出限

以方法空白溶液连续测定 7 次，计算方法检出限，以称样量 0.5 g 定容到 100 mL 计算，得到该方法的检出限 (MDL)，各元素检出限为 0.07 mg/kg~62.0 mg/kg，详细结果见

表 5。

表5. 元素方法检出限

元素	波长 (nm)	观测方向	MDL(mg/kg)
Co	228.616	轴向	0.19
Cr	267.716	轴向	1.41
Cu	324.754	轴向	0.25
K	766.490	径向	62.0
Na	589.592	径向	8.52
Ni	231.604	轴向	1.49
Pb	220.353	轴向	1.50
V	311.071	轴向	0.07
Zn	202.548	轴向	0.16

2.4.3 方法精密度

对前处理后的铁矿石样品连续 6 次测定，计算精密度，以相对标准偏差（RSD）表示，各元素 RSD 为 0.22%~1.13%，详细结果见表 6。

表 6. 方法精密度测试结果

元素	波长 (nm)	重复测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	RSD (%)
		S1	S2	S3	S4	S5	S6		
Co	228.616	0.19	0.19	0.19	0.20	0.19	0.20	0.19	1.13
Cr	267.716	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18	0.59
Cu	324.754	1.72	1.71	1.71	1.71	1.71	1.70	1.71	0.31
K	766.490	12.3	12.2	12.0	12.3	12.1	12.3	12.2	0.93
Na	589.592	2.82	2.86	2.88	2.86	2.88	2.88	2.86	0.73
Ni	341.476	0.099	0.099	0.099	0.103	0.096	0.105	0.10	3.18
Pb	220.353	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.16
V	311.071	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.63
Zn	202.548	1.33	1.32	1.32	1.33	1.31	1.33	1.32	0.57

2.4.4 方法准确性

取三份铁矿石标准物质，按照前处理程序处理后 ICP-OES 内标法（Y 371.030 nm）测定，测定结果见表 7，相对标准偏差（RSD）为 1.0%~4.9%，测定结果与标准值一致。

表 7. 铁矿石测定结果

元素	波长 (nm)	观测方向	测定值 (mg/L)	RSD (%)	样品结果 (%)	平均值 (%)	RSD (%)	标准值与不确定度 (%)
Co	228.616	轴向	0.19	0.48	0.0038	0.0040	3.5	0.0041±0.0002
			0.20	1.39	0.0040			
			0.21	0.77	0.0041			
Cr	267.716	轴向	0.18	0.22	0.0037	0.0039	4.9	0.0036±0.0003
			0.19	0.93	0.0038			

元素	波长 (nm)	观测 方向	测定值 (mg/L)	RSD (%)	样品结果 (%)	平均值 (%)	RSD (%)	标准值与不确定度 (%)
Cu	324.754	轴向	0.20	0.93	0.0041	0.036	1.0	0.037±0.001
			1.75	0.10	0.035			
			1.81	0.23	0.036			
			1.86	0.07	0.037			
			12.2	0.58	0.244			
K	766.49	径向	12.7	0.61	0.254	0.254	3.9	0.252±0.004
			13.2	0.63	0.264			
			3.07	0.29	0.056			
Na	589.592	径向	3.17	0.21	0.058	0.058	3.4	0.056±0.002
			3.28	0.70	0.060			
			0.10	2.10	0.0020			
Ni	341.476	轴向	0.10	1.62	0.0020	0.0020	3.2	/
			0.11	5.37	0.0021			
			0.99	0.84	0.0197			
Pb	220.353	轴向	1.02	1.50	0.0204	0.020	3.7	0.020±0.001
			1.06	0.44	0.0212			
			0.36	0.34	0.0072			
V	311.071	轴向	0.37	0.81	0.0074	0.0074	1.8	0.0073±0.0003
			0.37	0.59	0.0075			
			1.33	0.42	0.0266			
Zn	202.548	轴向	1.38	1.11	0.0276	0.028	3.6	0.028±0.001
			1.43	0.74	0.0286			

3 结论

参考国家标准《GB/T 6730.76-2017 铁矿石 钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪内标法测定了铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴元素含量。该方法灵敏度高，方法检出限 0.07 mg/kg~62.0 mg/kg，内标法不需要基体匹配，适用于铁矿石中元素分析测定。

X 射线荧光光谱法快速测定铬铁矿主成分

摘要: 铬铁矿样品和合适的熔剂按一定比例混匀,加入脱模剂置于铂黄坩埚中,经高温熔融制成玻璃熔片,使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 荧光仪建立了快速测试铬铁矿样品中 Cr_2O_3 、Fe、 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO、MgO、P、S 等元素的分析方法。实验结果表明,玻璃熔片法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应。该方法元素曲线线性良好,相关系数都在 0.999 以上,同时评价了方法准确度和精度。

关键词: 铬铁矿 玻璃熔片法 MXF-N3 Plus 多道同时型

铬铁矿是一种矿物,主要成分为铁、镁和铬的氧化物: $(\text{Fe,Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$,有时也含有铝、钙等元素。自然界中发现的含铬矿物约有 50 种,分属氧化物、铬酸盐和硅酸盐。铬铁矿按用途可分为三大类:高铬铬铁矿(冶金用)、高铁铬铁矿(化工用)、高铝铬铁矿(耐火材料用);除主量 Cr_2O_3 外,还有 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO、MgO 等元素。

铬铁矿是发展冶金、国防、化工等工业不可或缺的矿产资源,在冶金工业、玻璃、陶瓷、耐火材料等行业中得到了广泛应用。

铬铁矿比较难熔,使用传统的化学分析方法测定铬铁矿元素成分,前处理化学试剂污染环境,步骤繁琐,分析周期长,逐渐被仪器分析所替代。

本文使用铬铁矿与熔剂按一定比例混匀,高温熔融制成玻璃熔片,使用固定道型 MXF-N3 Plus 荧光仪,建立了玻璃熔片法定量工作曲线,方法准确度高、重复性好,方法操作简单便捷。



图1. 铬铁矿



图2. MXF-N3 Plus 仪器

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪: MXF-N3 Plus(图 2)

无水四硼酸锂: 优级纯

脱模剂: 50% NH_4I 水溶液(分析纯碘化铵)

自动熔样炉: TNRY-01C 型

碳酸锂: 优级纯

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度: 1050 °C

前静置时间: 180 秒

炉体摆动时间: 720 秒

后静置时间: 10 秒

1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ/°	测量时间 /s
Cr ₂ O ₃	K _α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-190	69.354	40
Fe	K _α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-165	57.506	40
SiO ₂	K _α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-150	108.930	40
Al ₂ O ₃	K _α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-145	144.500	40
CaO	K _α	40	70	LiF	Ne Multitron	25-130	113.110	40
MgO	K _α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-110	45.170	40
P	K _α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	25-105	141.036	40
S	K _α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	20-145	144.540	40

2 样品前处理及制备

铬铁矿样品经过 105 °C 烘干、研磨处理（粒径 150 目以上）达到分析要求，定量称取适量熔剂、适量铬铁矿样品混合均匀，转移至铂黄坩埚中，加入 50% 碘化铵脱模剂若干滴，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后置于干燥器中备用，待分析测试。

3 结果与讨论

3.1 标准样品

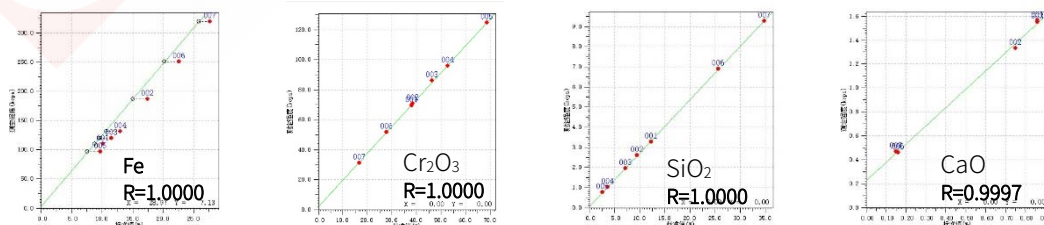
本方法以铬铁矿标样为主、辅以相关标准物质，配置元素合适的梯度标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

表 2. 标样各元素覆盖范围表

含量范围	Fe	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
标样下限	9.71	20.55	2.67	3.17	0.15	5.19	0.002	0.004
标样上限	27.67	68.82	34.75	13.58	0.86	21.57	0.016	0.018

3.2 工作曲线

按照优选分析条件高温熔融玻璃熔片法，建立铬铁矿标准工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.999~1.000 之间。元素工作曲线如图 3：



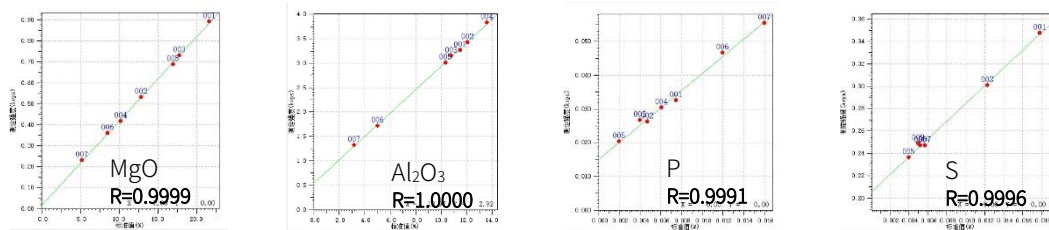


图 3. 部分元素工作曲线

3.3 精度实验

选铬铁矿样品，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3. 铬铁矿样品方法精度试验结果 (%)

序号	Fe	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
N=1	17.37	38.54	9.39	12.18	0.70	12.77	0.0064	0.0049
N=2	17.36	38.53	9.35	12.15	0.70	12.76	0.0063	0.0049
N=3	17.37	38.55	9.36	12.15	0.69	12.76	0.0064	0.0049
N=4	17.37	38.53	9.35	12.17	0.69	12.76	0.0063	0.0050
N=5	17.33	38.49	9.39	12.16	0.70	12.76	0.0064	0.0048
N=6	17.33	38.50	9.39	12.15	0.70	12.77	0.0063	0.0049
N=7	17.36	38.49	9.38	12.16	0.70	12.77	0.0065	0.0049
N=8	17.36	38.48	9.37	12.15	0.69	12.76	0.0063	0.0048
N=9	17.33	38.51	9.36	12.16	0.70	12.75	0.0062	0.0048
N=10	17.37	38.48	9.37	12.15	0.69	12.76	0.0062	0.0048
Ave	17.37	38.55	9.35	12.16	0.70	12.77	0.0064	0.0049
STD	0.0171	0.0245	0.0163	0.0107	0.0028	0.0055	0.0001	0.0001
RSD	0.10	0.06	0.17	0.08	0.41	0.04	1.34	1.21

3.4 准确度实验

利用建立的工作曲线，测试不同铬铁矿样品，得到分析结果，和湿法化学分析结果对比见下表 4。参照国标 GB/T 24231-2009《铬矿石 镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁和镍含量测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》中规定元素分析误差要求的范围，测试元素的分析误差优于国标要求 ($\leq 0.27\%$)。

表 4. 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
铬铁矿 1#	XRF 值	20.95	44.27	1.14	15.51	0.100	9.50	0.0039	0.0057
	化学值	21.00	44.35	1.12	15.46	0.088	9.47	0.0042	0.0051
	差值	-0.05	-0.08	0.02	0.05	0.01	0.03	-0.0003	0.0006
	允许差	0.15	0.27	0.13	0.12	0.04	0.14	/	/
铬铁矿 2#	XRF 值	17.48	38.61	9.51	12.17	0.72	12.81	0.0046	0.0058
	化学值	17.44	38.50	9.55	12.06	0.75	12.82	0.0047	0.0050
	差值	0.04	0.11	-0.04	0.11	-0.03	-0.01	-0.0001	0.0008
	允许差	0.15	0.27	0.13	0.12	0.04	0.14	/	/

注：“/”表示国标中未要求

4 结论

铬铁矿样品经高温熔融制成玻璃熔片，建立了使用岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪快速测试铬铁矿中主次成分的分析方法。玻璃熔片法可以消除矿物效应、颗粒度效应、组织效应对分析结果的影响，从而提高了分析铬铁矿样品的检测精度和准确度。该方法工作曲线线性良好，方法精密度高，操作方便快捷。

参考标准

- 1、GB/T 24231-2009 《铬矿石 镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁和镍含量测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》
- 2、GB/T 24243-2009 铬矿石 采取份样方法标准
- 3、ISO6154 铬矿石 样品制备方法标准



SHIMADZU
Excellence in Science

岛津 EDX 在地矿浮选过程中锌含量的分析

摘要：作为铜矿优先浮选、硫精矿浮选过程中有危害性的硫化锌含量一般会限制在一定的范围以内。随着EDX荧光仪器的分辨率和灵敏度的大幅提高，以及快速无损分析和操作简单的优势，加之EDX荧光分析对样品要求不高（甚至可以直接测试矿浆），EDX荧光光谱仪越来越多地用于地矿浮选工艺中的元素分析。使用岛津EDX-LE Plus 荧光光谱仪可以直接对矿浆样品进行快速无损分析，无需烘干或压片，可以随时取样分析，操作简单而又快捷。

关键词：岛津 EDX-LE Plus 荧光光谱仪 铜浮选、硫精矿浮选过程中锌（Zn）元素含量分析

在铜矿优先浮选、硫精矿浮选工艺中，主要从矿粉中提炼铜/硫化亚铁，在浮选过程中定期分析矿浆中Cu元素的含量，再根据矿浆中Cu元素的含量多少加入相应剂量的浮选剂跟Cu反应，最后当矿浆中Cu元素的含量少于某一特定量时就完成浮选处理。经过铜优先浮选过后，再进行硫精矿的浮选。在整个浮选过程中，除了对主要元素铜/硫化亚铁进行分析外，还对矿浆中的锌元素定期进行分析及管控。类似工艺常用监测手段是每隔1个小时取样1次，每次取样需烘干1小时后冷却到常温，再使用压片法进行分析，分析时间很长。

现在使用岛津EDX-LE Plus荧光光谱仪直接对矿浆样品进行快速（60s/次）无损分析，无需烘干或压片，可以随时取样分析，操作简单而又快捷。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EDX-LE Plus



1.2 分析条件

X-射线管：靶 Rh

测试氛围：大气

滤光片：2#

准直器：10 mm

电压：50kV

测试时间：60 s

电流：自动

停滞时间：30%

1.3 参考样品及工作曲线

1.3.1 样品前处理

先将矿浆样取出，在 $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘干1 h 后冷却到室温，在30 MPa 压力下压片制成压片样。利用已经经过考核验证的MXF-2400对这些压片样进行分析定值。



图1. 压片样

1.3.2 依据MXF-2400的分析定值作为矿浆样Zn含量参考值绘制EDX的Zn工作曲线

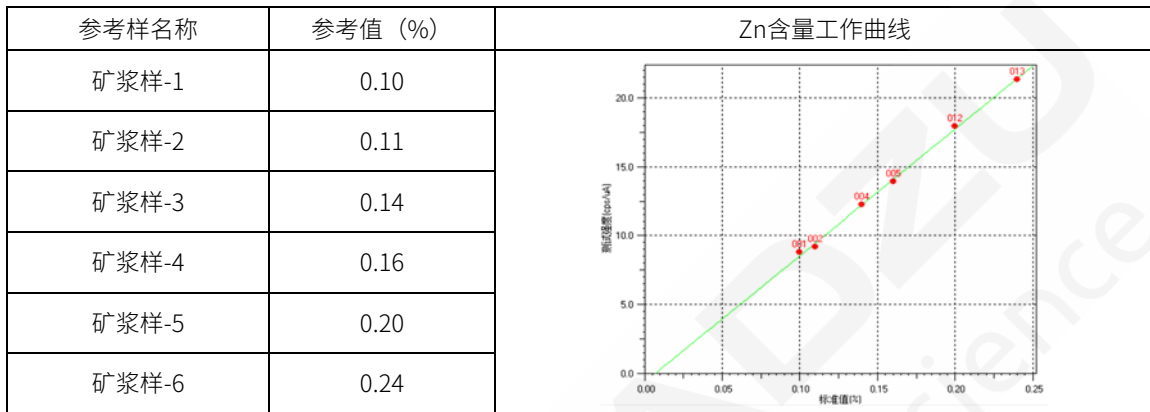


图2. 标样及其工作曲线

1.3.3 Zn元素谱图

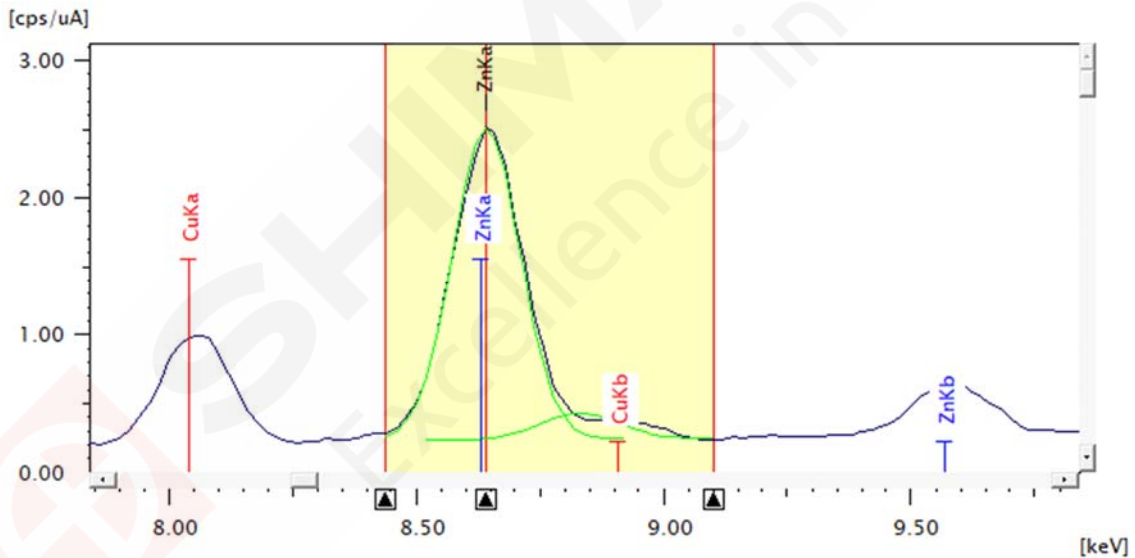


图3. Zn元素谱图

说明：ZnKa采用扣除邻近峰CuKb的方式

1.4 实际矿浆样品Zn分析

将矿浆样品取出静置5min后将表面的水倒干净，用玻璃棒将矿浆搅拌均匀，取出搅拌均匀后的矿浆放入样杯中，置样品室中使用上述Zn含量工作条件直接进行分析。



图4. 矿浆样图片

表1. 分析结果比较表 (单位: %)

No	样品名称	EDX 分析值	MXF 分析值	误差值
1	矿浆-Zn-1	0.095	0.090	-0.005
2	矿浆-Zn-2	0.109	0.116	0.007
3	矿浆-Zn-3	0.156	0.168	0.012
4	矿浆-Zn-4	0.087	0.083	-0.004
5	矿浆-Zn-5	0.139	0.149	0.01
6	矿浆-Zn-6	0.089	0.095	0.006
7	矿浆-Zn-7	0.051	0.060	0.009
8	矿浆-Zn-8	0.137	0.140	0.003
9	矿浆-Zn-9	0.119	0.110	-0.009
10	矿浆-Zn-10	0.136	0.128	-0.008
11	矿浆-Zn-11	0.102	0.098	-0.004

说明:

- 1) EDX 分析值为 EDX-LE Plus 直接分析矿浆中 Zn 含量 (时间为 60s/次);
- 2) MXF 分析值为 MXF-2400 测试烘干后压片样中 Zn 含量;
- 3) 误差值 = MXF 分析值—EDX 分析值, 从分析对照结果看, MXF 分析值与 EDX 分析值接近;
- 4) 浮选要求矿浆中 Zn < 0.2 %, 当 Zn > 0.15 % 时就开始加入适量的试剂将硫化锌进行沉降。

1.5 矿浆样品连续10次分析的重复性

表2. 矿浆中Zn 含量重复性分析 (单位: %)

元素	Zn
10 次平均值	0.140
C.V.	0.576

说明: 从连续十次分析矿浆中的Zn 的相对变异系数(C.V.)来看, 重复性很好。

2 结论

岛津EDX- LE Plus 荧光光谱仪可对地矿浮选过程中锌元素含量进行矿浆取样直接分析, 无需烘干压片处理, 大大缩短了分析时间, 而且操作简单, 方便快捷, 是地矿浮选过程中限制硫化锌含量的一种行之有效的分析方法。

ICP-OES 测定锌精矿中的多种金属元素

摘要: 采用高压消解罐法前处理锌精矿样品, ICP-OES 法测定了锌精矿 GBW07168 标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, 可同时测定锌精矿中的多种金属元素, 该方法检出限低, 精密度高, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: 地质 锌精矿 金属元素 元素间校正

锌精矿是生产金属锌、锌化合物等的主要原料。金属锌主要是生产铜合金、铅合金、镁合金、铅锌合金及锌化合物用于钢铁、冶金、机械、电气、化工、轻工、军事和医药等领域。近年来, 入厂原料锌精矿的来源多样化, 如何准确、快速地测定锌精矿中杂质元素的含量, 对锌产品各工序工艺参数的控制, 及整个生产工艺过程的质量指标和技术经济指标都起着至关重要的作用。本文使用ICP-OES法研究测定了锌精矿GBW07168标准物质中的多种金属元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO₃、HF 和 HCl 试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.1000 g 样品, 在 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中用少量水润湿, 加入 3 mL 盐酸和 2 mL 硝酸, 加盖置于电热板上, 于 110 °C 分解 2 h, 取下后加入 3 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸。加盖在电热板上, 断电余热保温。过夜。将电热板升温至 130 °C, 继续分解样品 2 h。揭盖升温至 150 °C 赶酸至冒高氯酸烟, 样品呈湿盐状时加入 5% 王水 1 mL, 继续赶酸。反复 3 次。待高氯酸烟冒尽, 取下, 在坩埚中加入浓盐酸 5.0 mL, 在电热板上复溶 15 min, 补充浓硝酸 1.5 mL, 用水稀释至 20 mL 体积左右。断电, 在电热板上冷却至室温, 定容到 25 mL 体积。分别稀释 5 倍和 100 倍后, 待测。

1.4 仪器参数

表1. ICP-OES分析条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

表 2. 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度 (mg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Al*	394.403	0	1.0	3.0	5.0	10.0	--
As	193.759	0	0.5	1.0	3.0	10.0	--
Ca*	317.933	0	--	5.0	10.0	20.0	40.0
Cd*	226.502	0	1.0	3.0	5.0	10.0	--
Cu*	324.754	0	1.0	3.0	5.0	10.0	--
Fe	238.204	0	1.0	3.0	5.0	10.0	--
Ga	294.364	0	0.1	1.0	3.0	5.0	--
Hg	184.950	0	0.5	1.0	3.0	10.0	--
Mg*	279.553	0	0.5	1.0	2.0	3.0	--
Mn*	257.610	0	0.1	1.0	3.0	5.0	--
Pb	220.353	0	--	5.0	10.0	20.0	30.0
Sb	217.581	0	--	1.0	3.0	5.0	--
Zn*	334.502	0	--	10.0	20.0	30.0	50.0

注：* 径向观测

使用 2%王水溶液配制 Al、As、Ca、Cd、Cu、Fe、Ga、Hg、Mg、Mn、Pb、Sb 和 Zn 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

2.2 部分元素的标准曲线

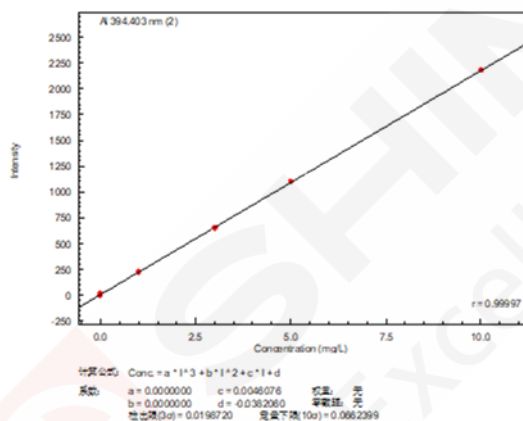


图 1. Al 标准曲线

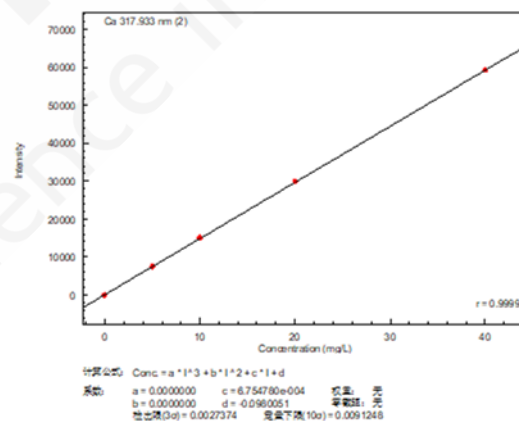


图 2. Ca 标准曲线

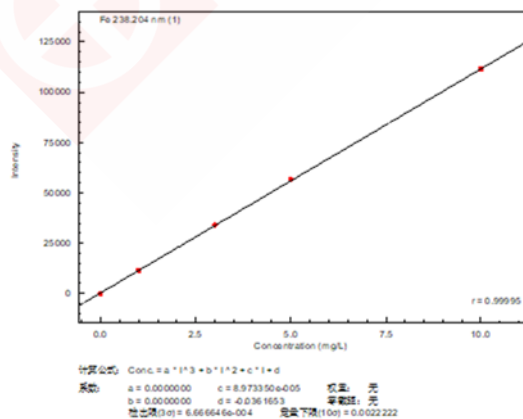


图 3. Fe 标准曲线

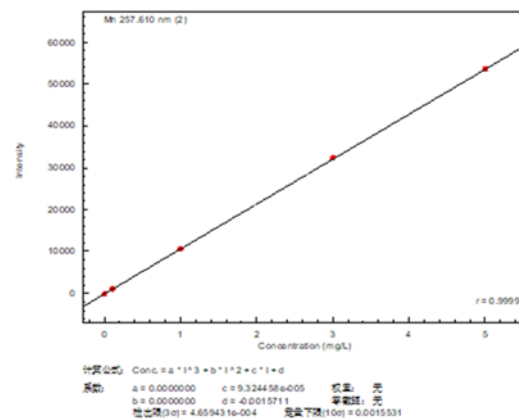


图 4. Mn 标准曲线

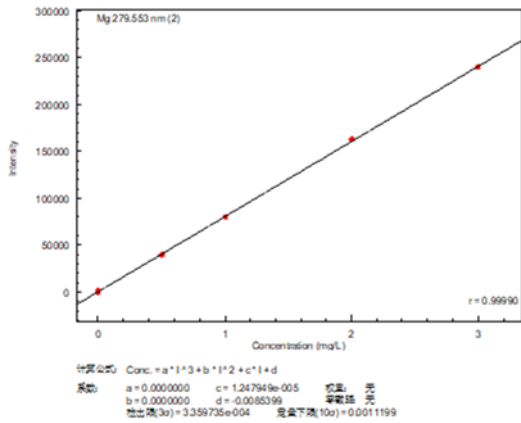


图 5. Mg 标准曲线

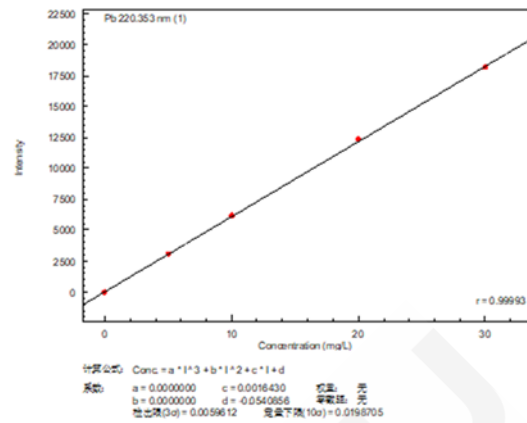


图 6. Pb 标准曲线

2.3 锌精矿样品分析结果及检出限

使用 ICP-OES 法直接测量锌精矿标准品中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

表3. 锌精矿GBW07168样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07168 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Al ₂ O ₃	0.004	0.57±0.08	0.56	%	0.13
As	0.01	0.064±0.006	0.061	%	0.28
CaO	0.003	(0.96)*	0.87	%	0.06
Cd	0.0008	0.129±0.05	0.130	%	0.14
Cu	0.002	0.138±0.008	0.140	%	0.21
Fe	0.0007	6.39±0.14	6.26	%	0.65
Ga	0.003	0.018±0.0031	0.0202	%	0.59
Hg	0.002	0.056±0.008	0.057	%	1.82
MgO	0.0003	0.085±0.014	0.074	%	0.45
Mn	0.0005	0.025±0.003	0.0267	%	0.23
Pb	0.006	1.44±0.03	1.43	%	0.56
Sb	0.007	0.0132±0.0013	0.0142	%	1.30
Zn	0.03	52.7±0.30	53.30	%	0.23

3 结论

采用硝酸-氢氟酸封闭高压消解罐法前处理锌精矿标准样品，ICP-OES 法测定了锌精矿 GBW07168 标准物质中的多种金属元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于地质样品锌精矿中多种金属元素的定量分析。

ICPE-9820 测定混合铅锌矿中多元素含量

摘要: 本文参考《SN/T 5266-2020 混合铅锌矿中铜、铁、砷、锌、镉、汞和银含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 建立了测定铅锌矿中铜、铁、砷、锌、镉、汞和银含量的方法。实验结果表明，该方法标准曲线线性良好 ($r > 0.9996$)，测定结果准确，加标回收率在 99~102.2% 之间，重复性良好 ($RSD < 1.34\%$, $n=3$)，适用于铅锌矿中多元素含量的测定。

关键词: ICPE-9820 元素分析 铅锌矿

铅锌矿是指富含金属元素铅和锌的矿产。铅锌被广泛应用于电气工业、机械工业、军事工业、冶金工业、化学工业、轻工业和医药业等领域。此外，铅金属在核工业、石油工业等部门也有较多的用途。

铅锌矿石作为铅锌冶炼的重要基础原料，无论是在地质勘探，矿石开发选择，还是后续的炉料成分的控制，常需要对铅锌矿石中各元素的含量进行分析。

电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 具有测定线性范围宽、精密度高、运行成本低等优点，是元素分析的有力工具。

本文使用岛津电感耦合等离子体发射光谱仪 ICPE-9820 对铅锌矿中的铜、铁、砷、锌、镉、汞和银进行测定，并进行方法学考察。

1 实验部分

1.1 仪器设备

岛津 ICPE-9820 电感耦合等离子体发射光谱仪

1.2 仪器条件

表8. ICP-OES分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	10.0 L/min
辅助气流速	0.60 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini炬管	雾化器类型	同轴雾化器
雾化室	旋流雾室	高频频率	27.12 MHz

2 样品前处理

使用研钵将小块铅锌矿石样品研磨成粉末，称重前置于烘箱 105°C~110°C 中干燥 2 h。准确称取 0.1 g (精确到 0.1 mg) 铅锌矿粉于消解罐中，加入 3 mL HCl, 1 mL HNO₃, 0.5 mL HF，待试剂与样品充分反应后盖紧消解罐，放入微波消解仪中，参照表 2 升温程序进行消解。待试样消解完全冷却至室温后取出，开罐，将试样转移至 50 mL 容量瓶中用水定容，摇匀，过滤后待测。

表9. 微波消解升温程序

步骤	升温时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	5	120	3
2	5	150	3
3	5	170	5
4	5	185	15

3 结果与讨论

3.1 标准曲线和检出限

使用 5%硝酸配制多元素混合标准溶液，标准溶液浓度见表 3，其中 As, Cu, Fe, Zn 配成一组标液，Ag, Cd, Hg 配成一组标准溶液，并向含 Hg 标液中加入最终浓度为 1 mg/L 的 Au 溶液以消除 Hg 元素的记忆效应。

表 3. 混合标准曲线各元素浓度

元素	浓度 (mg/L)					
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ag	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
As	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Cd	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
Cu	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Fe	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0
Hg	0	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
Zn	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0

部分元素标准曲线见图 1-图 4。

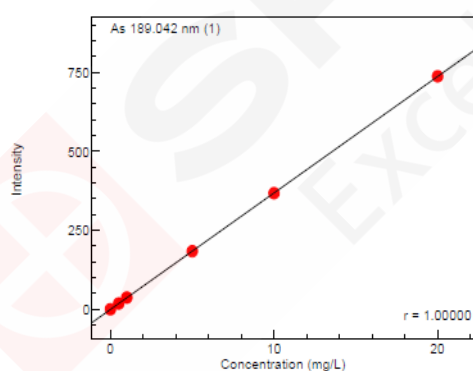


图1. 砷 (As) 标准曲线

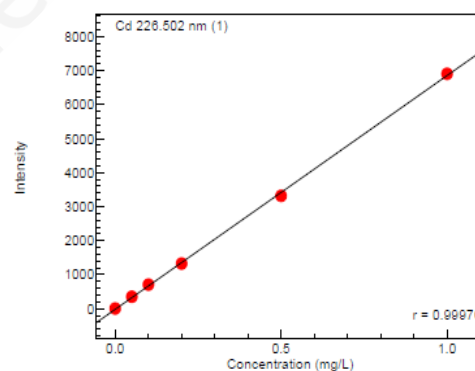


图2. 镉 (Cd) 标准曲线

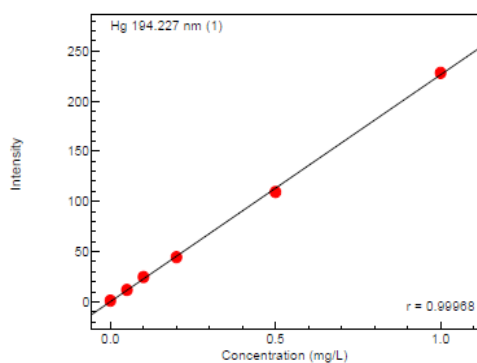


图3. 汞 (Hg) 标准曲线

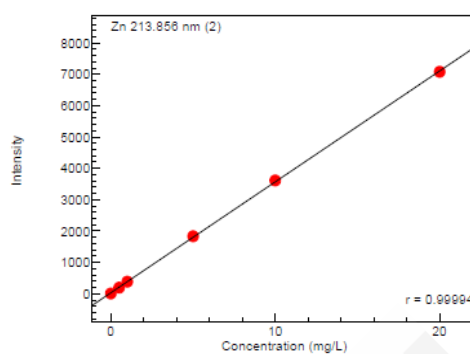


图4. 锌 (Zn) 标准曲线

使用样品空白溶液测定 7 次，分别以样品空白浓度的 3 倍和 10 倍标准偏差 (SD) 计算检出限和定量限。按照样品称样量 0.1 g，定容体积 50 mL，计算得到该方法的检出限和定量限，结果见表 4。

表 4. 方法检出限及定量限

元素	波长 (nm)	观测方向	方法检出限 (g/kg)	方法定量限 (g/kg)
Ag	238.068	轴向	0.0005	0.002
As	189.042	轴向	0.0145	0.047
Cd	226.502	轴向	0.0005	0.001
Cu	324.754	径向	0.4560	1.520
Fe	259.940	径向	0.0255	0.085
Hg	194.227	轴向	0.0030	0.009
Zn	213.856	径向	0.0155	0.051

3.2 样品结果

对消解后的铅锌矿粉进行测定，测定结果见表 5。

表 5. 铅锌矿中多元素测定结果

元素	稀释倍数	测定浓度 (mg/L)	测定结果 (g/kg)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	RSD (% (n=3))
Ag	未稀释	0.10	0.05	0.10	99.0	1.34
As	10	1.27	6.35	5.00	100.4	0.25
Cd	10	0.27	1.35	0.20	99.0	0.19
Cu*	10	3.35	16.75	5.00	101.0	0.81
Fe*	10	4.5	22.5	5.00	103.0	0.46
Hg	未稀释	N.D.	N.D.	0.10	99.3	0.66
Zn*	100	7.69	384.5	5.00	102.2	0.10

注：1.N.D.表示未检出。2.*表示使用径向观测测定。

4 结论

使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪对铅锌矿中铜、铁、砷、锌、镉、汞和银含量进行测定，该方法线性良好，测试准确度高，精密度好，满足铅锌矿中多元素含量测定要求。

联合使用 EDXRF 和 XRD 测定铅精矿的组成

摘要: 铅精矿矿相组成对铅冶炼生产工艺和产品质量影响较大。本文使用岛津 EDXRF 和 XRD 分析了两个送检的铅精矿样品, 通过 EDXRF 可以给出元素组成, 为 XRD 的物相鉴定提供元素依据; XRD 给出样品的物相组成, 可以给出各元素的赋存状态; 通过 Rietveld 精修可以给出铅精矿中各物相的含量, 并同 EDXRF 给出的元素含量互相印证。这些信息对于优化铅精矿冶炼工艺条件、提高产品质量有着重要意义。

关键词: 铅精矿 物相 Rietveld 精修 岛津 XRD XRF

方铅矿 (PbS) 是自然界分布最广的天然铅矿。方铅矿为立方晶系, 典型岩盐结构, 晶胞中S原子呈现立方密堆积, Pb原子处于硫八面体空隙中。方铅矿是金属Pb冶炼产业的主要原料, 也是广泛应用的铅酸电池的主要矿源^[1]。作为一种半导体, 方铅矿可用作红外检测器、半透明镜片的材料。

方铅矿经常与黄铁矿 (FeS₂)、闪锌矿 (ZnS)、硫砷铁矿 (FeAsS) 等矿物伴生^[1], 经过选矿后的铅精矿往往含有闪锌矿和黄铁矿。铅精矿矿相组成对铅冶炼生产工艺和产品质量影响较大^[2]。了解铅精矿的元素组成和矿相组成有着重要的意义。

传统化学分析采用合适的溶剂将特定矿物相选择性溶解分离^[3], 费时费力, 对操作人员的要求较高, 有时还需要面对找不到合适溶剂的困境。XRF和XRD作为广泛使用的材料表征手段, 尤其适用于天然矿物的元素组成和物相组成分析。

本文使用岛津EDXRF和XRD分析了两个送检的铅精矿样品, 给出了样品的元素种类和物相组成, 通过无标样FP法给出了元素含量, 通过Rietveld精修^[4]给出了物相含量。这些信息对于优化铅精矿冶炼工艺条件、提高产品质量有着重要意义。类似的分析技巧可以用于其他天然矿物的组分分析。

1 实验部分

1.1 仪器设备

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000, 岛津能量色散型荧光光谱仪 EDX-7200

1.2 分析条件

表1. EDXRF测试参数

仪器 :	EDX-7200	积分时间 :	60s
激发源 :	Rh 靶	滤光片 :	无
管压 / 管流 :	50 kV / 自动	死时间 :	30%

表2. XRD测试参数

仪器 :	XRD-7000	激发源 :	CuK α , $\lambda=0.15406$ nm
单色化 :	石墨单色器	扫描模式 :	步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压 / 管流 :	40 kV / 30 mA	发散狭缝 :	1°
角度范围 :	10-90°	防散射狭缝 :	1°
步长 / 时间 :	0.02°/5s	接收狭缝 :	0.3 mm

1.3 样品前处理

适度研磨后, 全部过 100 目筛。

取适量放置在 Mylar 膜上直接在 EDXRF 仪器中测试。

取适量倒入铝样品池，使用玻璃板轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。

2 结果与讨论

2.1 EDXRF 测试结果

铅精矿 2#样品使用 EDXRF 测试，得到其元素种类和 FP 法半定量含量如图所示。

分析物	结果
Pb	71.676 %
Fe	21.148 %
Zn	4.178 %
Si	1.142 %
Al	0.898 %
Ca	0.826 %
Cu	0.133 %

图 1. 铅精矿样品 EDXRF 测试结果

请注意，上述结果中没有 S 元素的含量。这是因为 EDXRF 分辨率较低，谱图中 PbMa 和 SKa 高度重叠，高 Pb 样品不容易判断 S 是否含有（图）。

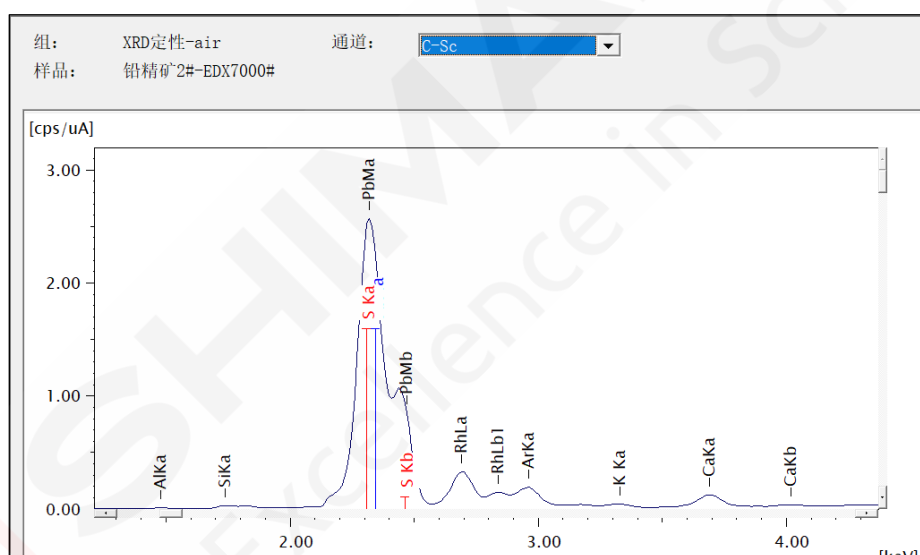


图 2. SKa 和 PbMa 互相干扰

2.2 XRD 谱图

铅精矿 2#样品的衍射谱图及物相鉴定结果见图，衍射谱图中峰形尖锐，说明样品结晶良好。结合 EDXRF 元素分析结果，对照 ICDD-PDF 卡片库，完成物相鉴定，可知铅精矿 2#样品中有两个矿物相分别为方铅矿 PbS 和黄铁矿 FeS₂。

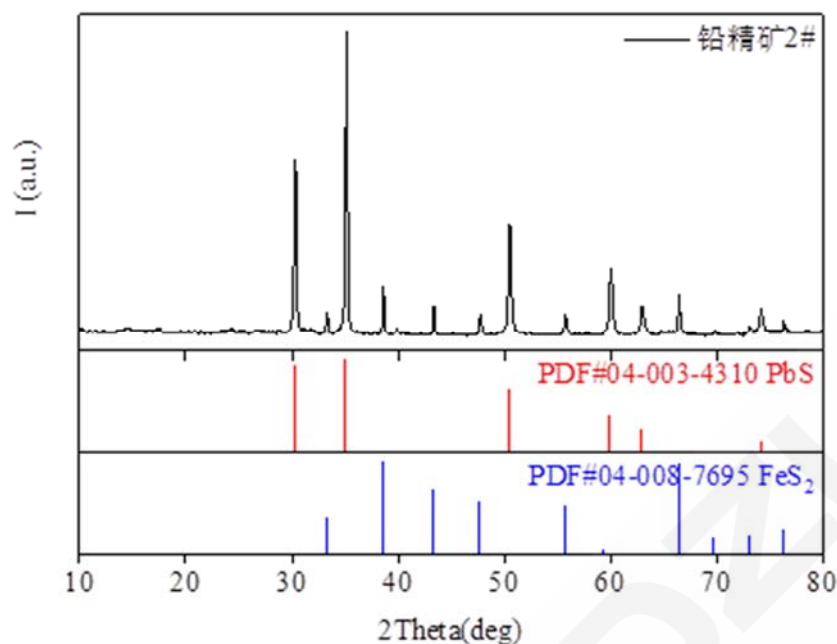


图 3. 铅精矿 2#的衍射谱图及物相鉴定结果

2.3 使用 EDXRF 估算矿物相含量

结合 XRD 给出的物相成分为方铅矿 PbS 和黄铁矿 FeS₂，这里采用一个小技巧来处理 EDXRF 数据，把 Pb 折算成为 PbS，把 Fe 折算成为 FeS₂，岛津 XRF 软件使用的 FP 法会重新计算各组分的含量，从而可以使用 EDXRF 估算铅精矿 2#样品中 PbS 和 FeS₂的大概含量（图）。

分析物	结果	[3-sigma]	处理-计算	线
PbS	59.108 %	[0.202]	定量-FP	PbLb1
FeS2	35.401 %	[0.204]	定量-FP	FeKa
Zn	3.165 %	[0.030]	定量-FP	ZnKa
Si	0.872 %	[0.034]	定量-FP	SiKa
Al	0.680 %	[0.125]	定量-FP	AlKa
Ca	0.674 %	[0.013]	定量-FP	CaKa
Cu	0.101 %	[0.008]	定量-FP	CuKa

图 4. 重新处理后的 EDXRF 结果

2.5 Rietveld 精修结果

使用 MAUD 软件^[5]对上述数据进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子、微吸收校正等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图给出了铅精矿 2#样品衍射谱的全谱拟合结果。整体拟合较好，误差线较为平直，R_{wp} 为 4.8%。

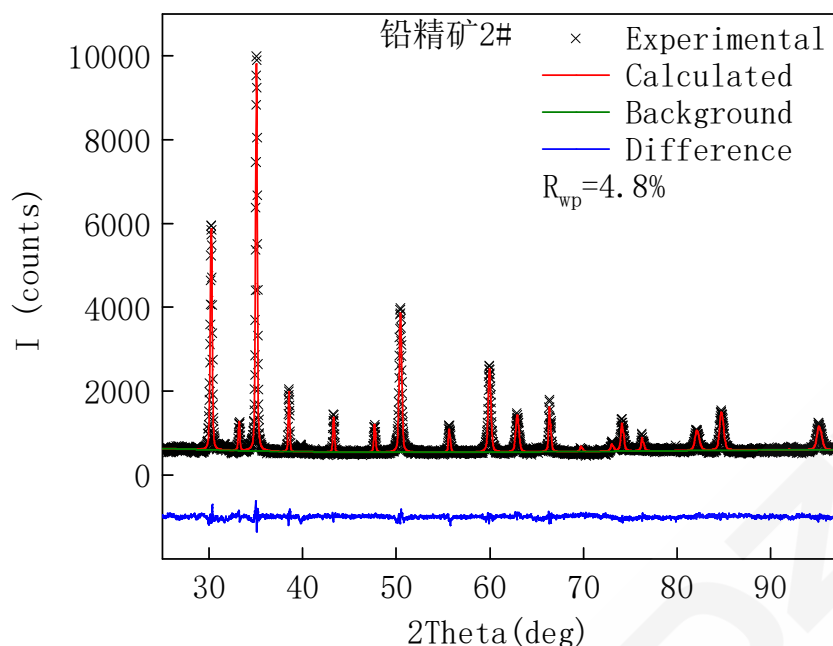


图 5. 铅精矿 2#样品 Rietveld 精修结果

精修完成后，从 MAUD 软件可以直接读出物相含量，XRD 给出的含量结果和 EDXRF 含量结果是自洽的（表 3）。EDXRF 给出的含量略低于 XRD 的结果，这是因为 XRD 检出限远远高于 EDXRF，XRD 未检测到其他矿物的存在。EDXRF 结果中明显还有 Pb、Fe、S 以外的元素（图）。这两个结果，是基于两种不同的仪器使用两种完全不同的方法得到，起到了互相交叉验证的效果。这说明 Rietveld 精修可以无标样给出较为可靠的矿物相组分。这里无标样分析有着特别的意义，因为对于很多天然矿物，无法找到合适的标准样品或者纯相样品，常规定量方法是无效的。

表 3. 铅精矿 2#样品 Rietveld 精修结果与 EDXRF 含量结果对比

铅精矿 2#样品	XRD-Rietveld 精修定量	EDXRF 无标样 FP 法定量
方铅矿 PbS	61.7%	59.1%
黄铁矿 FeS ₂	38.3%	35.4%

2.6 进一步的讨论

实际工作中，铅精矿往往并非只有两个物相，方铅矿在自然环境中容易氧化成其他含氧矿物如白铅矿（PbCO₃），黄铅矿（PbO·PbSO₄）等，伴生矿除了黄铁矿 FeS₂ 以外，还有闪锌矿 ZnS 等。对于这种同时存在多种含铅矿物相，EDXRF 是无法给出各矿物相的含量的，前述的折算技巧无法使用。下面的例子是另一个铅精矿 3#样品，其中有两个含铅矿物相，分别是方铅矿和黄铅矿（图 6）。对于这种样品，通过 XRD 谱图的 Rietveld 精修（图 7），仍然可以给出各矿物相的组成（表 4）。

表 4. 铅精矿 3#样品 Rietveld 精修结果

样品名称	方铅矿 PbS	黄铁矿 FeS ₂	黄铅矿 PbO·PbSO ₄
铅精矿 3#样品	42.4%	34.2%	23.4%

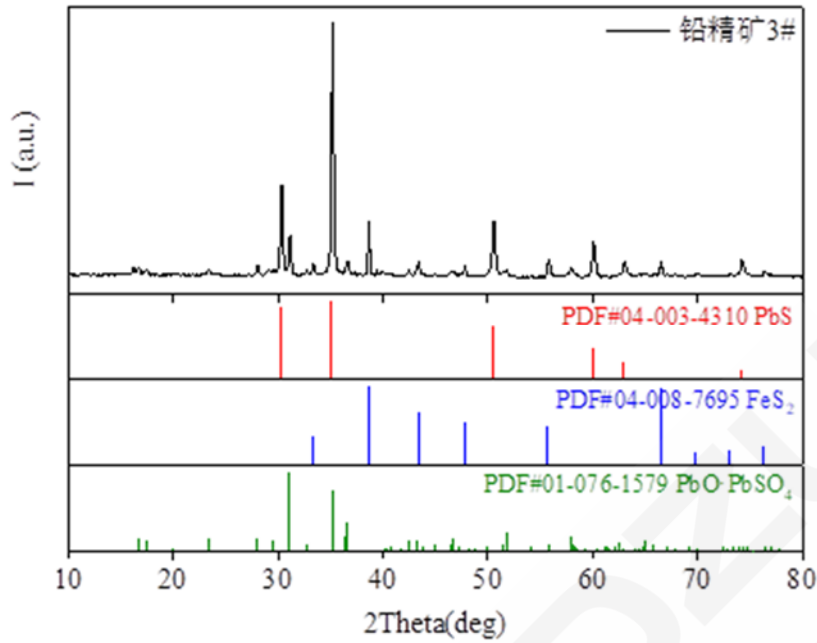


图 6. 铅精矿 3# 的衍射谱图及物相鉴定结果

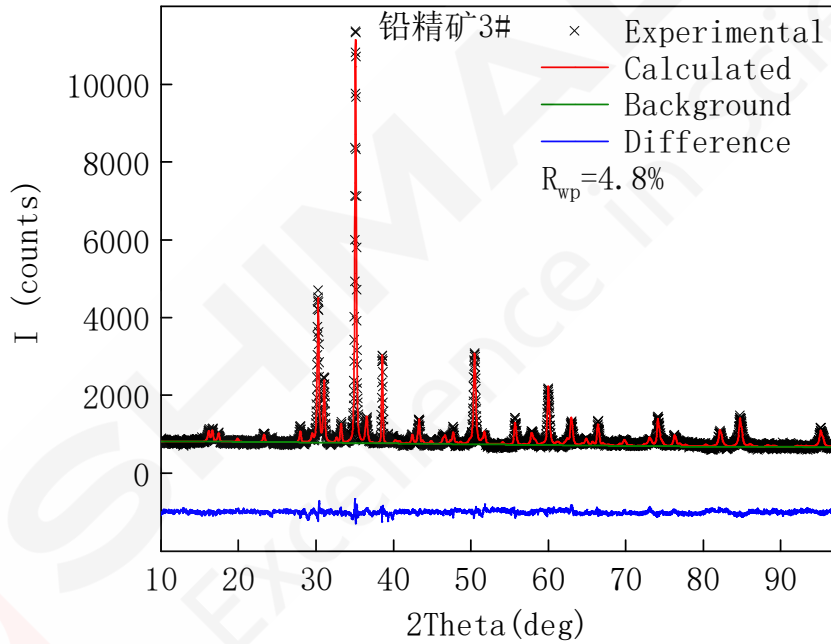


图 7. 铅精矿 3# 样品 Rietveld 精修结果

铅精矿中高铁物相对烧结焙烧的整个过程有着十分不良的影响。 FeS_2 的着火温度只有 $345^\circ C$ ，远低于 PbS 的 $697^\circ C$ ，因此焙烧反应极易进行，脱硫效果良好。但同时也带来了烧结块率明显降低、烧结系统内返粉膨胀的问题，需要采取有针对性的措施^[2]。因此，了解铅精矿的元素组成和矿物相组成，对于选择合适的冶炼工艺，提高产品质量有着重要意义。

3 结论

本文使用岛津 XRD-7000 衍射仪和 EDX-7200 荧光光谱仪测试了铅精矿，通过 EDXRF 可以给出元素组成，为 XRD 的物相鉴定提供元素依据，XRD 给出样品的物相组成，可以给出各元素的赋存状态，通过 Rietveld 精修可以给出铅精矿中各物相的含量，并同 EDXRF 给出的元素含量互相印证，两种仪器互相配合互相补充，

从不同的角度提供样品的组分信息。这些信息对于优化铅精矿冶炼工艺条件、提高产品质量有着重要意义。类似的分析技巧可以用于其他天然矿物的组分分析。

参考文献

[1]陈平. 结晶矿物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[2]王志文.处理进口高铁铅精矿问题的探讨[J].有色矿冶,1999(02):24-28.

[3]严文勋,封亚辉 等.铅精矿中铅物相的识别及选择性浸出分离方法研究[J].中国有色冶金,2015,44(05):53-58. [4] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. J Appl Crystallogr,1969,2(Pt 2);

[5] Lutterotti L. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(3-4): 334-340.



SHIMADZU
Excellence in Science

稀土矿物独居石的岛津电子探针分析

摘要：独居石是一种较为常见的副矿物，可以进行地质定年。以独居石为代表的稀土矿物的元素测试在微束分析领域有自身的特点及难点。本文针对稀土矿物独居石的测试难点进行了探讨，并给出了相应的解决方案。最后使用岛津电子探针定量测试了某独居石矿物颗粒，得到了较为理想的测试结果，并通过其中的U、Th、Pb含量的计算得到独居石的矿物年龄。

关键词：稀土矿物 独居石 分辨率 灵敏度 电子探针

独居石，因经常呈单晶体而得名，是一种含有铈和镧的磷酸盐矿物，亦称磷铈镧矿，化学组成为 $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ ，是提炼铈、镧的主要矿物，主要产于伟晶岩、花岗岩及与之有关的期后矿床中，共生矿物可有氟碳铈矿、磷钇矿、锂辉石、锆石、绿柱石、磷灰石、金红石、钛铁矿、萤石、重晶石或铌铁矿等。

独居石是一种较为常见的副矿物，可以进行同位素地质定年。相较于离子探针质谱仪等常规手段，电子探针具有空间分辨率好、成本低、方便快捷等系列优点，尤其适于矿物不均匀微区定年。独居石电子探针测试定年法，U、Th、Pb 的含量直接影响定年的计算结果，所以独居石的定年关键是如何提升元素的测试准确性。

在微束分析领域，独居石这类含有稀土元素的测试有着其自身的特点和难点，突出表现在稀土元素的特征X射线谱线之间重叠干扰严重，对于仪器的分辨能力、测试灵敏度及人员经验要求甚高。

岛津电子探针通过配置兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体，使得稀土元素的测试效果更为优异。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津EPMA-1720电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压： 15 kV
束 流： 20 nA
束斑直径： 30 μm
测试时间： 定量 10 s



1.3 样品处理

选取矿物分选的独居石颗粒，镶嵌、磨制、抛光后进行表面蒸镀碳膜处理。

2 地质定年的典型方法及电子探针定年的特点

地质年代的测定是地质过程及动力学研究中的重要课题，离子探针质谱（SIMS）、激光显微探针等原位定年技术的引入，特别是高分辨SHRIMP以及激光剥蚀LA-ICPMS等测试技术的发展，极大地推动了地球动力学演化过程的研究。

相对于上述仪器，电子探针测年具有成本低、方便快捷、原位、无损等特点，由于电子探针电子束可以

压缩至纳米级别，用于元素分析的特征X射线空间分辨率为微米级别，激发源比其它仪器高一个数量级，针对不均匀微区的定年，电子探针显然是更佳选择。

独居石定年的原理是以放射性核素衰变理论为基础，假设初始铅（非放射性成因铅）含量忽略不计，整个系统封闭，U、Th、Pb不对外发生迁移（即所有的Pb均来自U和Th的衰变产生）。在一定条件下通过电子探针测试矿物中的U、Th、Pb含量，经过数据处理计算进而可得出矿物的年龄。

3 稀土元素的测试难点和独居石微区测试面临的问题

矿物中稀土元素往往共生，而且稀土元素特征X射线谱线之间也是重叠严重、彼此干扰。表现在特征X射线的谱图上，就是密密麻麻的特征谱线彼此紧邻（图1）。如果要把这些谱线区分开来，仪器必须具有良好的分辨率。此外，除主量元素外，稀土矿通常含有多种低含量的共生稀土元素，这对测试仪器的检测灵敏度也是极大的考验。

3.1 标样选择—铁和氧的主峰K α 峰形确认

对于Fe元素，蓝、紫、黑、绿和红线分别为测试的纯物质Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄和FeS₂的标样以及待测试样的K α 线形；右图的绿、红、蓝和紫色线形分别为待测SiO₂、Fe₃O₄、Fe₂O₃的标样和待测试样的O K α 线形。

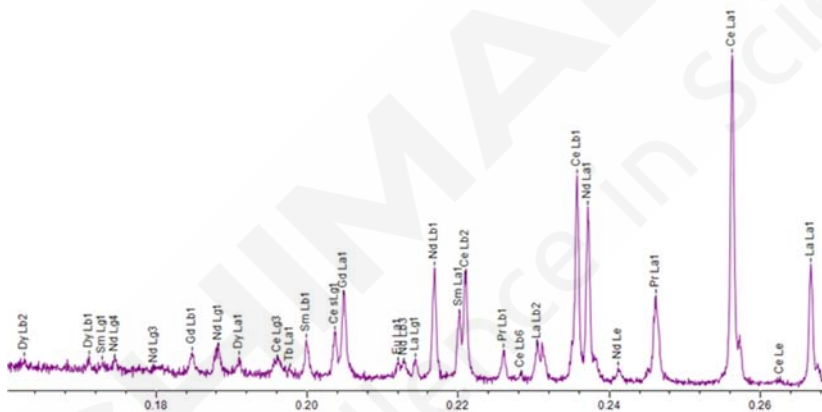


图1. 独居石稀土元素在LiF晶体上的峰形特征

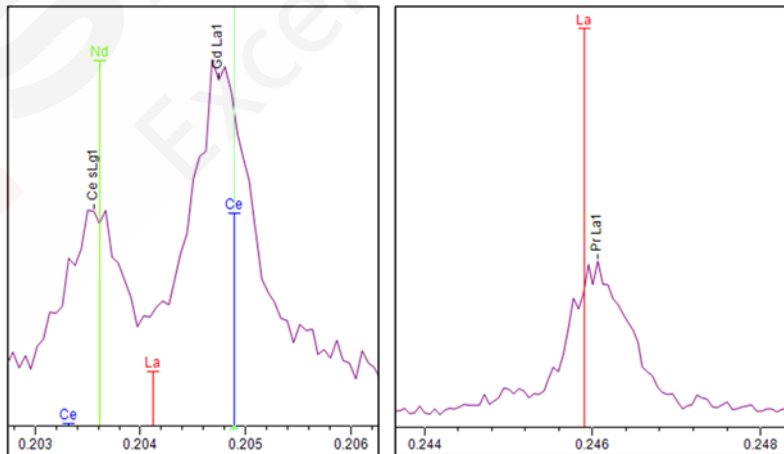


图2. 独居石中稀土元素峰位之间的相互干扰情况

针对主要的稀土元素，局部放大后，如图2所示，Gd L α 谱峰与Ce L γ ，以及Pr L α 与La L β 几乎完全重叠，故而无法使用常规的方法和默认的参数进行测试。

4 岛津电子探针测试独居石矿物的方法

一、高质量的定性测试及解析。定性分析测试时间可延长10至15min，照射束流200 nA以上，以获得更高灵敏度的元素测试谱图，并做好特征峰位的解析。针对U、Th、Pb三个元素需要进行精细谱的扫描（使用状态分析模式）。

二、特征线系的合理选择。针对每一个元素，确认其特征峰位和两个背景峰位，避开干扰。特征峰有干扰的处理方式，可以选择副峰，其峰位测试时间相应地延长，或者依据稀土标样进行等比例的扣除。稀土元素均选择L线系（L α 或L β ），U、Th、Pb使用M线系，测试时间可设置到50 s以上。

三、标准样品的合理选用。主量元素可选择独居石标样，U、Th、Pb三元素推荐使用金属U、金属Th和PbS等标样。其他参数可根据试样和仪器情况实验研究，以确认最佳的测试参数。

表1为某地采集的独居石试样，电子探针测试获得的微区定量结果。根据我国学者张昭明提出的拟合计算方程式： $t=7156 \text{ Pb}/(\text{U}+0.315 \text{ Th})$ ，式中Th、U和Pb分布代表该元素的质量百分数，其中常数采用的是学者夏毓亮根据通用的衰变常数计算出的数据，年龄单位为Ma。据此方法，可估算出上述独居石矿物颗粒的地质年龄约894 Ma（百万年）。

表1. 独居石EPMA定量测试结果 (Wt%)

Position	SiO ₂	La ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	ThO ₂	Pr ₂ O ₃	CaO	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	PbO	UO ₂	Total
1	2.62	12.59	25.77	28.59	9.17	3.37	0.03	12.36	2.14	0.93	0.41	0.42	98.41
2	2.14	12.83	27.08	31.36	7.05	3.52	0.12	11.78	1.96	0.49	0.33	0.45	99.12
3	2.30	14.36	26.57	29.74	7.50	2.83	0.08	12.19	1.89	0.77	0.42	0.44	99.02

5 结论

相对于常规的材料试样，稀土矿物的微区成分测试有其自身的特点和难点，突出表现为稀土元素的特征X射线谱线之间重叠干扰严重，对仪器的相关指标有着较高的要求。通过讨论相关的测试难点和对应的解决方案，给出了独居石稀土矿物的测试方法，并使用岛津电子探针显微分析仪验证了独居石微区的定量测试，得到了理想的结果。

岛津电子探针具有优异的谱峰分辨率及超高的灵敏度，可通过对独居石成分精确的定量分析得出矿物年龄，进而可对地球动力学演化过程的研究提供科学可靠的指导。

ICP-OES 法测定稀土中的多元素含量

摘要: 采用顺序扫描型 ICP-OES 法测定稀土中的多元素含量, 实验结果表明, 所测元素线性关系及重复性良好, 定量准确, 回收率在 96.00%~100.50% 之间, 具有快速、高效等优点, 完全能满足测定要求。

关键词: 稀土 顺序扫描型 ICP

稀土有“工业维生素”的美称。稀土一般是以氧化物状态分离出来的, 虽然在地球上储量非常巨大, 但冶炼提纯难度较大, 显得较为稀少, 得名稀土。稀土元素在石油、化工、冶金、纺织、陶瓷、玻璃、永磁材料等领域都得到了广泛的应用, 随着科技的进步和应用技术的不断突破, 稀土氧化物的价值将越来越大, 故对稀土含量的测定显得尤为重要。稀土谱线干扰十分严重, 故稀土样品的元素分析通常采用顺序扫描型的 ICP 进行测试, 同时岛津的顺序型 ICPS-7510 提供了不同的峰扫描模式, 针对谱线干扰严重程度可采用不同的峰扫描模式进行测试。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPS-7510 顺序扫描型发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO₃、HCl 试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.2 g (精确到 0.0001 g) 稀土于 50 mL 烧杯中, 加入 1 mL 纯水润湿, 加入 3 mL 硝酸, 1 mL 盐酸, 于 150°C 电加热板上加热溶解, 溶解完全后, 冷却, 转移溶液至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容。稀释 100 倍用于定量测试。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数和分析线的选择

根据表 1 制备 Y、La、Nd、Sm、Dy、Gd 和 Pr 的混合标准溶液, 含 1% 硝酸。

表 1. 不同元素标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度 (mg/L)					
Y	0	1	4	10	20	
La	0	1	4	10	20	
Nd	0	1	4	10	20	
Sm	0	1	2	4	6	
Dy	0	2	4	6	8	
Gd	0	2	4	6	8	
Pr	0	1	2	4		

仪器稳定后, 按表 2 仪器工作条件, 标准曲线法计算结果。

表 2. 仪器工作条件

观测方向	辅助气流速 (L/min)	冷却气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHZ)	高频输出功率 (KW)	炬管类型	雾化器	雾化室
径向	14	1.2	0.7	27.12	1.2	Mini	同心	旋流

2.2 标准曲线

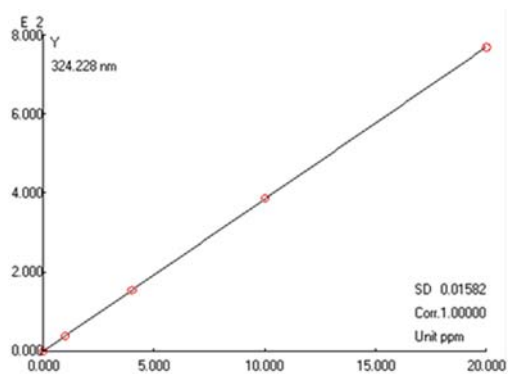


图1. 钇的标准曲线 (R=1.0000)

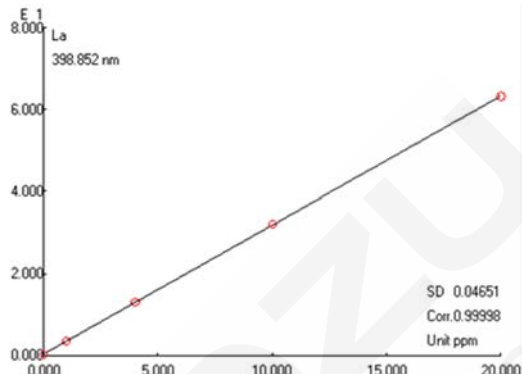


图2. 镧的标准曲线 (R=0.99998)

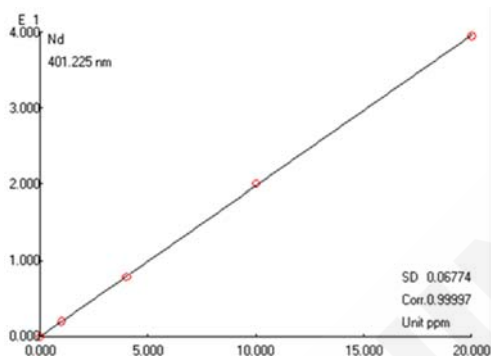


图3. 钕的标准曲线 (R=0.99997)

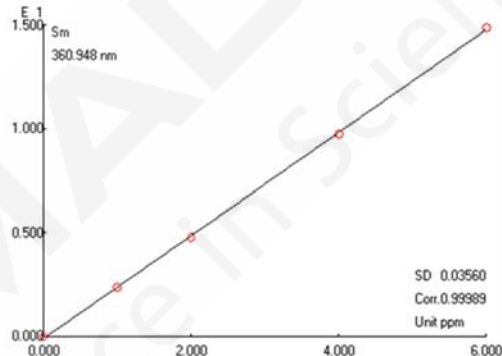


图4. 钐的标准曲线 (R=0.99989)

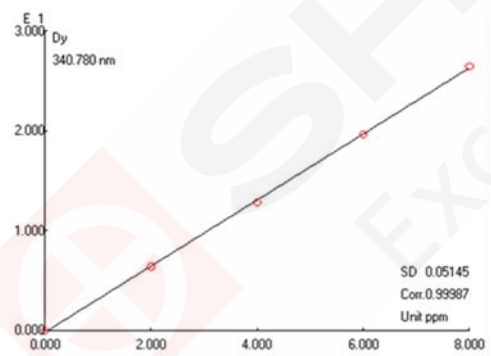


图5. 镝的标准曲线 (R=0.99987)

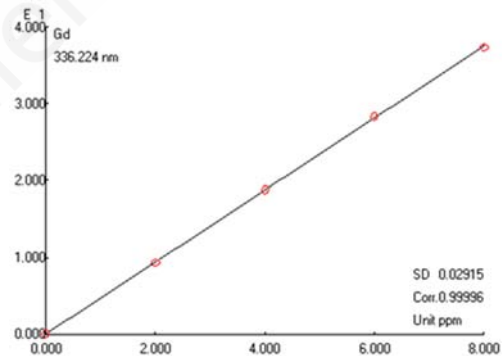


图6. 钆的标准曲线 (R=0.99996)

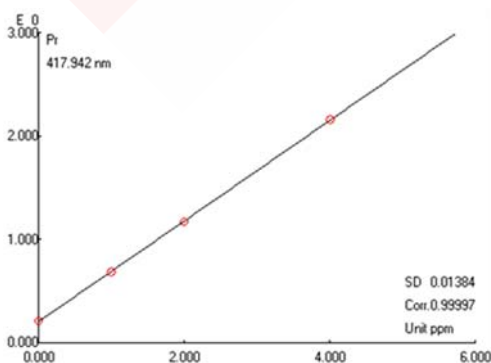


图 7. 铂的标准曲线 (R=0.99997)

2.3 方法的检出限

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，其结果见表 3。

表 3. 检出限

元素名称	Y	La	Nd	Sm	Dy	Gd	Pr
检出限 (mg/L)	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01

2.4 测定结果及回收率

按实验方法对送检样品进行分析，分析结果见表 4，并进行了加标回收率实验，其结果见表 5。

表 4. 稀土样品分析结果

元素	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 (%)	RSD (%)
Y	3.42	17.11	0.05
La	3.81	19.07	0.25
Nd	3.45	17.27	0.22
Sm	0.78	3.90	0.56
Dy	0.78	3.90	0.22
Gd	0.82	4.10	0.45
Pr	0.95	4.76	0.11

表 5. 稀土样品回收试验结果

元素名称	Y	La	Nd	Sm	Dy	Gd	Pr
添加前 ($\mu\text{g/L}$)	3.42	3.81	3.45	0.78	0.78	0.82	0.95
添加量 ($\mu\text{g/L}$)	10.00	10.00	5.00	1.00	2.00	2.00	2.00
添加后 ($\mu\text{g/L}$)	13.39	13.81	8.28	1.74	2.74	2.83	2.95
回收率(%)	99.73	100.00	96.60	96.00	98.00	100.50	100.00

3 结论

采用顺序扫描型 ICP-OES 法测定稀土中的多元素含量，实验结果表明，所测元素线性关系及重复性良好，定量准确，回收率在 96.00%~100.50% 之间，具有快速、高效等优点，完全能满足测定要求。

ICP-MS 法测定硅酸盐岩石中稀土元素含量

摘要: 本文参考标准 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分: 44 个元素量测定》, 使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2040LF 测定了硅酸盐岩石中 14 种稀土元素的含量。ICPMS-2040LF 测定稀土元素线性相关系数良好, $r > 0.99994$; 方法检出限低, 加标回收率良好, 回收率在 94.4%~107.5%。结果表明, 该方法准确度高, 样品 RSD 小于 2% ($n=3$), 适用于硅酸盐岩石中稀土元素测定。

关键词: ICPMS-2040LF 硅酸盐岩石 稀土元素

随着当代地球科学的发展, 对地质样品研究的方式也不断推进。地质样品种类多, 且基体复杂, 元素含量范围宽, 样品不均匀, 因此面对地质样品的研究越来越高的要求, 样品的前处理及分析检测技术都在不断的改革与发展。其中硅酸盐岩石就是其中重要的研究领域。天然硅酸盐包括硅酸盐岩石和硅酸盐矿物, 是构成地壳岩石、土壤和许多矿物的主要成分。在已知的 2000 种矿石中, 硅酸盐矿石有 800 多种。

稀土元素因其具有相似的地球化学特性, 作为研究岩石和矿物地球化学中的“示踪剂”, 广泛应用于现代地质科学领域。稀土元素各组分的相对比值可为探寻岩石或地质年龄, 揭示岩石矿物成因, 成岩成矿的地球化学条件、物质来源、岩浆分异演化等提供有用信息。国标 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量测定》规定了硅酸盐岩石中稀土元素含量测定为电感耦合等离子体质谱法。

ICP-MS 作为高灵敏度、多元素快速分析的无机质谱技术, 是痕量、超痕量元素分析的主要手段。本文参考 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量测定》, 使用岛津 ICPMS-2040LF 测定了硅酸盐岩石中 14 种稀土元素的含量, 验证了岛津 ICP-MS 产品在硅酸盐岩石中稀土元素测定中的适用性。

1 实验部分

1.1 仪器

ICPMS-2040LF 电感耦合等离子质谱仪

1.2 分析条件

ICPMS-2040LF 仪器分析条件见表 1。

表 1. ICPMS-2040LF 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	9.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

1.3 实验室器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验用硝酸、盐酸、双氧水、氢氟酸为优级纯; 实验用水为去离子水。

多元素标准溶液 (100 µg/mL); Rh 内标溶液 (100 µg/mL)。

1.4 样品前处理

直接称取0.1 g样品, 精确至0.0001 g。将样品置于消解罐中, 加入1 mL盐酸, 4 mL硝酸、1 mL氢氟酸和1 mL双氧水, 放入微波消解装置, 按照10 min升高到175°C, 在175°C保持20 min消解程序进行消解, 冷却至室温后, 小心打开消解罐的盖子, 然后在电热板上于150°C敞口进行赶酸, 赶至内容物近干, 冷却至室温后, 用硝酸(1+3)溶解内容物, 然后将溶液转移至25 mL容量瓶中, 用去离子水定容至25 mL。测定前静止两小时取上清液稀释10倍, 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

配制介质为 1% HNO₃ 的稀土元素 Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ho、Lu、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Y、Yb 不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制浓度如表 2 所示。内标元素为 ¹⁰³Rh, 浓度为 10 µg/L。标准曲线见图 1, 连续测量空白溶液计算仪器检出限 (IDL) 和方法检出限(MDL), IDL 和 MDL 结果见表 3。测试过程全部使用的碰撞模式。

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(µg/L)						
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ce*	140	0	0.8	4	8	16	80	--
Dy	163	0	0.08	0.4	0.8	1.6	4	8
Er	166	0	0.08	0.4	0.8	1.6	4	8
Eu	153	0	0.04	0.2	0.4	0.8	2	4
Gd	155	0	0.08	0.4	0.8	1.6	4	8
Gd	157	0	0.08	0.4	0.8	1.6	4	8
Ho	165	0	0.04	0.2	0.4	0.8	2	4
Lu	175	0	0.04	0.2	0.4	0.8	2	4
Nd	146	0	0.8	4	8	16	40	80
Pr	141	0	0.08	0.4	0.8	1.6	4	8
Sm	147	0	0.08	0.4	0.8	1.6	4	8
Tb	159	0	0.04	0.2	0.4	0.8	2	4
Tm	169	0	0.04	0.2	0.4	0.8	2	4
Y	89	0	0.8	4	8	16	40	80
Yb	172	0	0.08	0.4	0.8	1.6	4	8

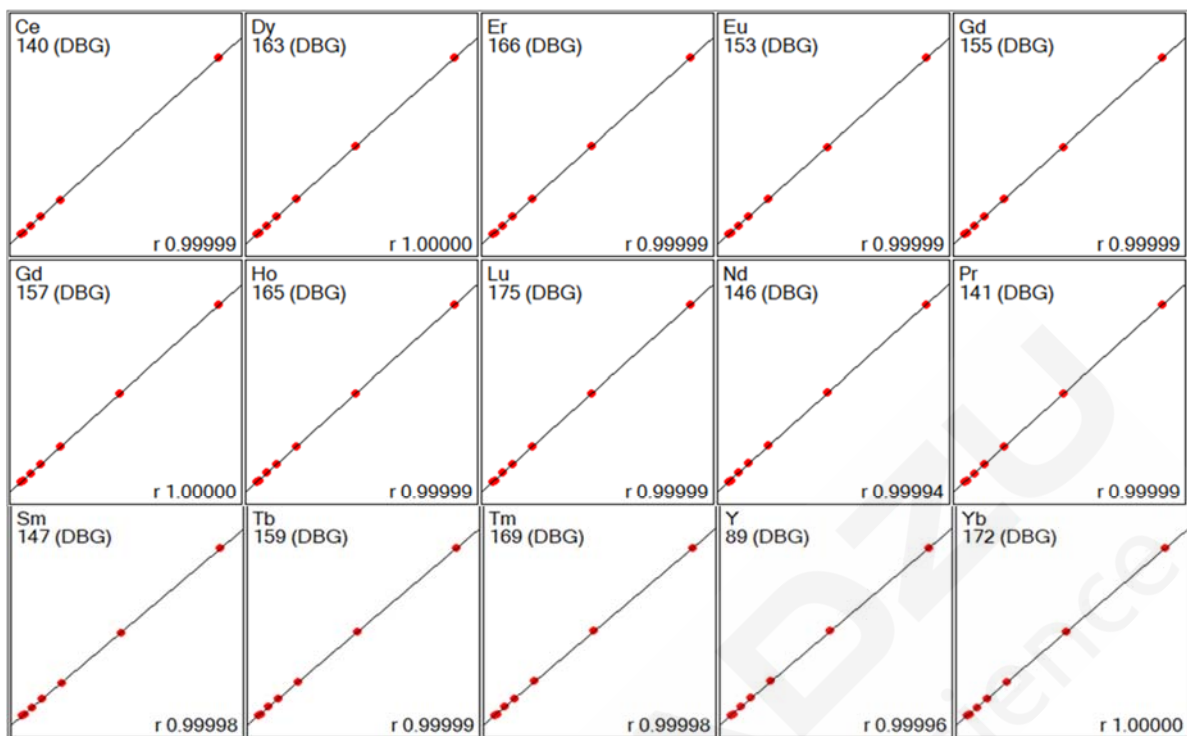


图 1. 各稀土元素标准曲线

表 3. 仪器检出限和方法检出限

元素	质量数	相关系数	IDL($\mu\text{g/L}$)	MDL($\mu\text{g/g}$)	GB/T 14506.30-2010 定量限要求 ($\mu\text{g/g}$)
Ce	140	0.99999	0.00296	0.0074	0.01
Dy	163	1.00000	0.00067	0.0017	0.003
Er	166	0.99999	0.00014	0.0004	0.003
Eu	153	0.99999	0.00025	0.0006	0.003
Gd	155	0.99999	0.00078	0.0020	-
Gd	157	1.00000	0.00073	0.0018	0.01
Ho	165	0.99999	0.00010	0.0002	0.003
Lu	175	0.99999	0.00013	0.0003	0.003
Nd	146	0.99994	0.00212	0.0053	0.01
Pr	141	0.99999	0.00040	0.0010	0.01
Sm	147	0.99998	0.00168	0.0042	0.01
Tb	159	0.99999	0.00011	0.0003	0.003
Tm	169	0.99998	0.00017	0.0004	0.003
Y	89	0.99996	0.00165	0.0041	0.01
Yb	172	1.00000	0.00061	0.0015	0.01

2.2 样品测定结果及加标回收率

样品按照前处理程序处理后，使用内标法，在线内标测定，测定结果见表4，样品加标回收率按照已稀释了10倍的样品再稀释了2倍后加入稀释了10倍标准曲线的最高点进行配制，所得的样品加标回收率为94.4%~107.5%。

表 4. 样品测定结果及加标回收率

元素	质量数	内标	测定值 (μg/L)			RSD%(n=3)			结果 (μg/g)			加标量 (μg/L)	回收率 (%)
			1#	2#	3#	1#	2#	3#	1#	2#	3#		
Ce	140	¹⁰³ Rh	57.5	45.2	37.5	0.40	0.15	0.46	143.8	113	93.75	8	102.5
Dy	163	¹⁰³ Rh	1.69	1.38	1.73	0.75	0.30	0.56	4.22	3.45	4.32	0.8	98.1
Er	166	¹⁰³ Rh	1.67	1.27	0.96	0.65	0.14	0.34	4.18	3.18	2.40	0.8	96.0
Eu	153	¹⁰³ Rh	0.52	0.44	0.59	0.72	0.27	0.13	1.30	1.10	1.48	0.4	101.1
Gd	155	¹⁰³ Rh	2.40	1.90	2.96	0.77	1.37	0.97	6.00	4.75	7.40	0.8	107.5
Gd	157	¹⁰³ Rh	2.09	1.73	2.19	1.23	1.26	0.09	5.22	4.32	5.48	0.8	100.6
Ho	165	¹⁰³ Rh	0.50	0.38	0.39	0.96	0.50	0.42	1.25	0.95	0.98	0.4	95.2
Lu	175	¹⁰³ Rh	0.38	0.28	0.14	0.89	1.50	0.61	0.95	0.70	0.35	0.4	94.4
Nd	146	¹⁰³ Rh	16.6	13.6	14.6	1.20	0.62	0.51	41.5	34.0	36.5	8	103.8
Pr	141	¹⁰³ Rh	5.35	4.33	4.03	0.98	0.50	0.85	13.4	10.8	10.08	0.8	106.9
Sm	147	¹⁰³ Rh	2.37	2.00	2.61	0.56	0.27	0.19	5.92	5.0	6.52	0.8	101.9
Tb	159	¹⁰³ Rh	0.31	0.26	0.36	1.12	0.23	0.50	0.78	0.65	0.90	0.4	97.4
Tm	169	¹⁰³ Rh	0.34	0.26	0.15	0.51	0.39	0.56	0.85	0.65	0.38	0.4	94.8
Y	89	¹⁰³ Rh	16.3	11.9	11.5	0.64	1.79	1.20	40.8	29.8	28.8	8	106.9
Yb	172	¹⁰³ Rh	2.46	1.90	1.01	0.54	0.15	0.86	6.15	4.75	2.52	0.8	94.4

3 结论

参考 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分：44 个元素量测定》，使用岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪测定了硅酸盐岩石中 14 种稀土元素含量。实验结果表明，该方法检出限低，准确度好，高低含量元素可以同时测量，加标回收率在 94.4%~107.5% 范围内，适合测试硅酸盐岩石中稀土元素的同时检测。

第 2 章 普通矿物、岩石及矿渣



矿物是在自然作用过程中形成的，是组成岩石和矿石的基本单元，是地壳、地幔和宇宙天体物质演化过程中元素的存在和运动的一种基本形式，它直接保存和记录着该矿物及其所在岩石或矿石的形成条件和演变过程等的丰富信息。矿物学是岩石学、矿床学的基础。对造岩矿物和矿石矿物的鉴定和利用等，一直是矿物学的重要研究课题之一，人们通常都是通过研究矿物的标型性以探讨岩石和矿床的成因及研究有用矿物赋存的规律性的。矿物学研究成果可以在地质科学的多个领域（岩石学、矿床学、地球化学、环境地质学、行星科学等）得到广泛应用。

页岩的微区形貌特征观察、不同矿物（粘土矿物及非粘土矿物）的形态、元素成分及分布特征，从而推断页岩成岩过程中的地质环境，对于页岩油气的勘探和开采有着重要的意义，也能够对后期进一步研究有指导作用。在工业生产中，矿渣发挥着重要的作用，尤其是一些重大型工厂。由于矿渣的化学成分与水泥的化学成分基本相同，利用矿渣制成提炼加工为矿渣水泥、矿渣硅酸盐水泥、矿渣棉等。矿渣成分的测试，可以为矿渣的合理利用提供工艺参考。

矿物学着重研究矿物的化学组成、晶体结构、外表形态、物理化学性质、成因产状、用途和它们相互的内在联系，包括 ICP-OES、EDX、XRF 在内的元素分析仪器、物相分析 XRD 和原位微区分析仪器 EPMA 等在内的科学仪器是矿物学研究中必不可少的手段。

岛津扫描探针显微镜表征页岩微观孔隙结构

摘要：页岩的表面微观结构与页岩气的存储量、渗流能力息息相关，对其进行表征有助于页岩气的勘探开发及成藏机理解析。本文借助氦离子抛光技术对页岩进行表面处理，采用扫描探针显微镜（SPM）表征页岩的微观孔隙结构，并与扫描电子显微镜的表征结果进行对比，证明了SPM的技术优势。

关键词：扫描探针显微镜 页岩 微观孔隙结构 扫描电子显微镜

页岩由一种具有页状或薄片状层理的黏土岩，致密、硬度低，因富含有机质成分，可生成、储存大量的天然气，即页岩气。页岩的微观孔隙结构不仅与页岩气的储存量息息相关，而且直接控制页岩气的渗流能力，因此，对其进行微观孔隙结构表征，不仅有助于页岩气的勘探开发，而且利于解析页岩气的成藏机理，具有重要的国家能源及国家战略意义。

目前主要借助扫描电子显微镜（SEM）表征页岩的微观孔隙结构，其基本原理为利用电子束轰击页岩表面，使之与表面的原子发生碰撞，产生二次电子、俄歇电子、背散射电子等物理效应，通过对上述效应进行检测，即可得到页岩的表面形貌及孔隙结构信息。但因页岩成分复杂，产生的物理效应复杂，易导致图像中存在较多噪声信号，难以量化空间尺度，导致图像误差。对于页岩样品来讲，其为不导电样品，为了获得更好的图像，往往需要进行喷金或喷碳处理，这样一来，几纳米到几十纳米不均匀的金膜或碳膜势必会影响测试样品的原始形貌。同时，由于SEM的空间分辨率有限，无法细致表征页岩的微观孔隙结构。而扫描探针显微镜（SPM）与SEM具有完全不同的工作机理，其直接通过检测样品表面与探针（微型力敏感元件）之间极其微弱的原子间相互作用力，即可实现样品表面形貌的高分辨表征及样品性质的定量分析。

本文首先采用氦离子抛光技术对页岩表面进行处理，而后采用扫描探针显微镜对其表面微观孔隙结构进行观察。

1 实验部分

1.1 仪器

扫描探针显微镜 SPM-9700HT



图 1. 扫描探针显微镜 SPM-9700HT

1.2 分析条件

功能模式：动态模式

探针：弹性系数 9 N/m

像素：512 x 512

扫描范围：1 μm x 1 μm 、

500 nm x 500 nm、

200 nm x 200 nm

1.3 样品及处理

测试样品为取自于不同地理深度的三个页岩样品。其中，1#样品的地理深度为 D_1 ，2#样品的地理深度为 D_2 ，3#样品的地理深度为 D_3 ，上述三个地理深度的关系为： $D_1 < D_2 < D_3$ 。

将上述三个样品经过普通砂纸打磨处理后，采用氩离子抛光技术对表面进行处理。



图 2. 样品抛光后的光学图片

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征页岩形貌

首先采用 SEM 对页岩的表面形貌进行表征，测试样品为 2#样品，此过程中没有对样品进行任何喷金或喷碳处理，结果如图 3 所示。由图可知，当放大倍数较低时（1830 倍），仅能观察到 2#样品表面的矿物边界形貌，未能观察到任何的微观孔隙结构；增加放大倍数至 3 万倍，可观察到部分的孔隙结构（图中红色圈内），但由于样品导电性不好，所得图像分辨率较低、对比度差，无法对其孔隙结构进行细致分析。

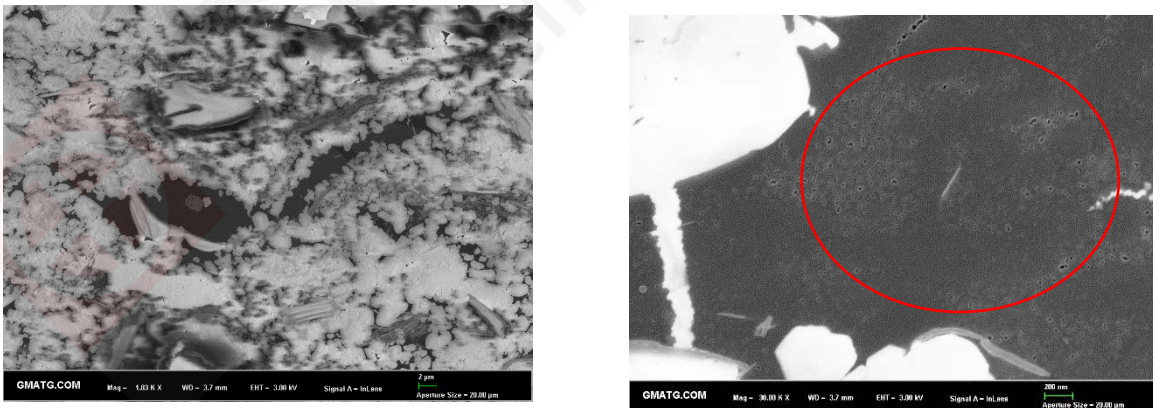


图 3. 2#样品的 SEM 图（左：放大倍数 1830 倍；右：放大倍数 3 万倍）

2.2 SPM 表征页岩的微观孔隙结构

采用岛津 SPM-9700HT（选用最大扫描范围为 10 μm 的扫描器）对页岩样品进行微观孔隙结构观察，如图 4 所示。图中红色圈内即为目标测试区域，从图中可以看出样品表面的孔隙很小，且所占面积很小，因此为保证在观察到孔隙整体结构的同时，可观察到单个清晰的孔隙结构，对三个样品均进行了不同扫描范围下的观察。

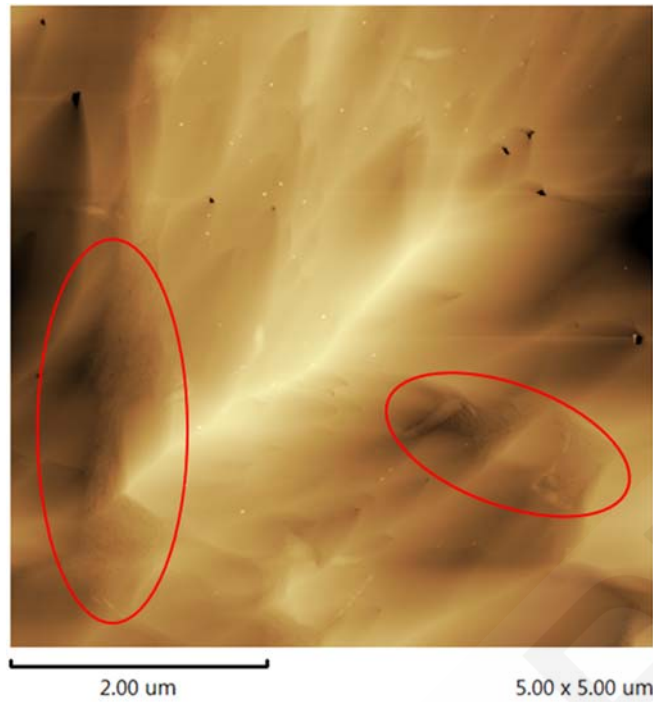


图 4. 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 范围扫描下的 SPM 图

图 5、图 6 和图 7 分别为 1#、2#和 3#样品的扫描测试图，每个图中从左到右的扫描范围依次为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 、 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 和 $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ 。从图中可清晰地观察到三组页岩表面的微观孔隙结构，均具有较高的孔隙率，但微孔孔径大小不一。所得的 SPM 图像的分辨率与清晰度远高于图 3 所示 SEM 图，充分证明了 SPM 在表征微观孔隙结构方面的巨大优势。对比三组测试数据可以发现，1#样品与 2#样品的微观孔隙结构相近，大多为圆形结构，呈无规分布状态，平均微孔孔径约为 10 nm 。而 3#样品表面虽然也有很多小的孔隙结构，但也存在很多尺寸较大的无规则孔隙结构，其最大的孔隙尺寸可达 35.7 nm 。同时，3#样品还存在一些尺寸为几百纳米的狭缝孔隙结构，如图 8 所示。另外，1#样品与 2#样品采集地理深度相近，而 3#样品采集于较深的地理深度。综合上述实验结果分析，可推测不同地理深度的样品具有不同的微观孔隙结构。当然，这一结论还有待进一步的研究与验证。

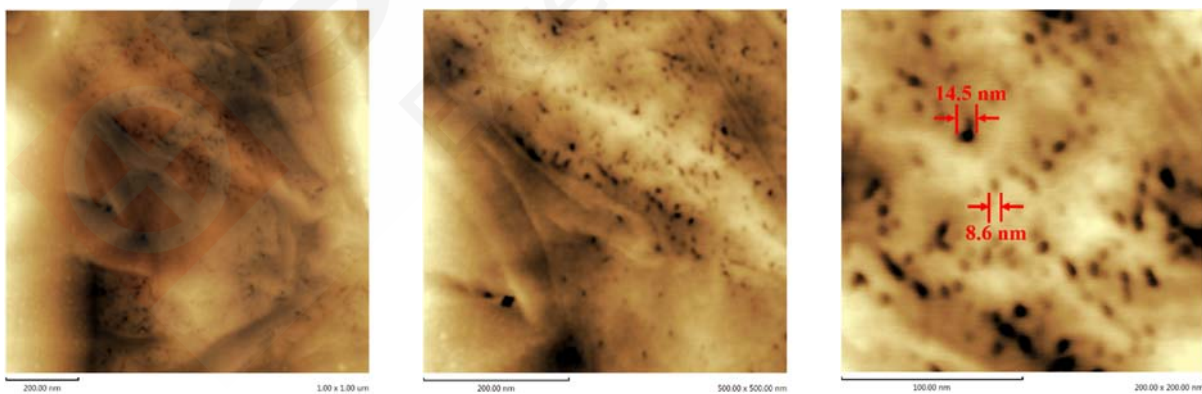


图 5. 1#样品在不同扫描范围下的 SPM 图

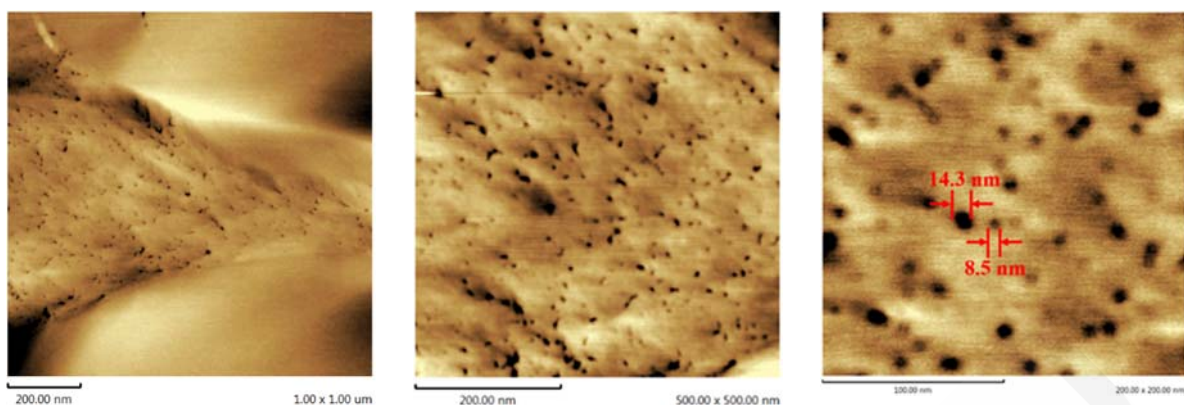


图 6. 2#样品在不同扫描范围下的 SPM 图

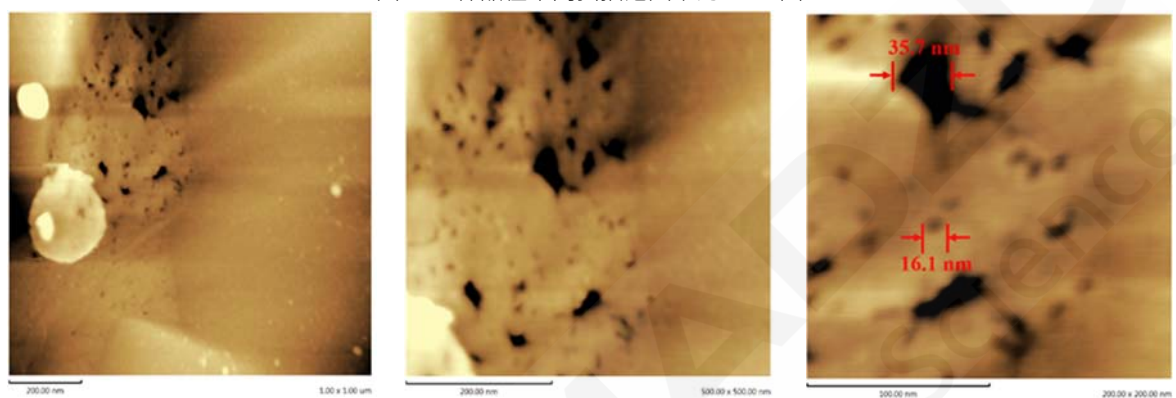


图 7. 3#样品在不同扫描范围下的 SPM 图

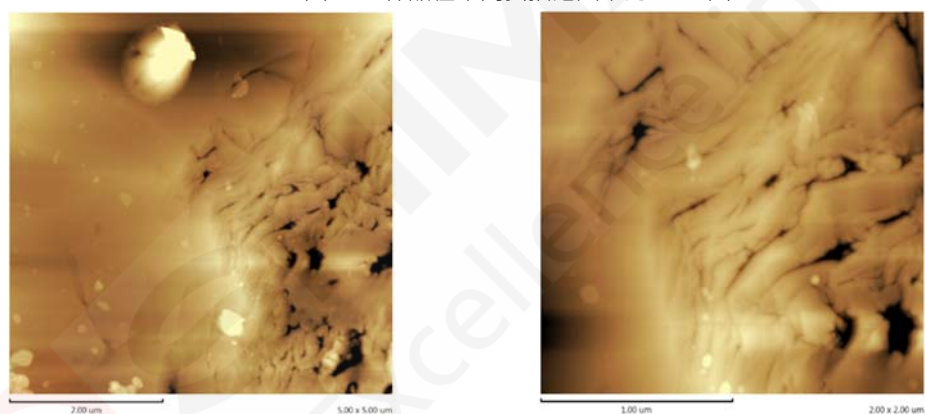


图 8. 3#样品表面在不同扫描范围下的 SPM 图

3 结果与讨论

本文采用 SPM 对页岩的微观孔隙结构进行了表征，并与 SEM 的测试结果进行对比。结果表明：与 SEM 技术相比，SPM 技术具有更高的空间分辨率、对比度及成像效果，其可准确清晰地表征页岩的孔形貌、孔结构分布、孔隙率、孔径分布，为后续页岩及页岩气的相关研究提供强有力的实验支持。同时，根据 SPM 测试结果可推测不同地理深度的样品具有不同的微观孔隙结构，这一结论还有待进一步的研究与验证。

参考文献

- [1] 蔡潇. 电子显微学报, 2015 (34), 326-331
- [2] 白永强, 李娜, 杨旭, 张雁, 张雨. 东北石油大学学报, 2013 (37), 45-50

岛津扫描探针显微镜表征水中方解石(104)晶面的晶格结构及固液界面结构

摘要: 方解石是一种广泛存在的碳酸钙矿物,与自然界中的生物矿化过程息息相关,在分子水平对其进行表征,对解析生物矿化的内在机理具有重大意义。本文采用岛津SPM-8100FM调频模式在分子水平表征方解石(104)晶面的晶格结构;同时采用其独特的Z-X扫描技术,清晰地观察到方解石与水介质之间的界面结构。

关键词: 扫描探针显微镜 方解石 晶体结构 固液界面

方解石为一种碳酸钙矿物,在大自然、生物体中广泛存在,具有重要的生物作用,如参与生物矿化,即在一定的生理微环境下,生物体通过调控生物大分子,生成无机矿物。在分子水平表征方解石的晶体结构,对解析生物矿化的过程及内在机理具有重要的作用。

目前X射线衍射技术、透射电子显微镜等均可表征材料的晶体结构。如X射线衍射技术可分析材料的晶型、晶格常数、结晶度等信息,但无法直接观察到晶格内部原子的周期排列。透射电子显微镜技术可解决上述问题,但其测试条件严苛,需在真空、高压条件下进行测试,且样品制备繁杂。而扫描探针显微镜在常温常压下利用探针与样品表面微弱的原子间相互作用,即可在分子水平实现对样品晶体结构的高分辨表征,且样品无需特殊处理,易于操作、便于推广。同时,利用岛津独特的Z-X扫描技术可对材料与周围介质之间的界面进行观察,结合常规的二维平面(XY面)表征,可建立材料的三维空间结构,对深入研究材料的形成机理具有重要的推动作用。

本文采用岛津岛津SPM-8100FM,在水溶液环境中,对方解石(104)晶面的晶格结构及其与水的界面形貌进行表征。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-8100FM



图 1. 扫描探针显微镜 SPM-8100FM

1.2 分析条件

模式: 调频模式

扫描环境: 液体(水)环境中

探针: 弹性系数 42 N/m

扫描范围: 5 nm x 5 nm (X-Y 面)

像素: 256 x 256

3 nm x 5 nm (Z-X 面)

1.3 样品及处理

用刀片从块状方解石上撬取小片方解石，然后用 AB 胶将获得的小片方解石固定在液体池中，其中，新解离的面朝上作为测试面。

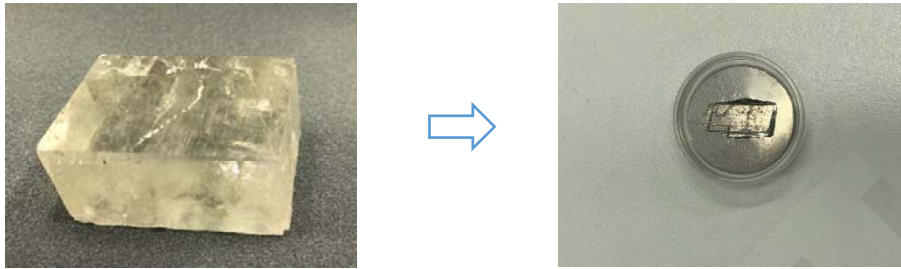


图 2. 样品光学图片：左图为块状方解石图片，右图为固定在液体样品池中的片状方解石图片

2 结果与讨论

2.1 方解石 (104) 晶面的晶格结构

SPM-8100FM 通过使用图 3 的液体样品池，可以在溶液中进行样品的观察测试。

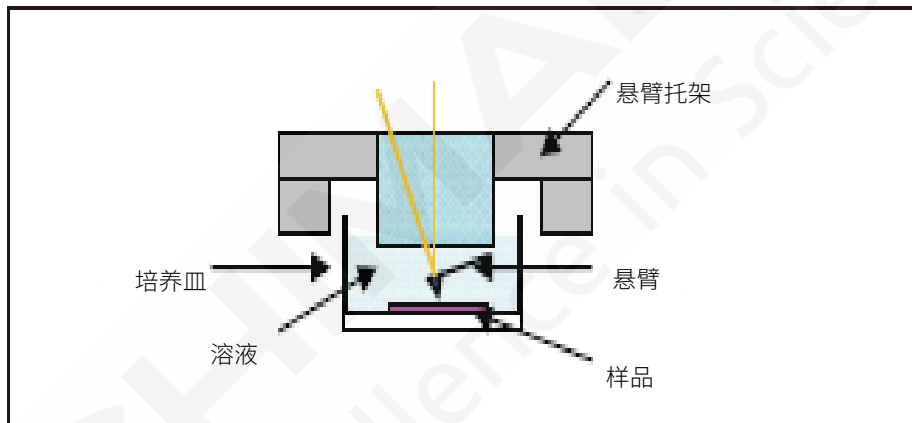


图 3. 液体样品池示意图

首先采用 SPM-8100FM 调频模式在 $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ 范围内进行 XY 面扫描，表征方解石的晶格结构，如图 4 (a) 所示。由图可以观察到规整周期排列的晶格结构，其晶胞尺寸为 $0.82\text{ nm} \times 0.42\text{ nm}$ (图中红色虚线框)，理论上两个单位矢量的长度应分别为 0.81 和 0.50 nm ，如图 4 (b) 所示^[1]。其中短轴方向的测试值与理论值中存在一定的偏差，其原因是由于测试过程中的热漂移造成的。另外，本文与传统调幅模式的 SPM 在相同扫描范围所得方解石的晶格结构进行对比(图 5)，发现传统调幅模式的仪器所得图像的分辨率较低，无法清晰的观察到方解石 (104) 面的周期性结构，充分证明了 SPM-8100FM 在高分辨测试方面具有巨大的优势。

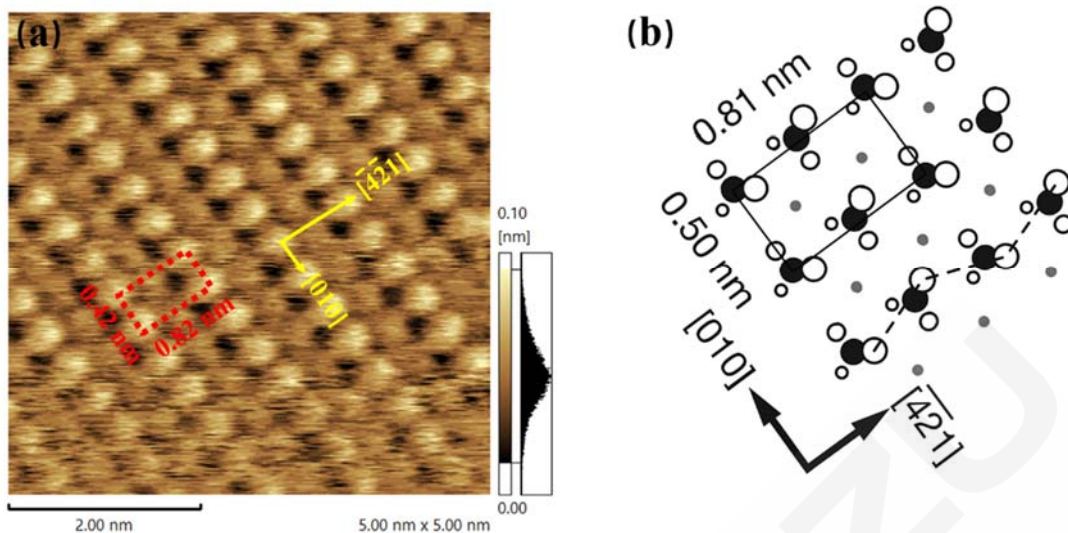


图 4. 采用 SPM-9100FM 调频模式所得方解石的 SPM 图。

(a) 方解石 (104) 面的高分辨图, (b) 方解石 (104) 面的理论晶格模型

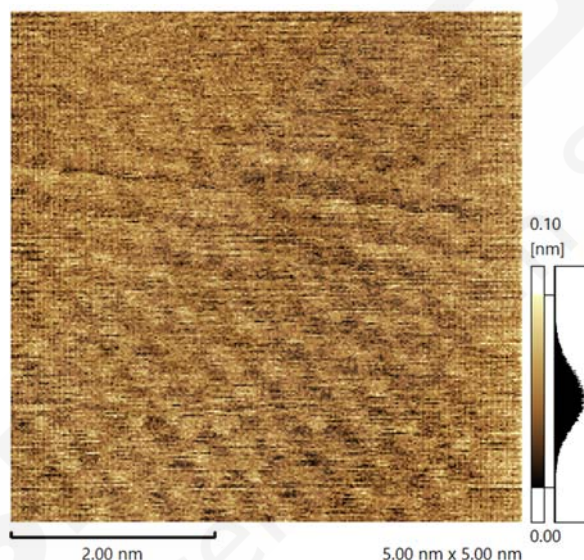


图 5. 采用传统调幅模式的仪器扫描所得方解石的 SPM 图

2.2 方解石/水界面结构

SPM-8100FM 调频模式可以进行固液界面 Z-X 方向的测试研究。其测试原理是：振动的探针受到外力作用时，其自身的振动频率会发生偏移，受到外力越大，其振动频率的偏移值越大。利用该技术可表征方解石与水介质的界面结构，其结果如图 6 所示。图中黑色区域为方解石，其上方狭长的亮蓝色区域即为方解石表面吸附的规整排列水分子层，其中红色虚线框内较亮部分为水分子。图中曲线分别为 Z 方向上（深黄色与蓝色处）深度与探针振动频率偏移值的曲线图。该实验结果与理论计算模型^[2]（图 7）相符合，更重要的是，测试所得的第一层水分子距方解石表面的距离为 0.15 nm，第二层水分子距方解石表面的距离为 0.34 nm，与文献中给出的理论计算数据（第一层水分子距固体表面 0.12~0.23 nm，第二层水分子距固体表面 0.3~0.35 nm）相一致。该数据的获得为进一步分析方解石与水分子的相互作用，提供了直接的实验支持。

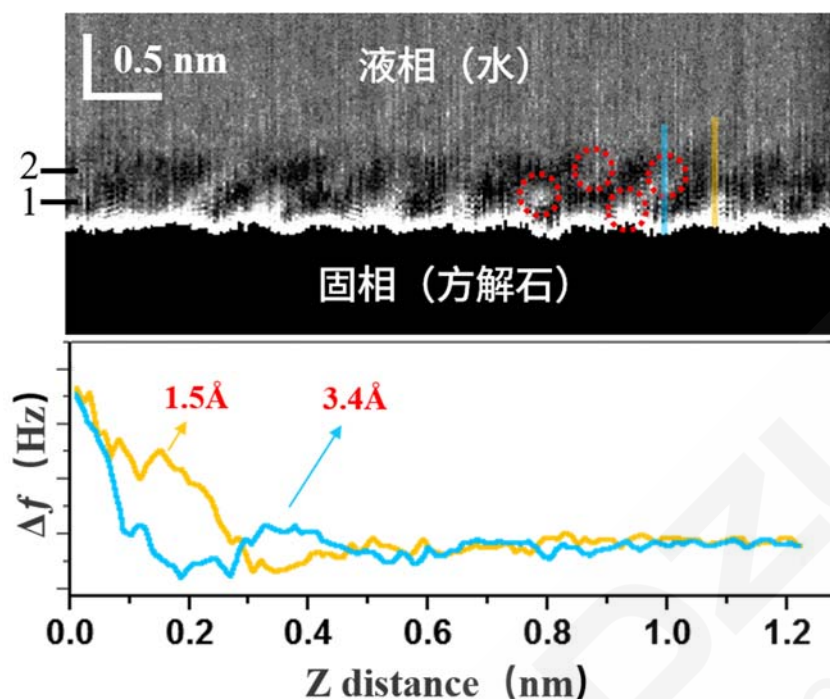


图 6. SPM-8100FM 在固液界面 Z-X 方向扫描所得方解石的 SPM 图及水分子分层信息

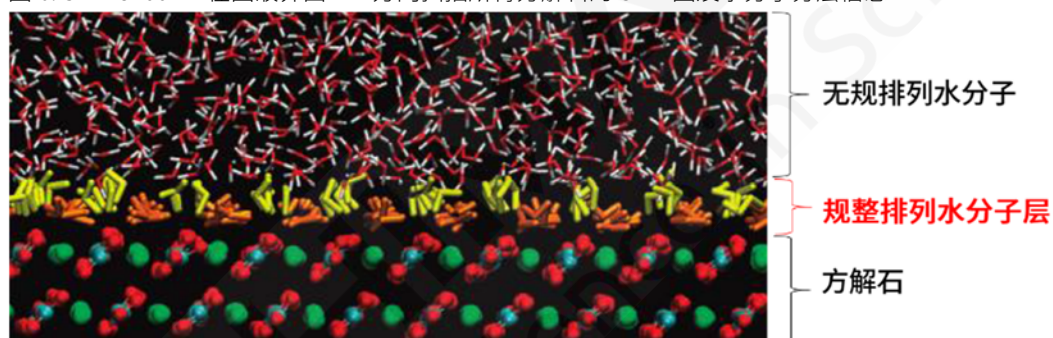


图 7. 方解石与水分子的理论计算模型图

3 结果与讨论

本文采用 SPM-8100FM 调频模式在对方解石 (104) 晶面 (XY 平面) 的晶格结构进行分子水平表征的同时, 借助其独有的 Z-X 扫描技术, 对方解石与水的界面结构进行了观察, 有望构建方解石的三维结构模式, 为后续研究方解石的形成机理及其在生物矿化中的重要作用提供实验依据。

参考文献

- [1] Hirotake Imada, Kenjiro Kimura, and Hiroshi Onishi. Langmuir **2013**, 29, 10744–10751.
 [2] Paolo Raiteri, Julian D. Gale, David Quigley and P. Mark Rodger. J. Phys. Chem. C **2010**, 114, 5997–6010.

粉末压片 X 射线荧光法快速测试石灰石主次成分

摘要: 石灰石样品用塑料环作模具, 使用自动压样机在一定压力下压制成片, 使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 荧光仪建立了快速测试石灰石样品中 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 P 、 S 、 TiO_2 等元素的分析方法。实验结果表明, 压片法操作简单方便、使用成本低廉、能够满足生产要求。该方法工作曲线线性良好, 相关系数优良 ($R>0.999$), 同时评价了方法准确度和精度。

关键词: 石灰石 粉末压片法 MXF-N3 Plus 多道同时型

石灰石, 一般指石灰岩(Limestone), 主要以方解石为主、伴有白云石、菱镁矿等碳酸盐矿物。按沉积地区可分为海相沉积和陆相沉积, 是地壳中分布最广的矿产之一。石灰岩在冶金、建材、化工、农业及其它特殊工业都是重要的工业原料。尤其是水泥工业、玻璃工业、光伏工业被广泛使用。因此, 石灰石工业的生产发展前景广阔, 开拓石灰石深加工增值产品也是一个发展方向。

石灰石传统的化学分析方法, 化学试剂污染环境, 步骤繁琐, 浪费人力物力; 石灰石快速检测—X 射线荧光分析方法, 也被重视起来。

本文采用与石灰石、石灰岩等粉末标样, 塑料环作模具压片成型, 采用固定通道型 MXF-N3 Plus 荧光仪, 建立了定量工作曲线, 分析了石灰石中的相关元素, 方法快速准确、操作方便快捷, 测试结果满足国标《YS/T703-2014 石灰石化学分析方法 X 射线荧光光谱法》的精度要求。



图1. 石灰石



图2. MXF-N3 Plus仪器

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪: MXF-N3 Plus(图 2)

自动压片机: MP-50 型

振动磨: ZHN-1B 型

1.2 分析条件

1.2.1 压片机工作条件

工作压力: 300 KN

加压方式: 持续加压

加压时间: 30 秒

泄压方式: 缓慢泄压

1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

化合物	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2 θ /°
Fe ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-145	57.506
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-135	108.930
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	144.500
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-155	113.110
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	15-105	45.170
K ₂ O	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	20-130	136.806
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-110	22.896
P	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	15-135	141.036
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	15-140	144.540
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-130	86.150

注：相同分析条件，多元素同时分析，测试时间共计 40 秒。

2 样品前处理及制备

石灰石样品经过 105℃烘干、用振动磨研磨（粒径<0.125 mm）处理，取 10 g(基本定量)放入塑料环中间（塑料环置于下压头表面上），用称样勺压平，使得样品填满整个塑料环，将装满样品的塑料环下压头放置在压片机下压头位置上，使上下压头垂直对齐，启动压片机自动完成压片，编号备用。

3 结果与讨论

3.1 标准样品

石灰石、石灰岩等标准样品的梯度范围应尽可能能够覆盖生产测试需求，按优化的分析条件建立元素工作曲线，分析线性范围宽，适用性广。

表 2. 标样各元素覆盖范围表

范围	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P	TiO ₂
下限	0.10	0.15	0.10	35.00	0.10	0.03	0.003	0.001	0.005
上限	0.60	5.00	1.00	56.00	13.00	0.45	0.050	0.020	0.060

3.2 工作曲线

按照优选分析条件，建立工作曲线，曲线线性良好,相关系数 R 在 0.999~1.000 之间。可以使用该工作曲线测试石灰石、石灰岩类样品。部分元素工作曲线如下图 3：

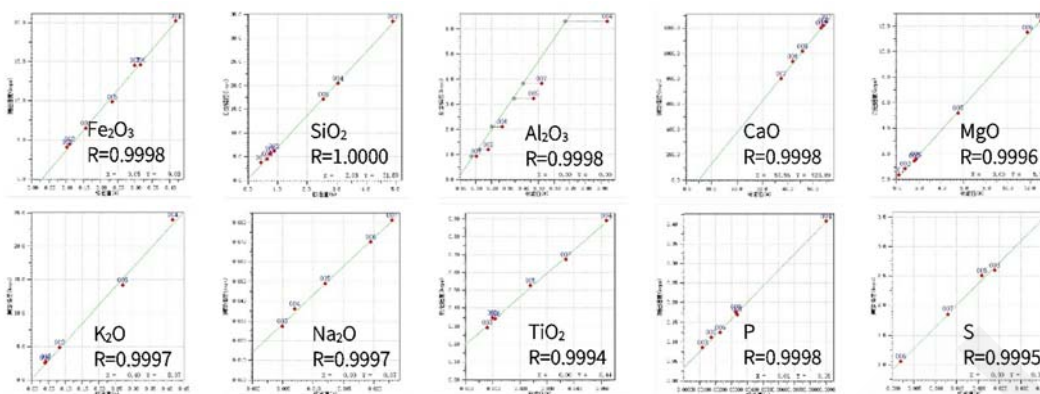


图 3. 部分元素工作曲线

3.3 精度实验

选同一个压片样品，连续动态测试 10 次结果，统计结果如下，见表 3。

表 3. 方法精密度试验结果 (%)

序号	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P	S	TiO ₂
N=1	0.12	0.073	0.028	54.88	0.97	0.0054	0.0078	0.0023	0.0174	0.0039
N=2	0.12	0.072	0.027	54.87	0.94	0.0056	0.0075	0.0022	0.0166	0.0038
N=3	0.12	0.070	0.027	54.87	0.94	0.0058	0.0077	0.0022	0.0166	0.0037
N=4	0.12	0.072	0.027	54.86	0.94	0.0059	0.0078	0.0022	0.0168	0.0038
N=5	0.12	0.070	0.028	54.85	0.96	0.0057	0.0074	0.0022	0.0167	0.0038
N=6	0.12	0.073	0.027	54.84	0.95	0.0058	0.0076	0.0021	0.0170	0.0039
N=7	0.11	0.072	0.027	54.83	0.97	0.0059	0.0076	0.0023	0.0170	0.0038
N=8	0.12	0.073	0.027	54.81	0.95	0.0058	0.0074	0.0022	0.0166	0.0036
N=9	0.12	0.071	0.027	54.88	0.95	0.0060	0.0077	0.0022	0.0170	0.0039
N=10	0.11	0.072	0.027	54.83	0.94	0.0060	0.0073	0.0022	0.0167	0.0038
Ave	0.12	0.072	0.027	54.85	0.95	0.0058	0.0076	0.0022	0.0168	0.0038
STD	0.0021	0.0011	0.0005	0.0234	0.0111	0.0002	0.0002	0.0000	0.0003	0.0001
RSD	1.77	1.56	1.78	0.04	1.17	3.10	2.14	2.17	1.52	2.26

3.4 重复性实验

选用同一石灰石样品压制 2 个 S1 和 S2 样片，在重复性条件下测定 2 次，得到重复性结果满足国标 YS/T703-2014 中重复性 r 要求（两次极差 R 小于重复性 r 值），结果见下表 4。

表 4. 准确度结果 (%)

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P	S	TiO ₂
S1	0.14	0.41	0.2	55.38	0.38	0.054	0.0094	0.0036	0.0034	0.0079
S2	0.14	0.42	0.21	55.26	0.39	0.054	0.0103	0.0041	0.0031	0.0087
平均值	0.14	0.415	0.205	55.32	0.385	0.054	0.0098	0.0038	0.0032	0.0083
差值 R	0.00	0.01	0.01	0.12	0.01	0.00	0.0009	0.0007	0.0003	0.0008
重复性 r	0.05	0.12	0.035	0.38	0.12	0.04	/	/	/	/

注：“/”表示国标中未规定重复性 r 要求。

3.5 准确度比对实验

利用石灰石压片工作曲线，测试不同石灰石样品，分析结果与化学分析结果对比见下表 5。参照化学分析方法行业标准 YS/T 703-2014《石灰石化学分析方法-X 荧光光谱法测定元素含量》中分析误差要求（压片法），测试分析误差小于行标要求。行标最大允许误差($\leq 0.60\%$)。

表 5. 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	K ₂ O
石灰石 1#	XRF 值	0.12	0.073	0.028	54.88	0.97	0.0023	0.037	0.0074
	化学值	0.13	0.069	0.025	55.03	1.01	0.0020	0.034	0.0068
	差值	-0.01	0.004	0.003	-0.15	-0.04	0.0003	0.003	0.0005
	允许差	0.04	0.10	0.008	0.60	0.10	/	/	/
石灰石 2#	XRF 值	0.14	0.41	0.20	55.38	0.38	0.0036	0.0040	0.054
	化学值	0.16	0.44	0.18	55.06	0.40	0.0041	0.0036	0.050
	差值	-0.02	-0.03	0.02	0.32	-0.02	-0.0005	0.0004	0.04
	允许差	0.04	0.10	0.05	0.60	0.10	/	/	/

注：“/”代表行标中未要求。

4 结论

采用自动压样机将石灰石和石灰岩粉末样品压制成片，建立石灰石压片法工作曲线，使用岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪建立了快速测试石灰石中主次成分的分析方法。该方法工作曲线线性良好，方法精密度高，准确度良好，操作方便快捷，可以满足生产工艺中的质量控制需要，是一种快速检测石灰石的有效方法。

X 射线荧光玻璃熔片法快速测试磷矿石主成分

摘要：磷矿石样品和合适的熔剂按一定比例混匀后置于铂金坩锅中，滴加适量脱模剂经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 Plus 固定通道型 X 射线荧光仪，建立了快速测试磷矿石中 P_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 MnO 等元素的分析方法。实验结果表明，玻璃熔片法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应对测试结果的影响，提高了测试精度和准确度；该方法工作曲线线性良好，相关系数优良 ($R>0.999$)，方法测试精度高、结果准确度高。

关键词：磷矿石 玻璃熔片法 MXF-N3 Plus 固定通道型

磷矿石是含有大量磷物质的矿石，是一种重要的矿产资源，在工业上作为提取磷的主要含磷矿物是磷灰石，其次还有硫磷铝锶石、鸟粪石和蓝铁石等。矿物中的磷多是以正磷酸盐形态存在，有磷酸钙、磷灰石、磷酸铁矿等。广泛应用于工业、农业、化工、纺织、玻璃、陶瓷等领域。

近年来，随着新能源汽车、储能工业蓬勃发展，新能源电池的需求进一步扩大。作为新能源锂电池正极材料之一的磷酸铁锂 ($LiFePO_4$) 的需求量逐年稳步上升。如果说磷肥带来的是磷矿石的刚性需求，那么磷酸铁锂带来的则是增量需求。

而磷矿石品质判定主要以 P_2O_5 含量高低来评定品质等级；传统的化学分析测定磷矿石主成分的方法，使用的化学试剂污染环境，操作步骤繁琐，浪费人力物力。

本文利用磷矿石标样、相关标准物质等配置含量梯度的标样，与熔剂按比例混匀，高温熔融制成玻璃熔片，用固定通道型 MXF-N3 Plus 荧光光谱仪，建立玻璃熔片法定量工作曲线，分析了磷矿石主成分，方法快速准确、精度高、重复性好，操作简单。



图1. 磷矿石



图2. MXF-N3 Plus仪器

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus(上图 2)

四硼酸锂偏硼酸锂混合溶剂：优级纯

自动熔样炉：TNRV—01C 型

脱模剂：50% NH_4I 水溶液(分析纯)

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

前静置时间：180 秒

炉体摆动时间：720 秒

后静置时间：10 秒

1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

化合物	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2 θ /°
P ₂ O ₅	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	15-125	141.036
Fe ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-155	57.506
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-150	108.930
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-145	144.500
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-155	113.110
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-110	45.170
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	62.968
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-130	86.150
K ₂ O	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	20-135	136.806
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-105	22.896

注：相同分析条件，多元素同时分析，测试时间共计 40 秒。

2 样品前处理及制备

将研磨制备好（粒径 180 目左右）磷矿石样品经过 105°C 烘干 2 小时，准确称取适量熔剂、适量磷矿石样品混合均匀，转移至铂黄坩埚中，加入 50% 碘化铵脱模剂若干滴，放入自动高温熔样炉中，自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后置于干燥器中待测试。

3 结果与讨论

3.1 标准样品

市售磷矿石标准样品的数量较少，所以本方法以磷矿石标样为主、辅以其他相关标准物质及纯物质，配置高低梯度合适的标样点，按优化的分析条件建立元素工作曲线，分析线性范围宽，适用性广。

表 2. 标样各元素覆盖范围表 (%)

范围	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
下限	0.06	0.50	3.00	0.50	6.00	0.30	0.02	0.03	0.10	0.05
上限	38.05	5.05	53.00	31.20	53.00	15.50	0.10	5.00	7.50	6.30

3.2 工作曲线

按照优选分析条件，建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数 R 在 0.999~1.000 之间。部分元素工作曲线如图 3：

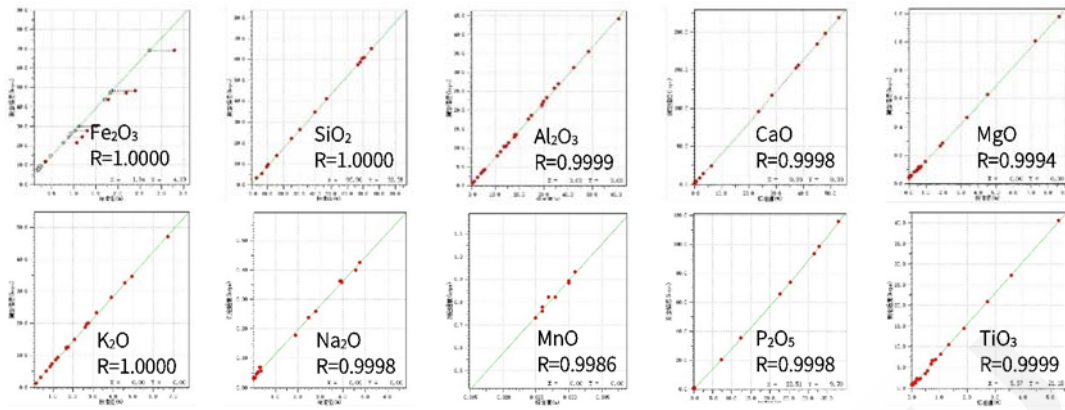


图 3. 部分元素工作曲线

3.3 精度实验

选磷矿石样品，连续动态测试 10 次结果，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3. 方法精密度试验结果 (%)

序号	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂
N=1	24.29	1.78	24.50	4.77	36.19	1.83	2.94	0.29	0.060	0.26
N=2	24.26	1.78	24.49	4.79	36.14	1.81	2.94	0.29	0.060	0.26
N=3	24.28	1.78	24.46	4.78	36.16	1.85	2.94	0.30	0.060	0.26
N=4	24.25	1.78	24.47	4.76	36.13	1.81	2.94	0.29	0.060	0.26
N=5	24.26	1.78	24.45	4.78	36.14	1.81	2.93	0.31	0.060	0.26
N=6	24.24	1.79	24.43	4.80	36.19	1.83	2.94	0.30	0.058	0.26
N=7	24.21	1.79	24.42	4.80	36.14	1.83	2.93	0.30	0.058	0.26
N=8	24.20	1.79	24.45	4.79	36.18	1.83	2.93	0.30	0.059	0.26
N=9	24.28	1.78	24.47	4.78	36.14	1.83	2.94	0.29	0.058	0.26
N=10	24.21	1.79	24.45	4.79	36.14	1.83	2.93	0.30	0.059	0.26
Ave	24.25	1.78	24.46	4.79	36.15	1.82	2.94	0.30	0.059	0.26
SD	0.031	0.005	0.025	0.011	0.024	0.012	0.003	0.005	0.001	0.001
RSD	0.13	0.30	0.10	0.23	0.07	0.68	0.09	1.58	1.62	0.43

3.4 准确度实验

利用磷矿石工作曲线，测试不同磷矿石样品得到分析结果，和化学分析结果对比见下表 4。样品测试结果参考国标 GB/T 35996-2018《磷矿石和磷精矿中八种元素含量的快速测定 X 射线荧光光谱法》中规定元素分析误差要求的范围，测试元素的分析误差小于国标要求。

表 4. 准确度结果 (%)

样品	方法	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
FJ-2	XRF 值	31.98	0.65	15.38	0.80	44.88	0.78	0.66	0.22
	化学值	32.11	0.62	15.47	0.83	44.70	0.83	0.62	0.19
	差 值	-0.13	0.03	-0.09	-0.03	0.18	-0.05	0.04	0.03
	GB 允许差	0.40	0.10	0.45	0.15	0.60	0.10	0.08	0.10

N523	XRF 值	17.94	1.28	34.29	1.70	35.16	7.33	1.15	0.14
	化学值	18.01	1.33	34.37	1.75	35.27	7.39	1.19	0.19
	差 值	-0.07	-0.05	-0.08	-0.05	-0.11	-0.06	-0.03	-0.05
	GB 允许差	0.30	0.20	0.45	0.20	0.60	0.28	0.12	0.10

注：表中数据是烧损折算后结果。

另外，磷矿石及磷精矿样品的灼烧减量差异较大，测试分析时要考虑灼烧减量对分析结果的影响，参照国标 GB/T1875-1995《磷矿石和磷精矿灼烧减量的测定 重量法》测定磷矿石样品的灼烧减量，根据灼烧减量对分析结果进行平衡折算。同时利用灼烧后的样品进行熔片，可以避免个别特殊样品对铂金坩埚造成腐蚀。

4 结论

磷矿石样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用磷矿石、标物配置的含量梯度标样建立元素标准工作曲线，在岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪上快速测试磷矿石中主次成分的分析。该方法工作曲线线性良好，方法精密度高，准确度良好，操作方便快捷，是一种快速检测磷矿石的理想测试方法。同时，玻璃熔片法可以消除矿物效应、颗粒度效应、组织效应对分析结果的影响，从而提高了分析磷矿石样品的检测精度和准确度。

MXF-N3 Plus 玻璃熔片法测试硅石中化学成分

摘要：硅石样品和特定混合溶剂按合适比例混匀，加入合适脱模剂置于铂黄坩埚中，在高温熔融炉中熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（MXF-N3 Plus）测试硅石样品化学成分 SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO、TiO₂、MnO、P₂O₅、K₂O、Na₂O 等元素，实验结果表明，该方法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应对分析结果的影响，利用有含量梯度的硅石标样建立标准工作曲线，元素曲线线性良好，相关系数都在 0.998 以上，该分析方法的准确度和分析精度优于国标 GB/T 3404-82 和 GB/T 7143-2010 之规定要求。

关键词：硅石 玻璃熔片 MXF-N3 Plus

硅石是脉石英、石英岩、石英砂岩的总称。结晶硅石外观一般呈乳白色、灰白色、淡黄色以及红褐色。硅石的主要成分是二氧化硅，化学式为 SiO₂，二氧化硅是制造各种玻璃、光导纤维、电子工业的重要部件、光学仪器、工艺品和耐火材料的原料，也是石英耐火材料和烧制硅铁的主要原料。除此之外，二氧化硅还可以作为润滑剂，是一种优良的流动促进剂，主要作为润滑剂、抗黏剂、助流剂等，用途非常广泛。对于硅石样品成分测定，多数采用传统的化学分析方法，分析周期长、污染环境，逐渐被仪器分析所替代。

本文选用特定溶剂与硅石试样按一定比例混匀，在高温熔融炉中制成玻璃熔片，在 X 射线荧光仪器上建立工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。同时玻璃熔片法不仅能消除试样的矿物效应、组织效应和颗粒度效应，并且准确度和重复性良好。



1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：30% NH₄I 水溶液(用分析纯碘化铵配制)

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

炉体摆动时间：720 秒

前静置时间：180 秒

后静置时间：10 秒

1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2 θ / $^\circ$	测量时间 /s
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-165	108.93	40
Fe ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	57.506	40
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-130	144.50	40
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	25-95	113.11	40
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-100	45.17	40
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	86.15	40
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-100	62.968	40
P ₂ O ₅	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.036	40
K ₂ O	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	30-135	136.806	40
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-104	22.896	40

2 样品前处理

称取适量熔剂、适量硅石样品混合均匀，转移至铂黄坩锅中，加入碘化铵脱模剂，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后按仪器设定的工作条件进行测定。

3 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用硅石标样、国家标准物质、行业标准物质、配制成分合适的梯度标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

表 2. 部分标样成分表

标样编号	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
YSBC28761-95	99.42	0.05	0.25	0.045	0.0083	0.077	0.055	0.0073	0.0015	0.00074
YSBC28762-95	98.5	0.192	0.596	0.105	0.174	0.13	0.124	0.013	0.003	0.003
93-28	98.5	0.188	0.593	0.102	0.171	0.14	0.128	0.012	0.004	0.0029
YSBC28764-94	94.92	0.37	2.42	0.043	0.042	1.41	0.32	0.0083	0.0045	0.005
YSBC13804-94	97.23	1.14	0.26	0.56	0.067	0.067	0.018	0.017	0.0044	0.017
GBW03114	89.59	0.48	5.48	0.34	0.16	2.07	1.09	0.102	0.014	0.01

3.2 工作曲线

用选定硅石标准样品按本方法分析条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.998~1.000 之间；部分元素曲线如图 1：

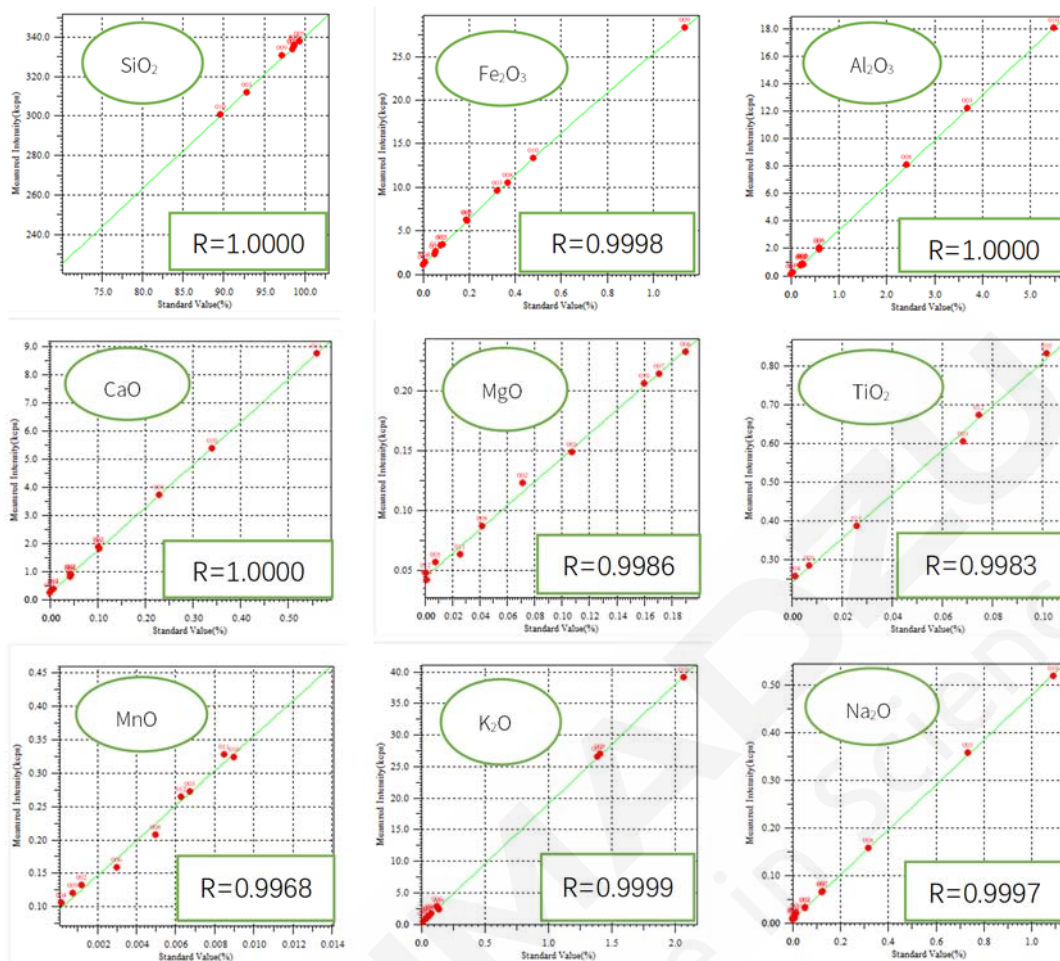


图 1. 部分元素工作曲线

3.3 精度实验

选硅石样品，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3. 硅石样品方法精度试验结果

序号	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
N=1	97.91	0.131	1.16	0.067	0.041	0.056	0.0073	0.503	0.017
N=2	97.91	0.132	1.16	0.068	0.042	0.055	0.0071	0.501	0.019
N=3	97.83	0.131	1.18	0.066	0.042	0.058	0.0069	0.501	0.019
N=4	97.88	0.130	1.17	0.067	0.041	0.056	0.0070	0.502	0.020
N=5	97.90	0.131	1.16	0.067	0.040	0.056	0.0065	0.502	0.021
N=6	97.90	0.131	1.16	0.066	0.039	0.055	0.0067	0.501	0.017
N=7	97.83	0.132	1.16	0.068	0.038	0.058	0.0067	0.502	0.016
N=8	97.82	0.131	1.17	0.068	0.042	0.057	0.0073	0.502	0.019
N=9	97.78	0.131	1.17	0.067	0.040	0.057	0.0063	0.502	0.020
N=10	97.87	0.131	1.17	0.067	0.039	0.055	0.0069	0.502	0.020
Ave	97.86	0.131	1.16	0.067	0.041	0.056	0.0069	0.502	0.019
STD	0.0455	0.0004	0.0064	0.0006	0.0015	0.0011	0.0003	0.0007	0.0017
RSD	0.05	0.31	0.55	0.93	3.66	1.98	4.86	0.14	9.07

3.4 准确度实验

利用硅石工作曲线，测试不同硅石样品，得到分析结果，和手工分析结果对比见下表 4。从表 4 可以看出，参考国标 GB/T 7143-2010《铸造用硅砂化学分析方法》之规定元素，远小于国标允许分析误差要求(最大误差 $\leq 0.50\%$)。

表 4. 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
硅石 2#	XRF 值	0.192	98.500	0.596	0.105	0.174	0.013	0.0030	0.130	0.124
	化学值	0.185	98.420	0.585	0.112	0.166	0.013	0.0026	0.123	0.127
	差值	0.007	0.08	0.011	-0.007	0.008	0	0.0004	0.007	-0.003
硅石 4#	XRF 值	0.370	94.92	2.420	0.043	0.042	0.0083	0.0045	1.410	0.320
	化学值	0.361	95.03	2.450	0.038	0.048	0.0078	0.0048	1.443	0.350
	差值	0.009	-0.11	-0.03	0.005	-0.006	0.0005	-0.0003	-0.033	-0.03

4 结论

硅石样品经高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好；同时采用玻璃熔片法处理硅砂样品，克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而可以提高分析硅石样品的检测效率，可作为硅石类样品主量元素测定的一种高效、可靠、环保的检测手段。

多道同时型 X 射线荧光 MXF-N3 Plus 玻璃熔片法快速测试硅砂中主要成分

摘要：硅砂样品和合适的熔剂按一定比例混匀，加入脱模剂置于铂黄坩埚中，经高温熔融制成玻璃熔片，建立了使用多道同时型 X 射线荧光光谱仪（岛津 MXF-N3 Plus）快速测试硅砂样品中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 、 K_2O 和 Na_2O 等元素的分析方法。实验结果表明，高温熔片法能消除矿物效应、组织效应和颗粒度效应。该方法元素曲线线性良好，相关系数都在 0.99 以上，方法准确度和精度优于国标 GB/T 3404-1982 和 GB/T 7143-2010 的规定要求。

关键词：硅砂 高温玻璃熔片 MXF-N3 Plus 多道同时型

硅砂，又名二氧化硅或石英砂。是以石英为主要矿物成分、粒径在 0.020 mm-3.350 mm 的耐火颗粒物，一般硅砂有普通硅砂、精制硅砂和高纯硅砂之分。纯度较高的硅砂为乳白色的，当杂质含量较多时，硅砂会呈现褐红色、浅棕色等颜色。

随着全球缺“芯”浪潮涌动，作为硅产业的核心原料的二氧化硅（硅砂）越来越紧俏，硅砂通过深加工后被用于 IT、新能源光伏、航空航天、军工等领域；另外还广泛用于玻璃制造业、铸造业、陶瓷及耐火材料、冶金、化工等工业领域。

使用传统的化学分析方法测定硅砂元素成分，前处理化学试剂污染环境，步骤繁琐，分析周期长，逐渐被仪器分析所替代。

本文使用硅砂与熔剂按一定比例混匀，高温熔融制成玻璃熔片，建立了多道同时型 X 射线荧光仪器玻璃熔片法，方法准确度高、重复性良好，方法简单快速。



硅 砂



MXF-N3 Plus仪器

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

无水四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：50% NH_4I 水溶液(用分析纯碘化铵配制)

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050 °C

炉体摆动时间：720 秒

前静置时间：180 秒

后静置时间：10 秒

1.2.2 元素测定分析条件

表 1. 元素测定分析条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHA	2θ /°	测量时间 /s
SiO ₂	K _α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-160	108.93	40
Fe ₂ O ₃	K _α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	57.506	40
Al ₂ O ₃	K _α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-135	144.50	40
CaO	K _α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-100	113.11	40
MgO	K _α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-100	45.17	40
TiO ₂	K _α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	86.15	40
MnO	K _α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	62.968	40
P ₂ O ₅	K _α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	15-105	141.036	40
K ₂ O	K _α	40	70	LiF	Ar Exatron	25-135	136.806	40
Na ₂ O	K _α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	20-105	22.896	40

2 样品前处理及制备

硅砂样品经过 105°C 烘干、研磨处理（粒径 120-150 目以上）达到分析要求，定量称取适量熔剂、适量硅砂样品混合均匀，转移至铂黄坩锅中，加入适量 50% 碘化铵脱模剂，放入自动高温熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后置于干燥器中备用，待分析测试。

3 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法以硅石标样为主、辅以相关标准物质，配置元素合适的梯度标准样品，按照设定的分析条件制作工作曲线，元素分析线性范围宽，适用性广。

表 2. 标样各元素覆盖范围表

含量范围	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
标样下限	85.00	0.050	0.20	0.04	0.008	0.05	0.010	0.007	0.001
标样上限	99.80	1.20	5.50	0.55	0.20	2.10	1.20	0.15	0.020

3.2 工作曲线

按本方法分析条件建立硅砂标准工作曲线，曲线线性良好，相关系数在 0.99~1.00 之间。部分元素曲线如图 1:

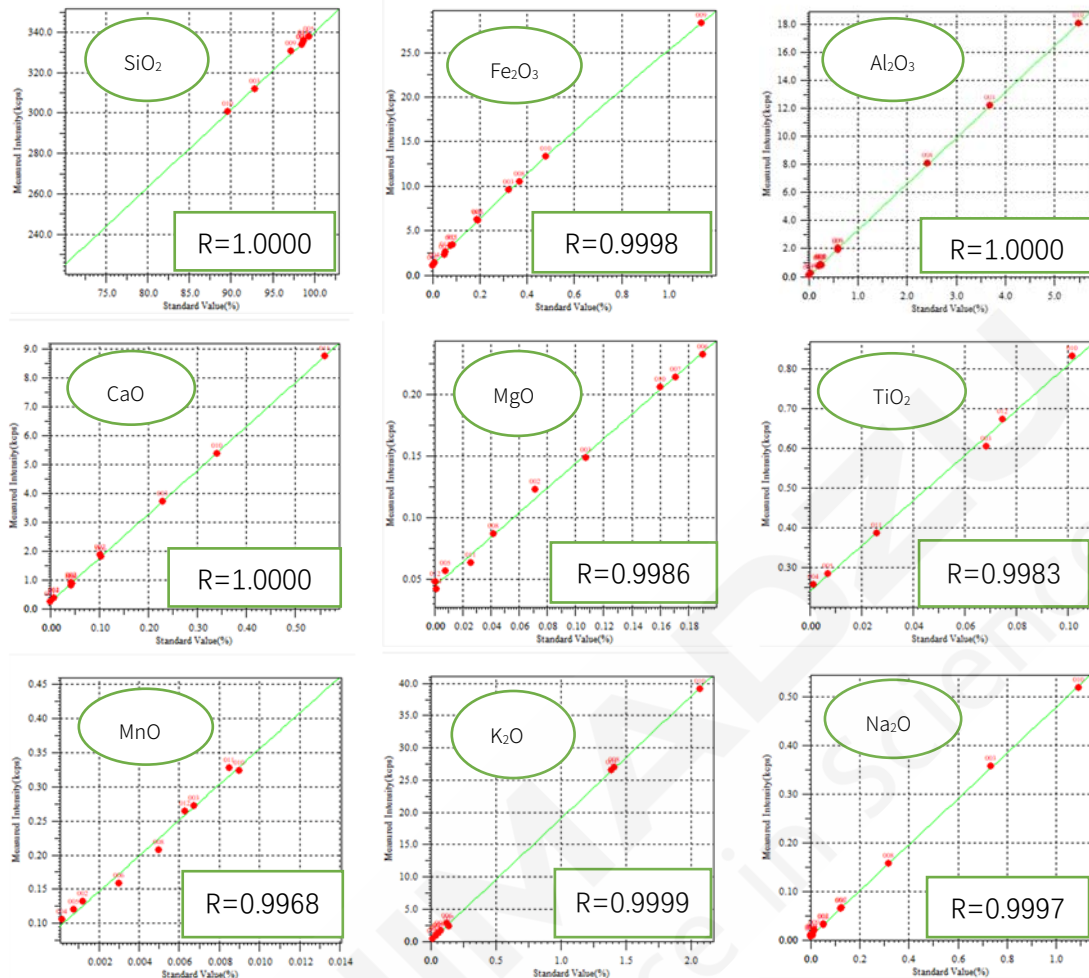


图 1. 部分元素工作曲线

3.3 精度实验

选硅砂样品，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3. 硅砂样品方法精度试验结果 (%)

序号	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
N=1	99.50	0.021	0.31	0.011	0.018	0.0018	0.0032	0.038	0.023
N=2	99.50	0.022	0.30	0.011	0.018	0.0017	0.0027	0.038	0.023
N=3	99.46	0.021	0.30	0.012	0.017	0.0017	0.0030	0.038	0.021
N=4	99.48	0.021	0.31	0.011	0.017	0.0019	0.0036	0.037	0.021
N=5	99.45	0.021	0.30	0.011	0.019	0.0019	0.0035	0.037	0.021
N=6	99.47	0.021	0.31	0.011	0.018	0.0016	0.0037	0.038	0.021
N=7	99.48	0.021	0.30	0.011	0.019	0.0016	0.0033	0.039	0.022
N=8	99.50	0.022	0.30	0.011	0.018	0.0019	0.0034	0.038	0.022
N=9	99.47	0.021	0.30	0.011	0.017	0.0018	0.0032	0.037	0.023
N=10	99.48	0.020	0.30	0.011	0.018	0.0018	0.0034	0.038	0.022
Ave	99.48	0.021	0.30	0.011	0.018	0.0018	0.0033	0.038	0.022
STD	0.019	0.0005	0.004	0.0004	0.0007	0.0001	0.0003	0.0006	0.0009
RSD	0.02	2.25	1.32	3.88	4.07	6.55	8.92	1.51	4.24

3.4 准确度实验

利用建立的工作曲线，测试不同硅砂样品，得到分析结果，和手工分析结果对比见下表 4。差值都小于

国标 GB/T 7143-2010 《铸造用硅砂化学分析方法》中规定元素分析误差要求的范围。国标允许分析误差要求($\leq 0.50\%$)。

表 4. 准确度结果 (%)

样品	方法	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
硅石 2#	XRF 值	0.093	98.51	0.84	0.077	0.066	0.02	0.0041	0.061	0.021
	化学值	0.085	98.42	0.87	0.071	0.061	0.016	0.0036	0.054	0.017
	差值	0.008	0.09	0.03	-0.006	0.005	0.004	0.0005	0.007	-0.004
硅石 4#	XRF 值	0.37	94.92	2.42	0.043	0.042	0.0083	0.0045	1.41	0.32
	化学值	0.351	95.13	2.46	0.038	0.048	0.0075	0.0051	1.45	0.34
	差值	0.019	-0.21	-0.04	0.005	-0.006	0.0008	-0.0006	-0.035	-0.02

4 结论

硅砂样品经高温熔融制成玻璃熔片，建立了使用岛津 MXF-N3 Plus 固定道型 X 射线荧光光谱仪快速测试硅砂中主次成分的分析方法。玻璃熔片法可以消除矿物效应、颗粒度效应、组织效应对分析结果的影响，从而提高了分析硅砂样品的检测精度和准确度。该方法工作曲线线性良好，方法精密度高，操作简单快捷。

ICP-OES 法测定页岩中的 13 种常微量元素

摘要: 本实验采用高压消解罐法前处理岩石样品, ICP-OES 法测定了页岩标准物质中的 13 种元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, $r>0.99940$, 可同时测定岩石中的常微量元素, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: ICP-OES 页岩 高压消解罐 同频同率

利用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)分析岩石中常微量元素已有报道, 多采用碱熔或者微波消解。碱熔法溶样比较彻底, 但容易造成炬管污染和雾化器堵塞, 如果稀释之后可降低离子浓度, 但分析微量元素时灵敏度不易达到; 微波消解法和高压消解罐则恰好解决了上述问题, 同时, 利用不同无机酸的添加体积, 在高温、高压的环境下, 对岩石类样品的溶解也可以比较完全。另外, 因岩石的基体比较复杂, 其成分多, 也难以用基体匹配的方法去测试。为解决这一问题, 可以基于同频同率的理念, 利用有定值的成分相近的标准物质制作标准曲线, 然后测定未知样品; 本文利用辉绿岩和安山岩制作标准曲线, 测定了页岩的标准物质, 总共13个元素, 方法操作简便, 分析速度大大提高, 精密度和准确度都达到相应国家标准方法规定的要求。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO_3 、 HF 和 HCl 试剂电子纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

(1) 选取安山岩(AGV-2)、辉绿岩(DNC-1)、页岩(SGR-1)于烘箱 50°C 烘干, 送至碎样室于玛瑙研钵碎样至200目待用。将待测样品于 105°C 烘干3小时左右。

(2) 准确称取50.00 mg样品于聚四氟乙烯溶样内弹中, 加几滴高纯水润湿样品, 同时作流程空白。

(3) 每个溶样内弹中加入1.50 mL高纯 HNO_3 (摇匀)、1.50 mL高纯 HF , 加盖及钢套密闭, 放入烘箱中在 195°C 保持48 h以上。

(4) 冷却后取出溶样内胆, 置于电热板上蒸至湿盐状, 再加入1 mL HNO_3 蒸干(以除去残余的 HF)。然后加入3 mL高纯 HNO_3 (1:1), 加盖及钢套密闭, 放入 150°C 的烘箱中保持24 h, 以保证对样品的完全提取, 冷却后定容至25 mL, 待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表1所示。

表1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速(L/min)	等离子气流速(L/min)	载气流速(L/min)	高频频率(MHz)	高频输出功率(kW)
径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

使用安山岩、辉绿岩拟合曲线，采用波长及浓度如表 2:

表2. 各元素标准曲线浓度及波长

元素	分析波长 (nm)	观测方式	标准曲线浓度			单位
			STD1	STD2	STD3	
Ba	455.403	径向	0	1140	118	μg/g
CaO	183.801	径向	0	5.2	11.49	%
Cr	205.552	径向	0	17	270	μg/g
Cu	324.754	径向	0	53	100	μg/g
K ₂ O	766.490	径向	0	2.88	0.234	%
Na ₂ O	589.592	径向	0	4.19	1.89	%
Ni	231.604	径向	0	19	247	μg/g
P ₂ O ₅	178.287	径向	0	0.48	0.07	%
Sr	407.771	径向	0	658	144	μg/g
TiO ₂	334.941	径向	0	1.05	0.48	%
V	292.402	径向	0	120	148	μg/g
Zn	213.856	径向	0	86	70	μg/g
Zr	339.198	径向	0	230	38	μg/g

2.2 部分元素的标准曲线

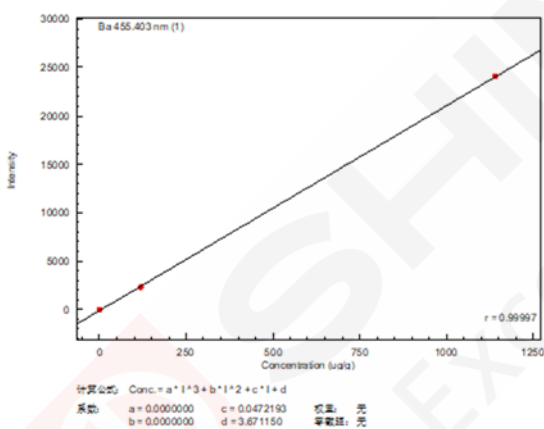


图 1. Ba 的标准曲线

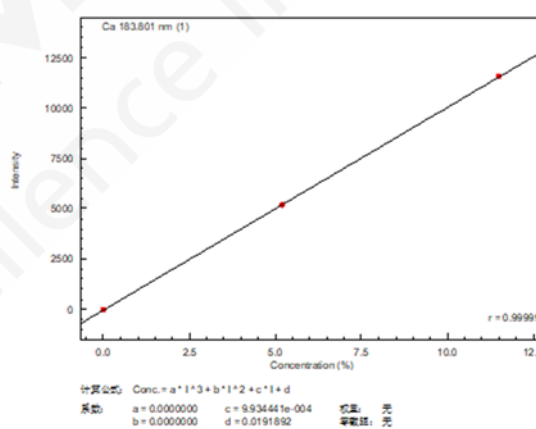


图 2. Ca 的标准曲线

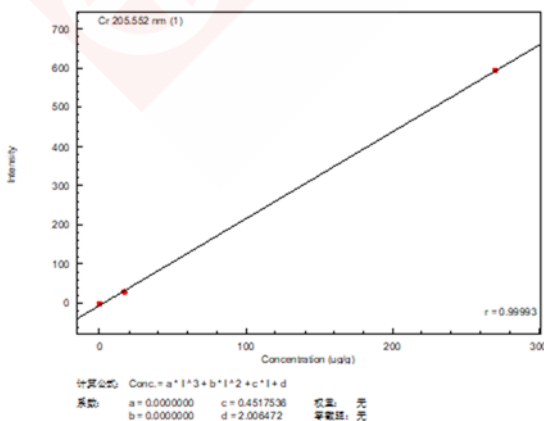


图 3. Cr 的标准曲线

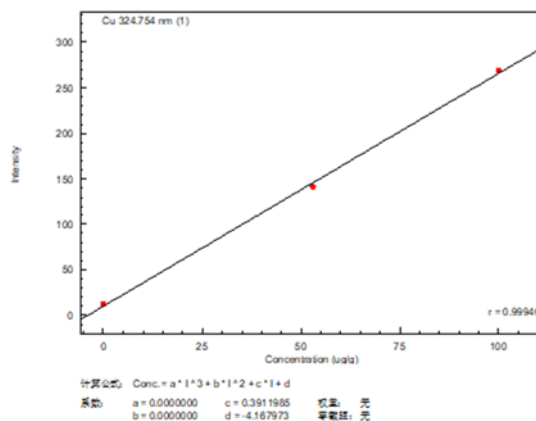


图 4. Cu 的标准曲线

2.3 样品分析及检出限

使用 ICP-OES 法直接测量页岩标准品中的常微量元素，同时对样品空白进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

表 3. 页岩岩石样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	页岩 SGR-1			
		标准值	测定值	RSD (%)	单位
Ba	0.01	290±40	287	1.46	µg/g
CaO	0.01	8.38±0.17	8.27	0.88	%
Cr	0.26	30±3	30.1	2.14	µg/g
Cu	0.13	66±9	68	1.99	µg/g
K ₂ O	1.45	1.66±0.1	1.68	0.55	%
Na ₂ O	0.04	2.99±0.13	2.9	0.01	%
Ni	0.57	29	27.2	2.19	µg/g
P ₂ O ₅	1.07	0.328±0.066	0.295	2.33	%
Sr	0.01	420±30	394	0.44	µg/g
TiO ₂	0.01	0.253±0.025	0.236	0.02	%
V	0.38	130±6	125	2.06	µg/g
Zn	0.16	74±9	76.2	1.46	µg/g
Zr	0.19	53	48.8	2.00	µg/g

3 结论

采用硝酸-氢氟酸密闭高压消解罐消解页岩样品，ICP-OES 法测定其中 13 种常微量元素的含量。该方法线性范围宽，检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于页岩岩石样品中常微量元素的定量分析。

偏硼酸锂碱熔-ICP-OES 法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分

摘要: 采用偏硼酸锂碱熔-ICP-OES 法测定了石灰岩样品中硅酸盐相的 Ca、Al、Mg、K、Ti、P 和 Si 元素的主成分含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好($r>0.9999$), 精密度高 $RSD<4\%$, 测定结果准确, 分析结果与标准值相吻合。可满足硫化物矿石样品中硅酸盐相的主成分元素的分析要求。

关键词: 地质 石灰岩 造岩元素 偏硼酸锂 ICP-OES

全岩样品中各元素的准确测试是地球科学研究的重要手段和依据。电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 技术为地矿样品中常量元素快速可靠的分析提供了手段。应用 ICP-OES 法进行矿物矿石多元素分析的首要问题是分解样品。本文采用偏硼酸锂碱熔分解岩石、土壤等地矿样品, 超声波振荡提取熔盐, ICP-OES 法测定其主成分, 尤其可有效解决分析 Si 和 Na 等元素酸溶前处理法无法满足分析要求的问题。该方法样品处理简单, 环境污染较小, 可满足硫化物矿石样品中硅酸盐相的主成分元素的分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO_3 、 HCl 为优级纯, $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 为分析纯, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理方法讨论

对于岩石、土壤等地矿样品, 目前常用消解方法是酸溶法或碱熔法。酸溶法的最大缺陷是因 HF 的使用而无法分析 Si 元素; 传统碱熔法多采用碳酸钠-过氧化钠或其他氧化性熔剂熔融。由于需要大量熔剂从而引入大量的盐类, 造成酸化提取后的溶液不能直接上机测定, 需要进一步分离, 或采用高倍稀释, 这样影响了分析的准确度及较低含量元素的测定限, 且无法测定 Na。

本文中使用的偏硼酸锂 ($LiBO_2$) 属于高熔点的非氧化性熔剂, 对试样有很强的分解能力, 使用少量即可将样品消解完全。而且使用 $LiBO_2$ 作为熔剂可检测 Si 和 Na 等传统消解方法无法检测的元素。对于测量地质样品中常量元素, 碱熔法会引入盐分。因此为了降低盐分造成的基质干扰, 本文中将取样量控制在 30 mg 左右。

称取 120 mg 无水 $LiBO_2$ 置于 10 mL 石墨坩埚中, 再准确称取 30.0 mg 样品, 与无水 $LiBO_2$ 混匀。将石墨坩埚放入瓷坩埚中, 并置于 $1050^\circ C$ 高温炉中熔融 15 min。取出坩埚, 立即将赤热的熔珠倒入装有 30 mL 5% 王水的 100 mL 烧杯中, 熔融物立即炸裂为细小的微粒。将烧杯放入超声波振荡器, 待熔盐完全溶解, 溶液清亮后 (约 15 min), 移入 25 mL 容量瓶中, 准确加入 1.0 mL 250 g/mL 的 Cd 溶液作为内标, 用 5% 的王水稀释至刻度, 摇匀备用。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测, 适合采用轴向和径向观测方式, 可获得较大线性范围, 实现高低元素含量同时分析。本试验的仪器工作条件如表 1 所示。

表1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/ 径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

将国家标准物质 GBW 07114、GBW 07401、GBW 07405 等同时消解并制备样品空白，根据标准物质的定值，测定后得到各元素校准曲线。如图 1~4 所示。

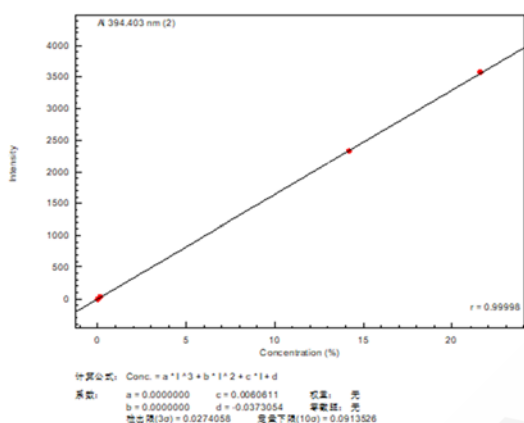


图 1. Al 元素标准曲线图

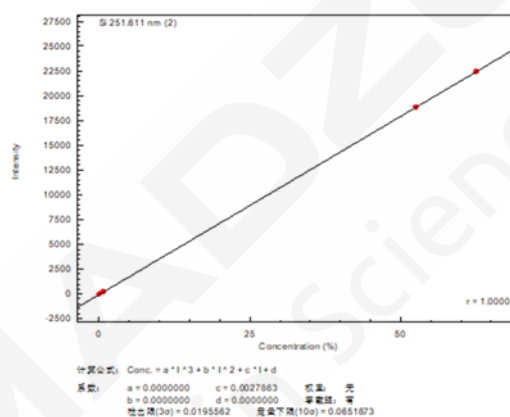


图 2. Si 元素标准曲线图

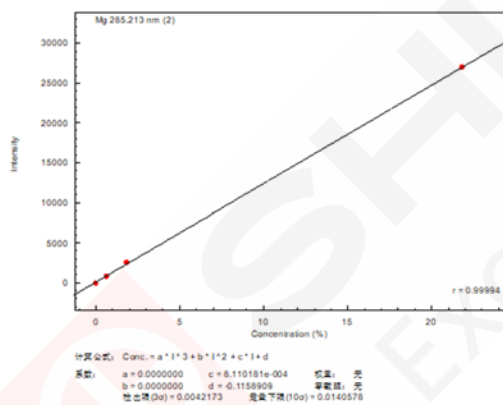


图 3. Mg 元素标准曲线图

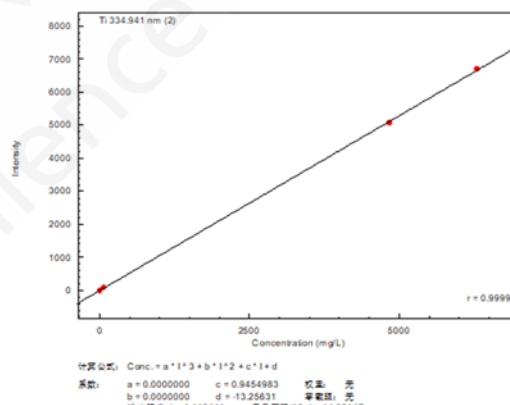


图 4. Ti 元素标准曲线图

2.2 样品分析结果及检出限

使用 ICP-OES 法直接测量石灰岩样品中的主成分，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果表明，分析结果与标准值吻合。结果如表 2。

表 3. 石灰岩样品分析结果

元素	波长 (nm)	观测方向	方法检出限 (%)	GBW07120 标准值(%)	测定结果 (%)	RSD (%)
CaO	317.933	径向	0.003	51.1±0.4	51.50	0.54
Al ₂ O ₃	394.403	径向	0.027	0.68±0.05	0.68	3.93
MgO	285.213	径向	0.004	0.71±0.09	0.62	1.25
K ₂ O	793.867	轴向	0.01	(0.15)	0.16	2.36
SiO ₂	212.412	径向	0.23	6.65±0.14	6.51	1.25
P	177.499	轴向	0.0027	0.0057±0.0007	0.0055	3.13
Ti	334.941	径向	0.0004	0.023±0.003	0.0202	0.40

3 结论

采用偏硼酸锂碱熔法前处理石灰岩样品，ICPE-9820 测定了样品中的硅酸盐相的主成分。该方法样品处理简单，环境污染较小，有效解决分析 Si 和 Na 等传统前处理方法无法满足分析要求的问题。实验结果表明，该方法线性相关系数良好($r>0.9999$)，精密度高 $RSD<4\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合。

ICP-OES 法测定石英砂岩中的常微量元素

摘要: 采用混合酸（硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸）敞开消解方法前处理石英砂岩样品，ICP-OES 法测定了石英砂岩 GBW07106（GSR-4）标准物质中的 10 种常微量金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r > 0.9995$ ，可同时测定石英砂岩石中的多种金属元素，该方法检出限低，精密度高， $RSD < 2.0\%$ ，分析结果与标准值相吻合。

关键词: 地质 石英砂岩 常微量元素 ICP-OES 四酸消解

石英砂岩是一种由硅质胶结物胶结石英砂粒而形成的固结的砂质岩石，主要成分是 SiO_2 。根据颗粒大小分为粗粒砂岩、中粒砂岩与细粒砂岩；按胶结物不同分为钙质砂岩、硅质砂岩、长石质砂岩等。石英砂岩在玻璃工业、水泥工业中有广泛的应用，也可作为冶金工业中的原料、添加剂或熔剂等，部分石英砂岩甚至可以制成精美的工艺品。准确、快速地测定石英砂岩矿石中的常微量元素含量，对地质勘探和采矿利用都起着至关重要的科研和经济作用。本文使用ICP-OES法研究测定了石英砂岩GBW07106标准物质中的多种常微量元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 、HF、 $HClO_4$ 和HCl试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取0.5 g样品，精确至0.0001 g，于50 mL聚四氟乙烯烧杯中，滴加几滴水润湿，加入5 mL硝酸，10 mL氢氟酸和2 mL高氯酸。轻摇后将聚四氟乙烯烧杯置于低温电热板上蒸发至高氯酸冒烟约3 min，取下冷却；再依次加入5 mL硝酸，10 mL氢氟酸和2 mL高氯酸，于低温电热板上加热至高氯酸烟冒尽。趁热加入6 mL盐酸和2 mL硝酸，在电热板上加热至溶液体积剩约2~3 mL，用少量去离子水冲洗烧杯壁，微热约10 min至溶液清亮，取下冷却，将溶液转移至25 mL容量瓶，用去离子水稀释至刻度，摇匀，澄清。同时将溶液分别稀释10倍和100倍，以测定部分常量元素。

1.4 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用轴向和径向观测方式，可获得较大线性范围，实现高低元素含量同时分析。本试验的仪器工作条件如表1所示。

表1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 2%王水溶液配制 Ba、Co、Cr、Ni、Mn、Sr、Ti、V、Fe 和 Mg 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表2. 各元素标准曲线浓度及波长

元素	观测方向	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)						
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Ba	径向	455.403	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Co	轴向	228.616	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Cr	轴向	267.716	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ni	轴向	231.604	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Mn	径向	260.569	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Sr	径向	407.771	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Ti	轴向	337.280	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
V	轴向	290.882	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	5.00	--
Fe	轴向	259.940	0.00	--	0.20	1.00	2.00	5.00	10.0
MgO	径向	279.553	0.00	0.04	0.20	1.00	2.00	--	--

2.2 各元素标准曲线

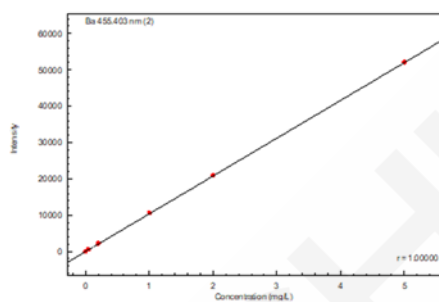


图 1. Ba 元素标准曲线图

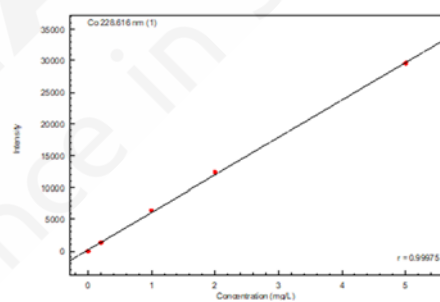


图 2. Co 元素标准曲线图

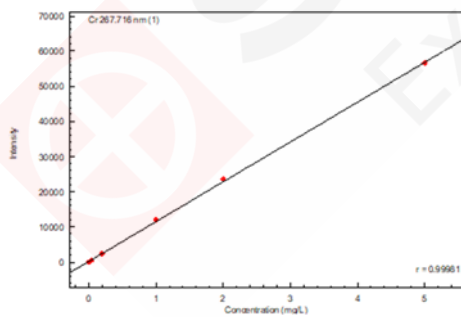


图 3. Cr 元素标准曲线图

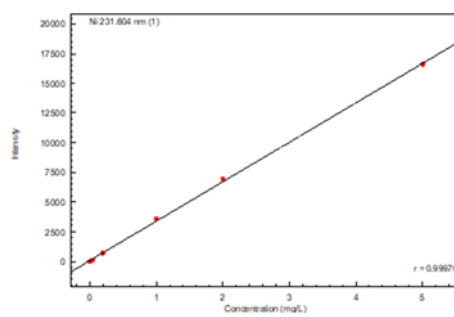


图 4. Ni 元素标准曲线图

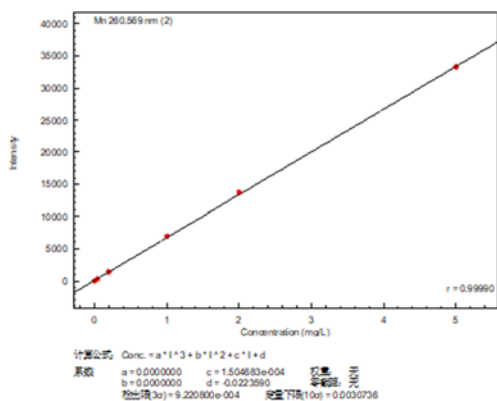


图 5. Mn 元素标准曲线图

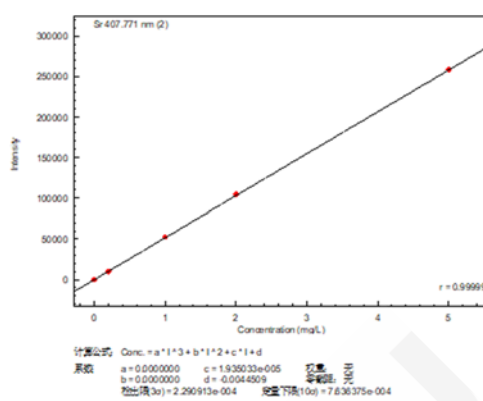


图 6. Sr 元素标准曲线图

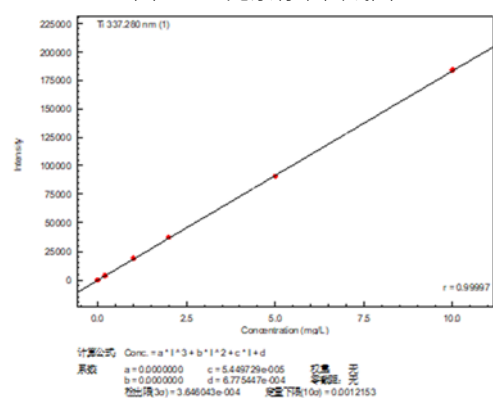


图 7. Ti 元素标准曲线图

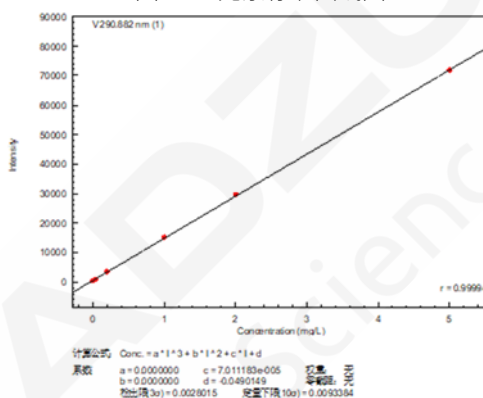


图 8. V 元素标准曲线图

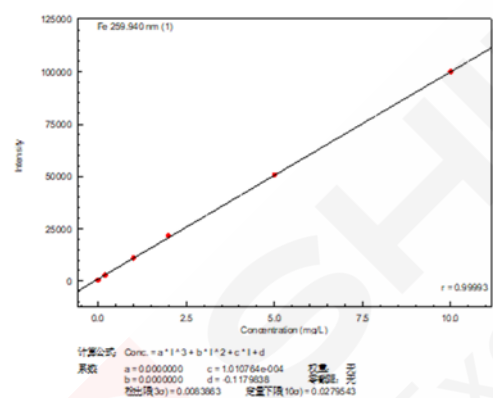


图 9. Fe 元素标准曲线图

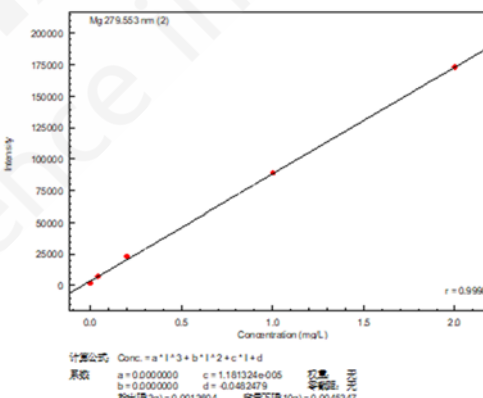


图 10. Mg 元素标准曲线图

2.3 样品分析结果及检出限

使用 ICP-OES 法直接测量石英砂岩矿石中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限（3σ）。实验结果见表 3。

表 3. 石英砂岩 GBW07106 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW07114 标准值	测定结果	单位	RSD (%)
Ba	0.007	143±14	139	µg/g	0.47
Co	0.0003	6.4±0.6	6.8	µg/g	0.63
Cr	0.001	20±3	20.6	µg/g	1.48
Ni	0.003	16.6±1.1	16.6	µg/g	0.60
Mn	0.003	155±7	148	µg/g	0.50
Sr	0.0007	58±5	57.2	µg/g	0.56
Ti	0.001	1580±80	1640	µg/g	0.32
V	0.009	33±3	30.1	µg/g	0.98
TFe ₂ O ₃	0.03	3.22±0.07	3.20	%	1.39
MgO	0.005	0.082±0.020	0.102	%	0.30

3 结论

采用混合酸（硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸）敞开消解方法前处理石英砂岩矿石样品，ICP-OES 法测定了石英砂岩 GBW07106 标准物质中的多种常微量元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于地质样品石英砂岩石中的多种常微量元素的定量分析。

ICPMS-2040LF 测定矿渣类固体废弃物中的金属元素含量

摘要: 参考标准《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015), 使用岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪测定了矿渣类固体废弃物样品中的金属元素含量, 并进行加标回收率验证。实验结果表明, 该方法线性范围宽, 灵敏度高, 定量准确, 可满足固体废物类样品中多种金属元素含量的测定要求。

关键词: 矿渣 固体废弃物 ICPMS-2040LF 金属元素

固体废弃物是伴随着人类的生产生活过程而产生的, 俗称“垃圾”。随着人类社会的不断发展进步, 固体废弃物所带来的社会问题越来越突出。固体废弃物处理不当会对土壤、水体和空气造成严重污染, 特别是固废中的重金属成分, 可在环境中累积, 严重威胁生物健康。因此, 对固体废弃物中的金属元素进行准确测定对于掌握和评价废弃物成分和采取妥善的处理措施具有重要意义。环境保护部颁布了标准《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015), 为有效测定固体废弃物中的金属元素含量提供了有力依据。

本文参考标准的方法, 采用岛津电感耦合等离子体质谱仪ICPMS-2040LF测定矿渣废弃物样品中的金属元素含量, 具有线性范围宽, 灵敏度高, 可实现元素同时测定等优点。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥后备用; 实验所用的HNO₃、HCl、HF和H₂O₂均为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取0.1 g (精确至0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中, 依次加入1 mL HCl、4 mL HNO₃、1 mL HF和1 mL H₂O₂, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪消解。按标准推荐的升温程序进行消解后冷却至室温, 打开消解罐, 将消解罐置于电热板上加热赶酸至溶液近干, 用1% HNO₃溶液将消解液转移至 50 mL容量瓶中, 并定容至刻线, 摇匀, 待测。

1.4 仪器参数

高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	-5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1% HNO₃ 的各种元素系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 1 所示。内标元素为 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y、¹⁰³Rh 和 ¹⁶⁵Ho，浓度均为 50 μg/L。

表1. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Ag	107	0	1	2	5	10	20
Ba	137	0	10	20	50	100	200
Be*	9	0	2	5	10	20	50
Cd	111	0	1	2	5	10	20
Cr	53	0	10	20	50	100	200
Cu	63	0	2	5	10	20	50
Mo	98	0	5	10	20	50	100
Pb	208	0	1	2	5	10	20
Rb	85	0	1	2	5	10	20
Sb	121	0	1	2	5	10	20
Se	82	0	5	10	20	50	—
Sn	118	0	1	2	5	10	20
Sr	88	0	1	2	5	10	20
Ti	47	0	5	10	20	50	100
Tl	205	0	1	2	5	10	20
U	238	0	1	2	5	10	20
V	51	0	1	2	5	10	20
Zn	68	0	20	50	100	200	500

注：*为不使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线

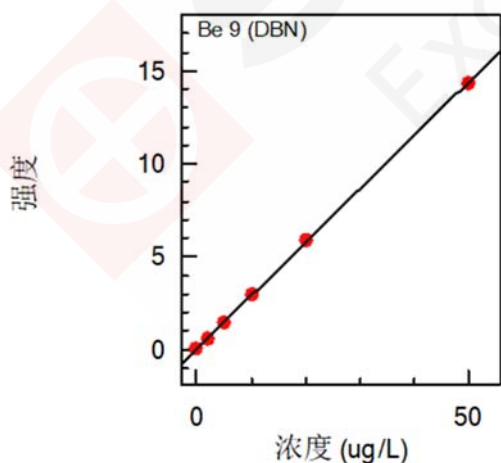


图 1. Be 元素的标准曲线 $r=1.0000$

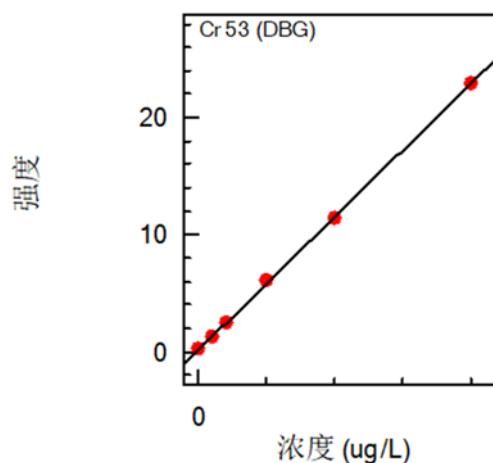


图 2. Cr 元素的标准曲线 $r=0.99992$

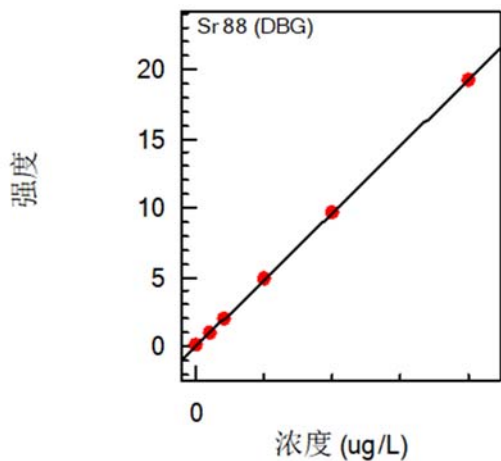


图 3. Sr 元素的标准曲线 r=0.99999

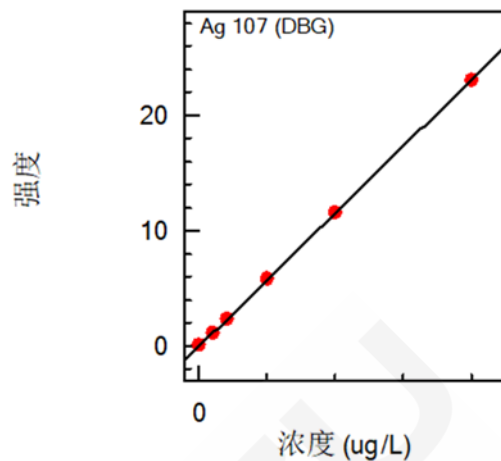


图 4. Ag 元素的标准曲线 r=1.0000

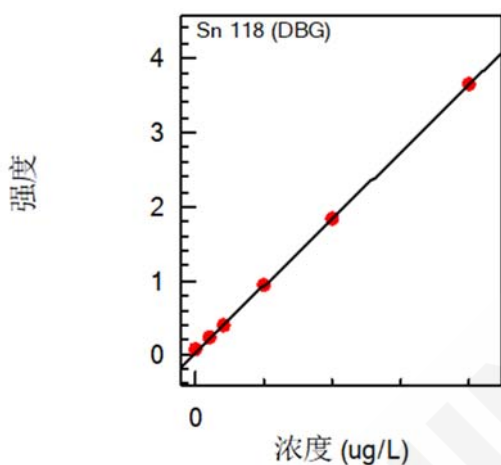


图 5. Sn 元素的标准曲线 r=0.99997

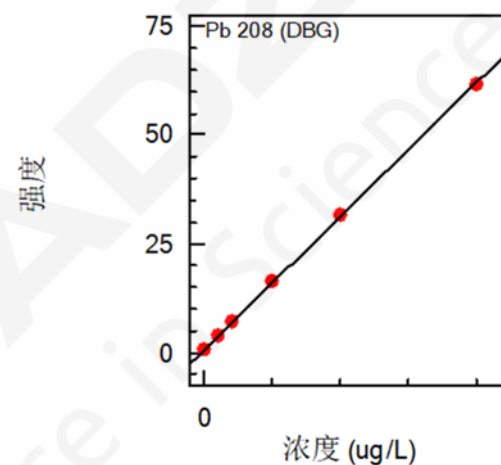


图 6. Pb 元素的标准曲线 r=0.99990

2.3 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，依据标准《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中检出限计算公式 $MDL=t(n-1,0.99)*S$ ，并根据样品处理方法计算方法检出限，结果列于表 2。

表 2. 方法检出限

元素	仪器检出限(ug/L)	方法检出限(mg/kg)
Ag	0.007	0.0035
Ba	0.06	0.03
Be*	0.006	0.003
Cd	0.005	0.0025
Cr	0.26	0.13
Cu	0.66	0.33
Mo	0.02	0.01
Pb	0.009	0.0045
Rb	0.009	0.0045
Sb	0.008	0.004
Se	1.5	0.75
Sn	0.04	0.02

Sr	0.03	0.015
Ti	0.38	0.19
Tl	0.001	0.0005
U	0.002	0.001
V	0.04	0.02
Zn	0.17	0.09

2.4 样品分析及加标回收率

使用 ICPMS-2040LF 直接测定固废样品中的金属元素含量，并进行加标回收实验。实验结果见表 3。

表 3. 固废分析结果

元素	校正内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 ($\mu\text{g/g}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
Ag*	^{103}Rh	0.40	0.20	5	5.18	0.40	95.6
Ba	^{103}Rh	95.6	47.8	50	153	1.80	114
Be*	^{45}Sc	N.D.	N.D.	10	8.1	—	81.0
Cd	^{103}Rh	0.11	0.06	5	5.34	1.87	105
Cr	^{89}Y	49.1	25.6	50	105	1.35	112
Cu	^{103}Rh	18.3	9.2	10	27.4	2.14	91.0
Mo	^{103}Rh	32.7	16.4	50	89.3	1.09	113
Pb	^{103}Rh	5.16	2.6	5	14.3	0.45	91.4
Rb	^{89}Y	0.14	0.07	5	5.19	1.82	101
Sb	^{103}Rh	0.22	0.11	5	5.48	0.53	105
Se	^{103}Rh	6.33	3.2	10	15.7	1.05	93.7
Sn	^{103}Rh	6.19	3.1	5	11.1	1.46	98.2
Sr	^{89}Y	1.66	0.83	5	6.38	0.80	94.4
Ti	^{89}Y	44.0	22.0	50	92.3	2.98	96.6
Tl	^{103}Rh	N.D.	N.D.	5	5.04	—	101
U	^{165}Ho	0.11	0.06	5	4.61	1.79	90.0
V	^{89}Y	7.86	3.9	5	13.4	0.98	111
Zn	^{103}Rh	429	214	50	482	0.73	106

注：1、*为不使用氦气碰撞模式；2、N.D.表示未检出

3 结论

使用岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪测定了固体废弃物中的 18 种金属元素含量。实验结果表明，本方法线性范围宽，灵敏度高，样品加标回收率好 (81.0%~114%)，分析精密度高 (RSD<3.0%)，结果可靠，完全满足固体废弃物中金属元素的定量分析要求。

第 3 章 宝石矿物



在漫长的岁月中，宝石被赋予了文化的内涵，寄托了人民的美好向往和吉祥的寓意。宝石，泛指色彩瑰丽或晶莹剔透、坚硬耐久、数量稀少，并可加工制作成首饰和工艺品的矿物或岩石，有时也包含一些有机材料，如琥珀、珍珠等。狭义概念上有宝石，如单晶或多晶的钻石、红宝石、碧玺、祖母绿等，及玉石如翡翠、软玉等之分。宝石，本质也是矿物的一种，不同的宝石矿物形成过程伴随相应的地质条件。宝石本身除了美观、稀少，也具有化学稳定性高的特点，对宝石的解析还可以还原当时的温压条件、流体介质等地球物理化学环境。

玉石，指翡翠和白玉等多隐晶质集合体矿物。早期翡翠并不名贵，我国也不出产翡翠。被赋予文化概念后，特别是被上层社会追捧之下，身价陡增。市场上商业品级的翡翠玉石 95%以上来自缅甸，因而翡翠又称为缅甸玉。

翡翠属辉石类，单斜晶系，是在地质作用下形成的达到玉石级的、无数细微矿物微晶纵横交织而形成的致密块状集合体。主要组成物为钠铝硅酸盐，即硬玉 $\text{NaAl}_3(\text{Si}_2\text{O}_6)_3$ （原石中含有超过 50%以上的硬玉才被视为翡翠），出产于低温高压下生成的变质岩层中，在形成之后还发生了不同类型的后期改造。

宝石具有名贵的经济价值，其鉴定的准确性、公正性就很重要。宝石鉴定，除了以往按照颜色、光泽和色散等依靠鉴定人员长久积累经验的方法外，借助现代分析仪器可以很快的帮助确定宝石的品种，评价宝石的质量，特别是针对人造合成、后期作假，仪器获得的数据可以提供更为可靠的判断依据。

能量色散型 X 射线荧光分析仪在红宝石、蓝宝石鉴定中的应用

摘要: 红宝石和蓝宝石, 两者都属于世界公认的四大宝石体系。红宝石和蓝宝石的主要成分是氧化铝 (Al_2O_3), 属于刚玉的一种, 红宝石和蓝宝石的颜色与所含微量杂质元素不同有关系。天然红宝石裂隙发育, 减少了光的内反射而影响外观效果, 处理红宝石通过往裂隙中充填铅玻璃的方法, 掩盖裂隙, 改善光的内反射效果, 达到改善红宝石外观的目的。人工合成宝石的技术越来越成熟, 成为天然宝石替代品的主要来源。刚玉宝石的类型不同, 处理方式存在差别, 宝石中含有的微量元素也表现出差异。X 射线荧光光谱仪为无损检测仪器, 能快速分析红宝石、蓝宝石、合成宝石、处理红宝石等样品中的元素组成, 为鉴定提供科学的客观依据。

关键词: 红宝石 蓝宝石 合成宝石 处理红宝石 能量色散型 X 射线荧光分析仪

红宝石、蓝宝石、钻石、祖母绿是世界公认的四大宝石。红宝石、蓝宝石的主要成分是 Al_2O_3 , 属于刚玉的一个种类。国际珠宝界依据颜色将刚玉宝石分为红宝石和蓝宝石两大品种。1989 年国际有色宝石协会 (ICA) 提出: 把具有红色色调的刚玉宝石划为红宝石, 其他颜色的刚玉宝石称为蓝宝石。

刚玉宝石所含微量元素导致颜色的不同, 红宝石的红色来自于其中的铬(以 Cr_2O_3 致色), Cr_2O_3 含量越高, 则其红颜色越深, 如鸽血红宝石, 为鲜艳的血红色。当宝石中含有 Fe、Ti 等微量元素时, 宝石呈现出蓝色。当宝石中含有不同含量的 Fe、Ni、V、Co 等微量元素时, 宝石还可能呈现黄、绿、褐、黑等颜色。

天然红宝石裂隙发育, 减少了光的内反射而影响外观效果, 处理红宝石通过往裂隙中充填铅玻璃的方法, 掩盖裂隙, 改善光的内反射效果, 达到提升红宝石透明度和亮度的目的, 铅玻璃充填红宝石外观明显改善, 商品价值得到提高。天然刚玉宝石因资源非常稀缺而越显珍贵, 人工合成刚玉宝石的技术越来越成熟, 合成刚玉宝石已形成商业化, 低成本合成宝石成为天然刚玉宝石仿冒品的重要来源。以上不同种类和来源的宝石流通于宝石商品市场, 需要在宝石商品检测中作出及时、准确、无损的鉴定。天然红宝石、蓝宝石中, 都可见含有 Ga 元素, Ga 为天然刚玉宝石的指纹特征元素。合成宝石则缺失含有特征元素 Ga。铅玻璃充填红宝石明显含有 Pb 元素, 天然宝石中不含有 Pb 元素。外观相似于红蓝宝石的其他品种宝石, 如碧玺、石榴石等, 化学元素组成与刚玉宝石存在很大的差异。

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪, 能快速分析刚玉宝石样品中的组成元素, 通过对刚玉宝石特征元素 Ga、铅玻璃充填物包含元素 Pb 的分析, 为刚玉宝石的鉴定提供客观依据。

1 实验部分

1.1 仪器

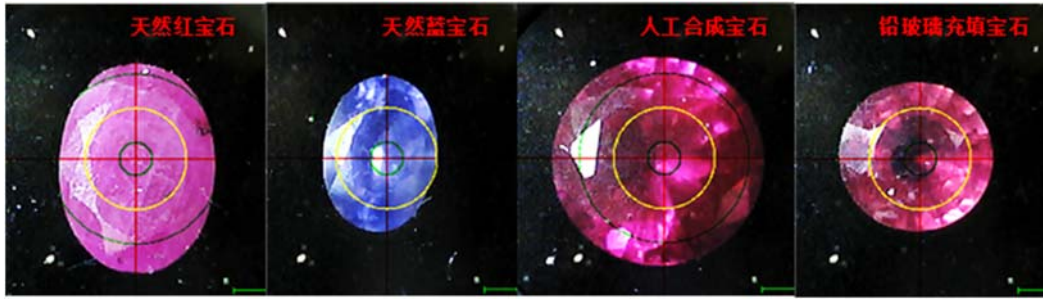
岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光分析仪

1.2 分析条件

靶材:	Rh	滤光片:	4#
准直器:	3 mm	电压:	50 kV
电流:	Auto	分析时间:	50 s

1.3 样品

宝石实验样品, 样品包含有天然红宝石、天然蓝宝石、人工合成红宝石、铅玻璃充填红宝石, 以下为实验样品图片。



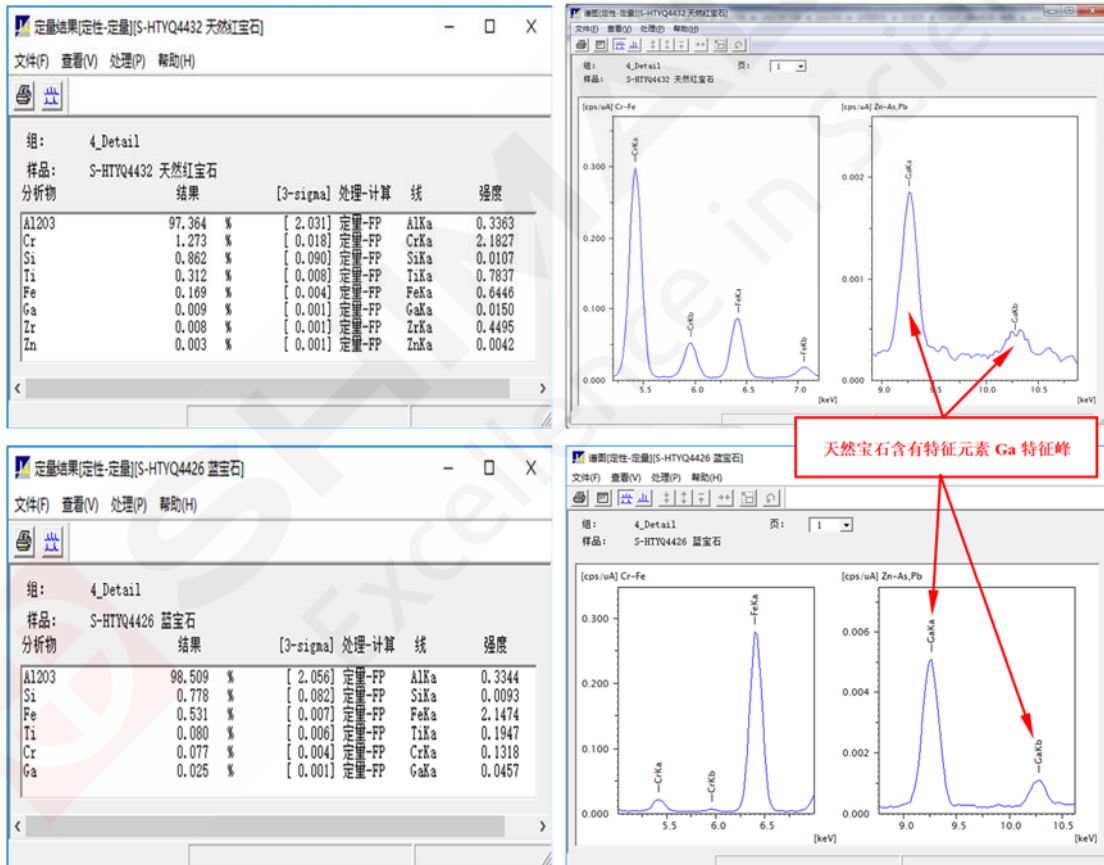
1.4 样品前处理

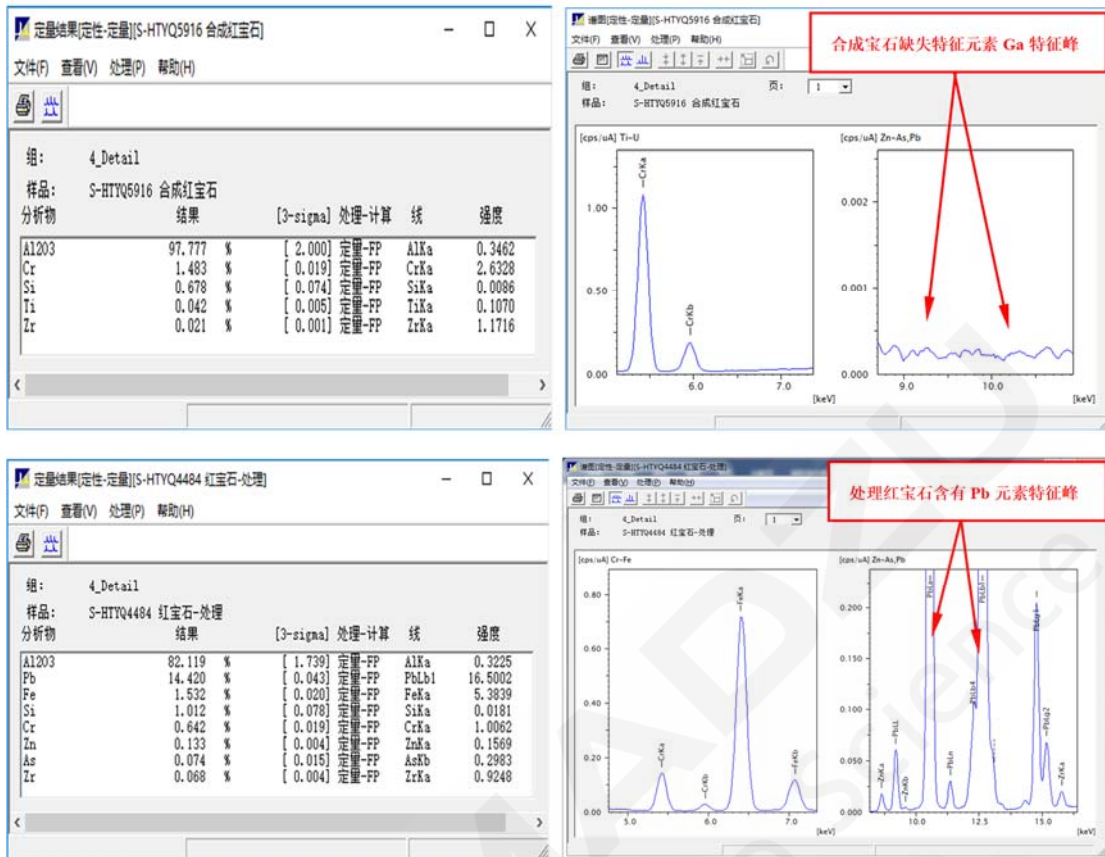
样品表面清洁，无需特别处理，放入样品杯中检测，样品杯装有迈拉膜。

2 结果与讨论

2.1 分析结果

将宝石样品放置在样品杯中，样品杯使用迈拉膜，EDX-LE Plus 仪器附带的 CCD 选择测试部位，使用宝石测试条件分析，分析结果及谱图如下图。



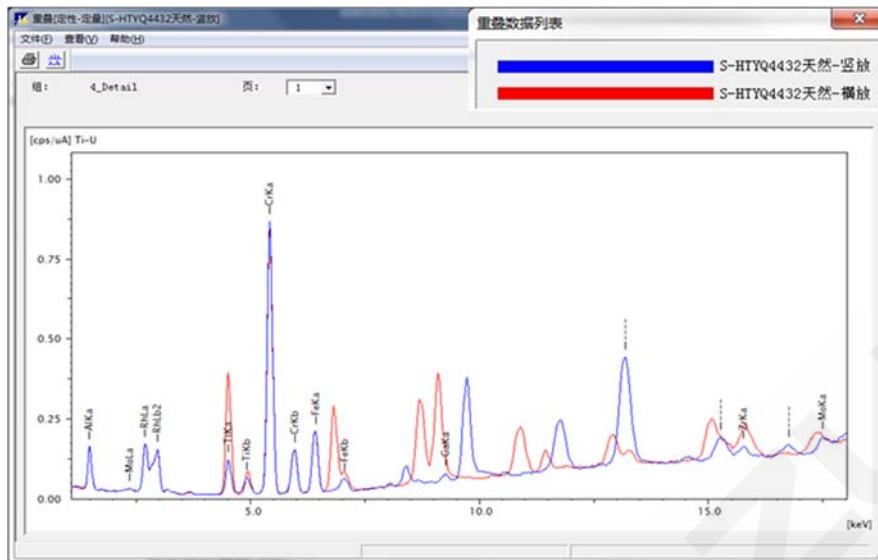


2.2 结果讨论

分析结果中 Al 以刚玉宝石的主要成分 Al_2O_3 表示。天然宝石中可见 Al、Si、Cr、Fe、Ti、Ga 等元素存在。Al 为刚玉宝石的主要组成元素，Cr、Fe、Ti 等为微量致色元素，Ga 为天然刚玉宝石的指纹特征元素，合成红宝石中缺少 Ga 元素存在。天然红宝石常见含有 Fe、Cr、Ga 元素，天然蓝宝石则多含有 Fe、Ti 等杂质微量元素。铅玻璃充填的红宝石明显可见 Pb 的特征峰存在，Pb 元素的存在为处理红宝石铅玻璃充填的特征结果。

2.3 衍射峰的区分

红宝石和蓝宝石属于三方晶系类晶体物质，在 EDX 等荧光 X 射线分析仪测试时，有布拉格散射峰存在，产生的衍射峰影响元素谱峰的识别鉴定，需要正确识别区分衍射峰。可以将样品前后转动 90 度测试，对比谱峰消失（或者明显减弱）的为衍射峰。下图中测试谱峰明显重叠的为样品所含有元素的特征峰。明显未能重叠的谱峰，都存在衍射峰的影响。检测时可以转动样品取最合适位置分析，消除或者减弱衍射峰的影响。



3 结论

岛津 X 射线荧光分析仪 EDX-LE Plus，分析刚玉宝石中的元素成分，通过对特征元素的鉴定分析，可以鉴别天然红宝石、天然蓝宝石、合成宝石。通过对铅玻璃包含元素 Pb 的分析，鉴别出处理红宝石。分析过程快速、无损、环保的优点，符合珠宝类样品对仪器检测的要求，是鉴别刚玉宝石实用有效的辅助分析方法。

EDX 分析红宝石及相似宝石成分

摘要：红宝石是一种珍贵的矿物宝石，其主要成分为氧化铝（ Al_2O_3 ）。自然界中存在外观与红宝石相似的矿物，单凭外观很难分辨，但不同矿物的化学组成却与红宝石存在较大的差异。本文使用岛津 EDX 分析了常见的几类红宝石相似宝石的成分，从组成成分的差异性辅助鉴别红宝石，实现快速的筛选鉴别。

关键词：红宝石相似宝石 成分分析 能量色散型 X 射线荧光光谱仪

红宝石是名贵的天然矿物宝石，红宝石的主要成分是氧化铝（ Al_2O_3 ），红色主要为 Cr_2O_3 致色， Cr_2O_3 含量越高，则其红颜色越深。自然界天然出产的红宝石数量非常稀少，因而其价格昂贵。因为外观和红宝石类似，许多其他品种的矿物被误认为是红宝石。历史上有名的大英帝国皇冠上的“黑太子红宝石”实为尖晶石，因外观相似红宝石而被误认为是红宝石。类似还有俄沙皇叶卡捷琳娜二世的加冕皇冠上的尖晶石、巴列维王后加冕王冠上的尖晶石，都曾被当作红宝石使用。直到使用现代科技检测的手段，才证实为是外观相似红宝石的尖晶石。

外观与红宝石相似的矿物宝石，可称之为红宝石相似宝石。红宝石的鉴别方法可使用到多种类型的仪器，如 FTIR、显微镜等。本文收集了市场上外观与红宝石相似的几种常见矿物宝石，使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析其成分，根据物质组成成分的不同，用以区分红宝石的相似宝石，作为红宝石鉴定的辅助方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光光谱仪



图 1. EDX-7200

1.2 分析条件

氛围：真空

靶材：Rh

电压：30~50 kV

DT：30%

准直器：3 mm

滤光片：1#~4#，None

电流：Auto

分析时间：100 s * 6Chan

1.3 实验样品

实验样品都经过专业检验验证，样品外观与红宝石相似的常见矿物（宝石）样品。

1.4 样品前处理

样品无需特别处理，样品放在聚酯膜上的开孔部位分析，减少聚酯膜对轻元素的吸收影响。样品分析

时，选择平整区域作为分析面。

2 结果与讨论

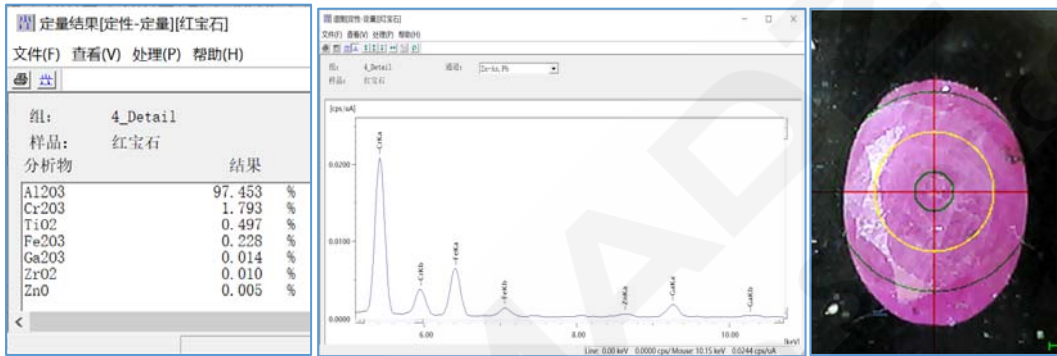
2.1 分析结果

在聚酯膜上开一个直径大于 3 mm 的小孔，实验样品放置在聚酯膜的开孔位置分析。分析使用真空气氛，仪器默认的定性定量分析方法分析，分析结果以元素的氧化物形式表示。

2.1 分析结果

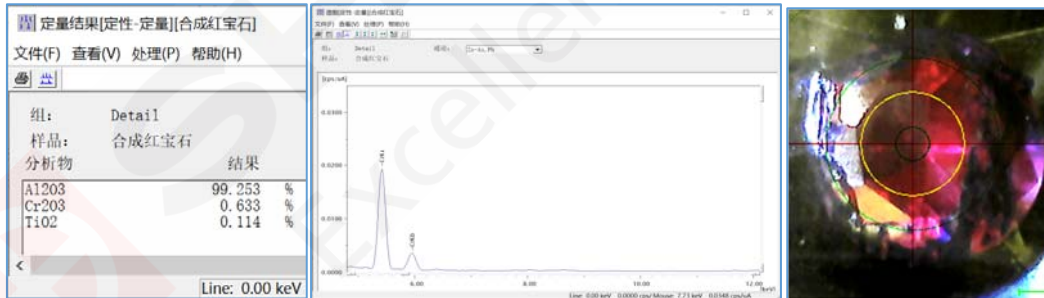
在聚酯膜上开一个直径大于 3 mm 的小孔，实验样品放置在聚酯膜的开孔位置分析。分析使用真空气氛，仪器默认的定性定量分析方法分析，分析结果以元素的氧化物形式表示。

2.1.1 红宝石



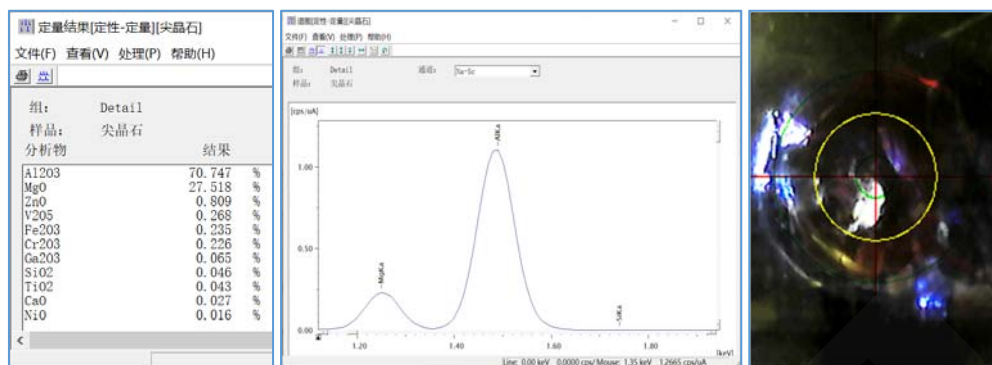
天然红宝石为自然界地质演化过程中形成，主要成分为 Al_2O_3 ，外观的红色为 Cr_2O_3 致色，颜色与 Cr_2O_3 有关，Ga 为天然红宝石的指征物质。实验样品的 EDX 分析结果中 Al_2O_3 为主要组成，包含有致色的 Cr_2O_3 和指征元素 Ga 的成分。

2.1.2 合成红宝石



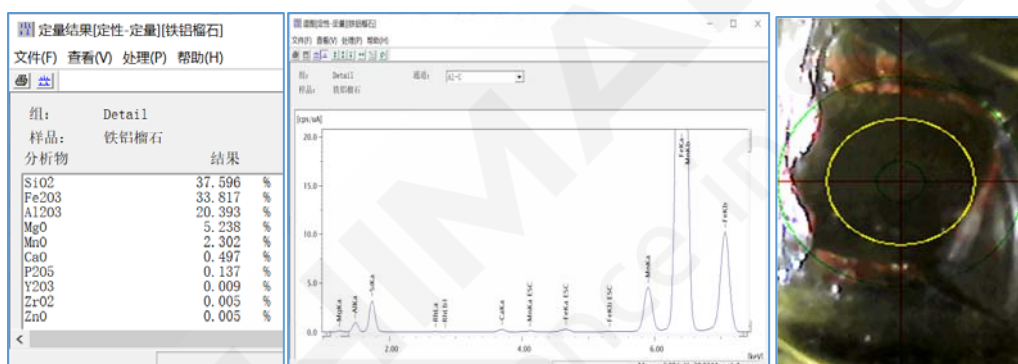
合成红宝石外观与天然红宝石相似，其主要组成为 Al_2O_3 ，外观的红色为 Cr_2O_3 致色，颜色与 Cr_2O_3 有关。实验样品的 EDX 分析结果中虽检出 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ，但指征物质 Ga 元素缺失，不符合天然红宝石要求。

2.1.3 尖晶石



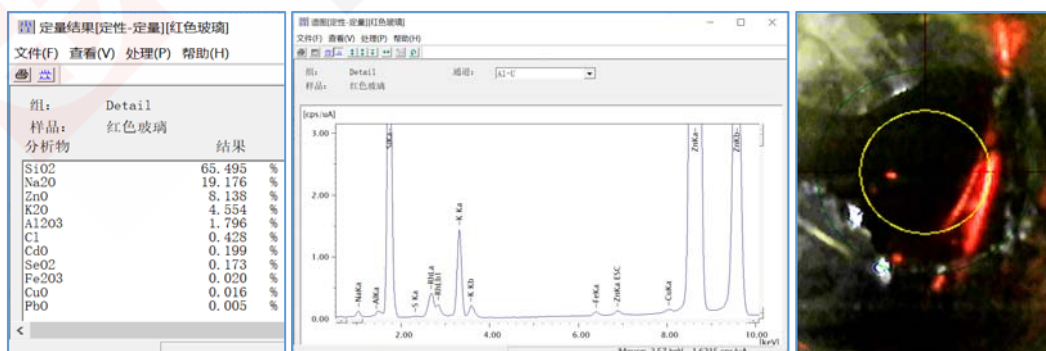
红色尖晶石外观相似与红宝石。尖晶石是镁铝氧化物组成的矿物，含有镁、铁、锌、锰等等元素。尖晶石化学分子式为(Mg, Fe, Zn, Mn)(Al, Cr, Fe)₂O₄，成分比较复杂，包括了铝尖晶石和铬尖晶石等亚族。尖晶石实验样品主要为 Al、Mg 的氧化物组成，含有少量 Zn、Fe、Cr、V 等。Mg、Al 尖晶石典型化学式为 MgAl₂O₄，其理论组成为 MgO: 28.33%、Al₂O₃: 71.67%。实际上尖晶石中的 Mg、Al 可能被(Fe, Zn, Mn)、(Cr, Fe)取代，纯净的 Mg、Al 尖晶石 MgAl₂O₄是很难见到的。

2.1.4 铁铝榴石



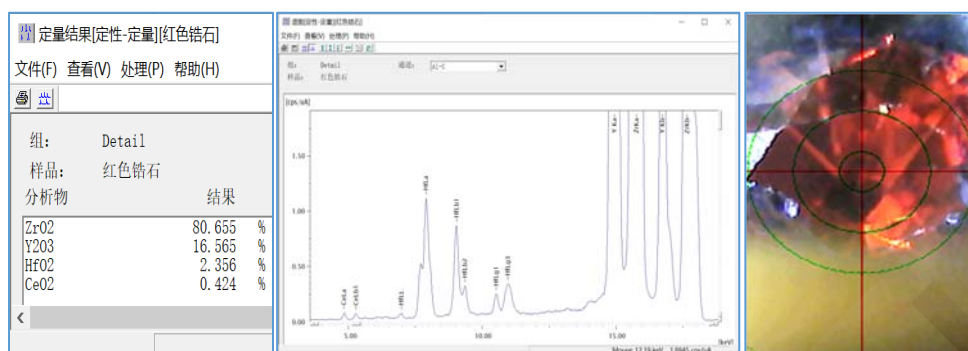
红色铁铝榴石外观与红宝石相似。铁铝榴石以 X₃Y₂(SiO₄)₃ 的化学式来表示；其中 X 可以为 Mg、Ca、Fe²⁺和 Mn²⁺；Y 则为 Al³⁺、Fe³⁺和 Cr³⁺。不过由于离子普遍有置换情形而产生固溶体，因此成份通常很难纯净，典型铁铝榴石的特征化学式是 Fe₃Al₂(SiO₄)₃，理论组成为 FeO: 43.30%、Al₂O₃: 20.48%、SiO₂: 36.21%。由于矿物组成 X 和 Y 的元素置换出现，铁铝榴石矿物的成分与典型特征的理论值存在差异。

2.1.5 红色玻璃



红色玻璃为红宝石的相似物。硅酸盐玻璃主要以 SiO₂ 为主要组成，另外根据用途需要，添加某些其他金属元素，如 Na、K、Ca、Zn 等元素的氧化物或盐类。

2.1.6 红色锆石



红色人造锆石外观和红宝石相似。人造锆石的主要成分是 ZrO_2 ，除主要含锆外，通常含有 Y、Hf、Ce 等稀土元素。

2.2 结果讨论

红宝石及相似矿物宝石虽然外观难以分辨，但其成分存在差异。天然红宝石主要由 Al_2O_3 组成， Cr_2O_3 为致色物质，并含有指征物质 Ga。红宝石相似矿物（宝石）种类不同时，成分各异，使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析成分，可以初步筛选区分红宝石。

3 结论

利用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪，分析红宝石及相似宝石的成分，具有分析速度快、分析过程无损、环境友好，分析过程简单的优点，可以作为红宝石鉴别的辅助方法。

岛津红外拉曼一体式显微镜深度 MAPPING 扫描鉴别翡翠种类

摘要：岛津红外拉曼一体式显微镜是一款在红外显微镜内部加入拉曼组件的全新显微镜。拉曼组件可以对样品进行横向平面扫描 Mapping 及沿着线轴方向进行深度方向扫描，得到样品深度方向的 Mapping 谱图，本文使用红外拉曼一体式显微镜对翡翠样品进行拉曼深度测试，得到深度 Mapping 谱图，对翡翠种类鉴别提供有力证据。

关键词：红外拉曼一体式显微镜 拉曼 线轴 深度 Mapping 翡翠

玉石珠宝作为大众喜爱的饰品，具有很高的经济价值，特别是被誉为“玉石之冠”的翡翠更是以其质地细腻、温润翠绿得到人们的青睐。但是人为优化的手段多样，如漂洗、覆膜、充填染色等均可以改善翡翠的颜色和质地，这些处理后的翡翠（B 货，C 货）冒充天然翡翠（A 货）出售，骗取消费者。

一般来说，不同化合物具有不同的拉曼光谱，拉曼位移的大小、强度及峰形可以确定物质的化学键和基团。经过人为处理的宝石，一般会混有有机物质，产生拉曼信号。拉曼光谱，在快速测试的同时对样品无接触、无损伤并且无需特殊制样，在宝石鉴别中，具有很高的应用价值。对翡翠进行原位拉曼光谱测试，可以从分子级别对翡翠样品进行鉴定。

本文使用红外拉曼一体式显微镜对翡翠样品进行拉曼线轴及深度方向测试，得到翡翠特征峰位的强度分布图，直观反应出翡翠进行优化处理的位置及分布，深度三维拉曼光谱可为鉴别不同类别翡翠提供更全面的依据。

1 实验部分

1.1 仪器

红外拉曼一体式显微镜 AIRsight

1.2 测试条件

表 1. 测试条件

拉曼测试条件			
测试范围	3500~200 cm^{-1}	激光波长	785 nm
扫描次数	20	曝光时间	1 sec
光漂白时间	10 sec	物镜	50 倍
ND 过滤器	12%	检测器	CCD
深度宽（线轴）	50 μm	深度间隔（深度）	25 μm

1.3 测试样品 (普通市售样品)

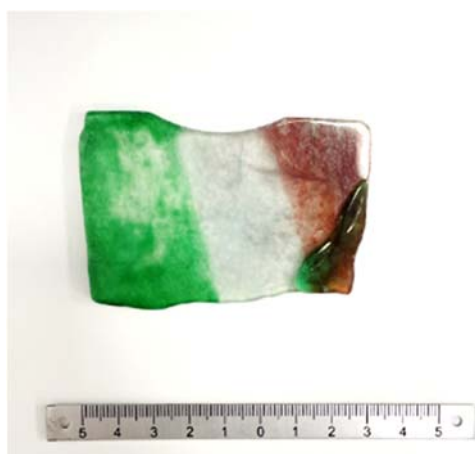


图 2. B+C 翡翠样品 1



图 3. B+C 翡翠样品 2

2 结果与讨论

2.1 天然翡翠的拉曼光谱及激光波长的选择

2.1.1 天然翡翠的拉曼光谱

翡翠的主要成分是 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ，属矿物硬玉，晶体结构属于单斜晶系，其拉曼前四强特征峰有： 1040 cm^{-1} 、 989 cm^{-1} 为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 基团的 Si-O 对称振动， 699 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的对称弯曲振动， 374 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的不对称振动。可以通过样品的拉曼光谱有无同时出现此 4 峰来判断材质是否为翡翠，通过 $1200\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区域有无明显的峰值出现，来判断样品中是否有经过环氧树脂或有机染料等处理，若该波段无拉曼峰，属于天然宝石。

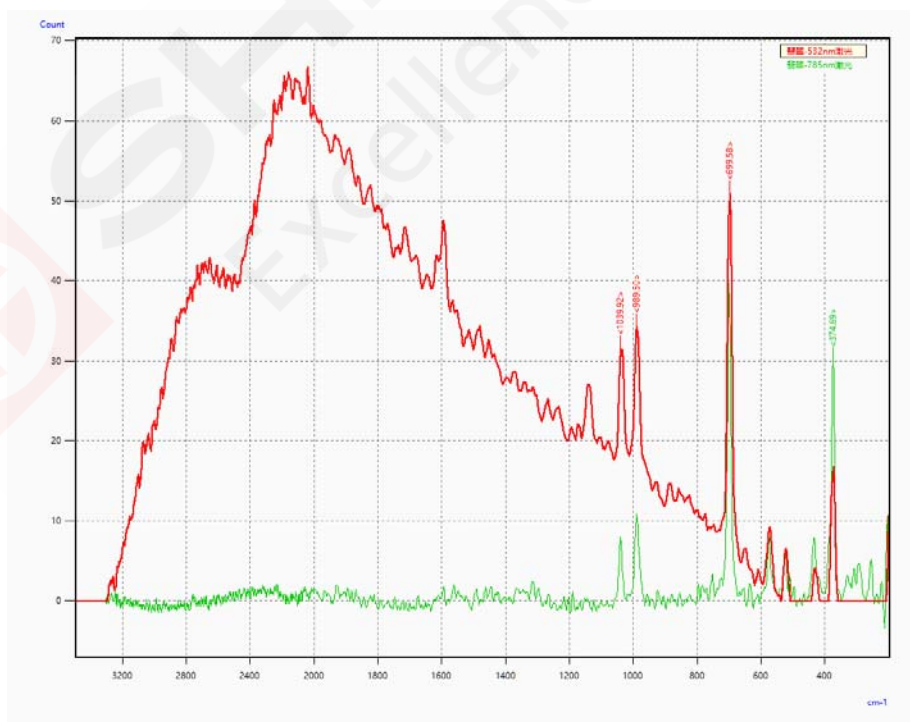


图 4. 不同激发光源 (红色 532nm、绿色 785nm) 测试天然翡翠的拉曼光谱

拉曼峰位置与分子结构有关，不同的激光光源波长会引起拉曼信号强度及信噪比差异，甚至带来较大的荧光干扰，激光光源引起的荧光干扰一般有宽且强的谱峰，可能会掩盖样品的拉曼信号。图 2 中使用不同波长激光光源测试同一样品位置，532 nm 光源所得的谱图在高波数处有明显的荧光干扰，故后续实验中均使用 785 nm 激光波长。

2.2 B+C 翡翠线轴方向的拉曼光谱

2.2.1 优化处理的翡翠

翡翠优化包括：过蜡、漂白、注胶和染色。根据翡翠的处理程度和手段将翡翠区分为不同等级。A 货翡翠，指除了切割打磨抛光外，未经过任何人工改善处理的天然翡翠；B 货翡翠，指经过酸溶液浸泡除杂质和充填处理，以提高翡翠净度透明度和绿色艳度的翡翠，即颜色为真，透明度为假；C 货翡翠，指强酸清洗后染色的翡翠，即颜色为假。B+C 货翡翠，指用酸浸泡后，先染色再充填环氧树脂或在环氧树脂中加颜色后再充填的天然翡翠，是目前以假乱真较多的翡翠类型。

使用红外显微拉曼光谱仪测试了 B+C 翡翠样品 1 的线轴方向（同一平面）不同位置，拉曼光谱可以看到，在着色较绿的部分，翡翠样品的特征峰有明显的展宽，表明翡翠中 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 晶体，结晶程度遭到一定的破坏；1200~3500 cm^{-1} 基线明显的抬高，是样品荧光所致，1600 cm^{-1} 处的拉曼峰，说明填充有机物。

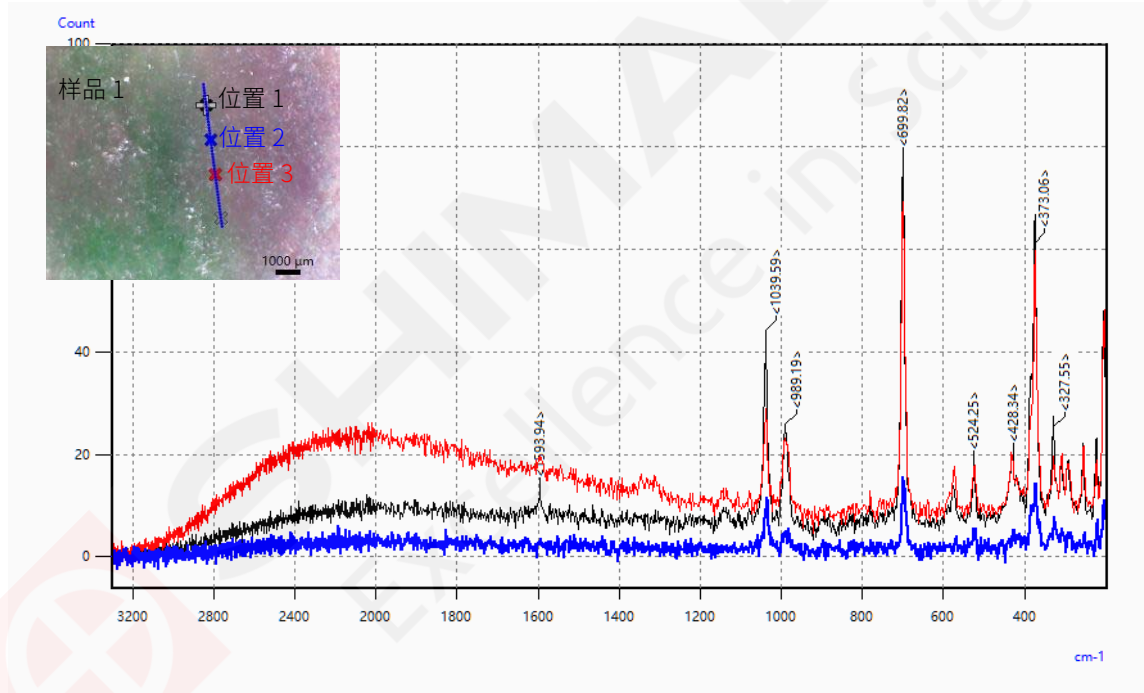


图 5. B+C 翡翠样品 1 线轴不同位置（表面）的拉曼光谱

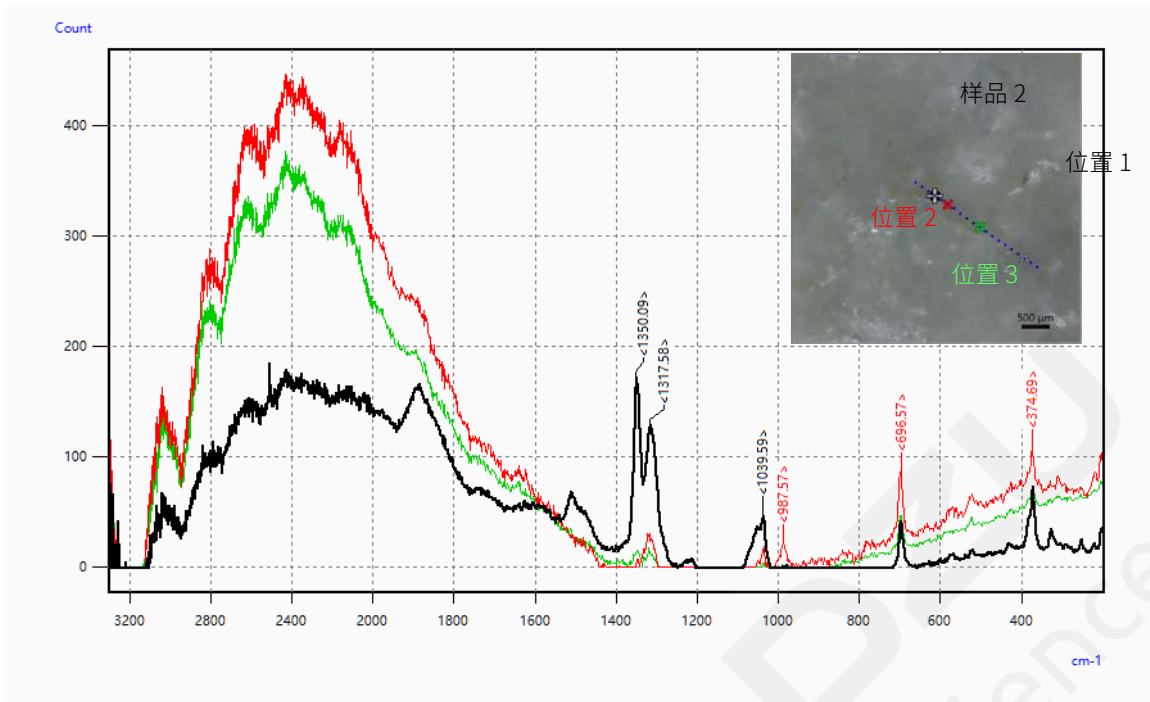


图 6. B+C 翡翠样品 2 线轴不同位置（表面）的拉曼光谱

2.3 B+C 翡翠拉曼深度 Mapping 光谱扫描

在深度方向及线轴方向以等间隔设置测定点，按照指定的路径依序进行测定，获得了样品强度分布的三维光谱数据。

使用 699 cm^{-1} 处对样品 1 做强度分布图，可以得到图 5 强度分布图。图 3 中黑色、蓝色、红色谱图对应于实际样品及分布图（图 5）中的相应颜色标记处的拉曼光谱。强度分布图中，蓝色表示峰强度弱，红色表示峰强度高。

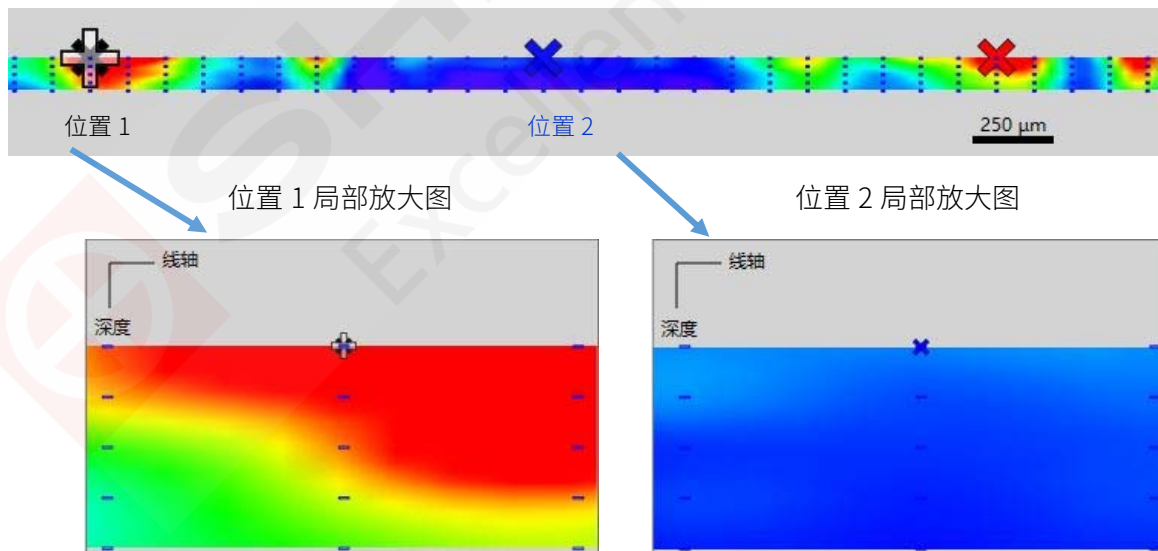


图 7. B+C 翡翠样品 1 拉曼光谱强度分布图 (699 cm^{-1} 处)

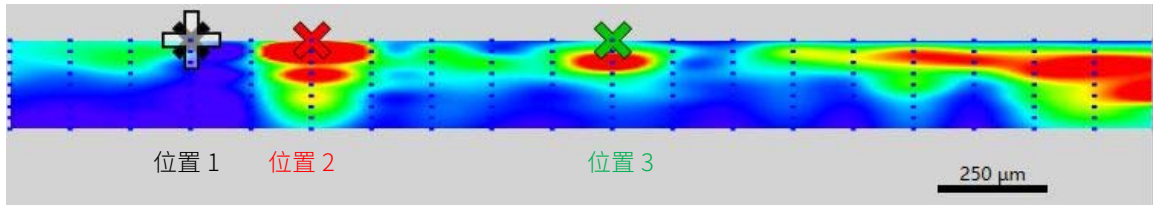


图 8. B+C 翡翠样品 2 拉曼光谱强度分布图 (699cm⁻¹处)

图 5 及图 6 中均匀分布的蓝色点（数据点横向间隔 50 μm，径向间隔 25 μm）即为不同的样品测试位置，水平方向为线轴方向，垂直方向为深度方向。图 5 为样品 1 的拉曼光谱强度分布图，其中间蓝色区域（位置 2 附近），不同深度信号强度基本一致，说明该区域未进行过优化处理，或此处无裂隙，无法填充处理，而左右两侧线轴方向及深度方向强度区别显著，说明样品裂隙处进行过优化处理，导致特征峰展宽，峰强度变大。

图 6 为样品 2 的拉曼光谱强度分布图，可见样品表层拉曼强度相对弱，强度最大处出现在内部，结合图 4 的拉曼光谱图，可以推断样品 2 在测试位置处经过较大程度的优化处理。

3 结论

本文使用红外拉曼一体式显微镜对翡翠样品进行了拉曼测试，拉曼光谱的特征峰位、峰强度、宽度及荧光的位置和强弱，可以帮助快速识别天然翡翠及优化处理翡翠。显微拉曼在线轴方向上的深度测试功能，可以得到样品在深度方向的 Mapping 光谱图，明显看出不同位置及深度处的特征峰强度分布，直观反应翡翠优化处理的位置及程度，为翡翠鉴定提供重要参考。

第 4 章 海底矿产及沉积物



浩瀚的大洋底部蕴藏着丰富的矿产资源，其种类多、储量大、品位高，具有巨大的开发利用前景，世界各国都在加快深海矿产资源开发装备的研制。海底深海矿产资源是地球上未被充分认知和开发的宝库，这些资源包括海底沉积物和海底岩层中的矿物，具有巨大的潜在价值。深海矿产资源的分布区主要位于国际海底区域，集中在太平洋、大西洋中部和印度洋海域中脊和岛弧扩张带。

目前已探明具有开发前景的深海矿产资源类型有：1、海底多金属结核、富钴结核：这是著名的深海矿产，含有锰、铁、镍、钴等 20 多种元素，具有巨大的经济价值；2、海底金属软泥、热液多金属硫化物：金属软泥是一层红棕色沉积物，覆盖在洋海底，含有硅、氧化铝、氧化铁、锰、镍、钴、铜、钒、铅、锌、银、金等以及海底黑烟囱喷发的热液金属硫化物。除了潜在的经济意义，它在科学研究上也具有重要价值。3、基岩中的矿脉：主要分布在大陆架，包括铁、硫等；4、化石燃料资源油气、可燃冰以及滨海矿砂等。

海底资源矿产具有类型的丰富性和复杂性的特点，此种矿产的元素测试，并没有对应成熟的标准规范，不过可以参考对应的矿物矿产的测试方法进行实验。在文献及相应检测方法的基础上，我们也开发了一些检测方法，并对部分方法进行了总结与汇总，供大家参考使用。推荐相关的科学工作者在原方法基础上进行改进和扩展，找到满足自己需求的检测方法。

海底多金属铁锰结核的构造及成因

摘要：海底多金属结核潜在的经济资源价值及科学意义受到各个国家重点关注。多金属铁锰结核的形态、结构构造、矿物种类和化学成分综合反映了结核的形成环境和生长机制。使用岛津电子探针 EPMA 对某地海底采集的多金属铁锰结核进行了微观形貌观察、成分分析和元素面分布特征测试。电子探针分析结果表明，该多金属铁锰结核的原始成核物质来源于海底喷发的火山岩碎屑，成核边部具有火山玻璃特征。多金属铁锰结核形成初期为一个长时期的快速生长期，其主要形貌为方向性不明显的花瓣状构造，然后叠加了沿结核生长方向扩展的纹层状形态。结核生长过程中，Mn+Ni+Cu 和 Fe+Co 元素分布具有强烈的负相关，表明了铁锰结核生长速度的交替，反应了当时复杂多变的海洋环境。

关键词：铁锰结核 构造 矿物成分 元素分布 电子探针

据统计占地表71%的海洋环境中约有15%的左右的面积被多金属结核（即铁锰结核或锰结核）所覆盖，是海底最重要的固体金属矿产。多金属结核中含有50多种元素，尤为富集Cu、Co、Ni、Mn等多种战略金属元素，资源储量巨大，潜在经济价值备受各国瞩目。此外，多金属结核一般以几到十几毫米每百万年的速度极慢的生长，其生长发育状况不仅取决于生长时的大洋环境，而且与赋存位置当时所处的地形地貌、地壳运动、洋流活动、海洋生物迁徙以及古海洋气候变化等因素存在着密切的关系，形成环境的差异使其微观形貌和元素组成特征不同。多金属结核及生长过程中因为记录着这些海洋地质作用及变化的信息，也受到相关学者的关注。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪



1.2 分析条件

加速电压： 15 kV

束流： 面分析 200 nA、定量分析 20 nA

束斑直径： 面分析 MIN、定量分析 10 μm

测试时间： 面分析 50 ms/point、定量分析 10 s

1.3 样品处理

采集的试样委托专门的制样公司进行地质薄片的制作，表面进行蒸镀碳膜以增加试样表面的导电性。经透射偏光显微镜观察确定大致的测试位置后，使用电子探针进行测试。

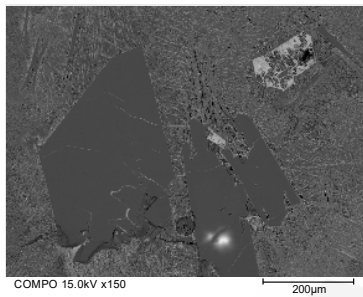
2 结果与讨论

2.1 中心核部组成形貌及矿物特征

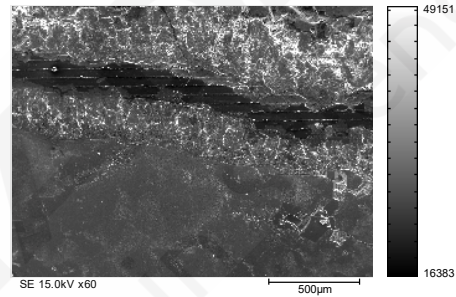
火山岩碎屑、生物骨骼碎块、沉积物泥块、老结核碎块等固结物，都可以成为铁锰结核中或大或小的最初形核核心。试样的中心成核部位发现了较多的全自形斑晶，斑晶主要为长石与辉石，可能来自于海底火山喷发在海水中的冷却结晶，在火山岩碎屑基质中还有后期充填形成的杏仁体构造，来自于火山岩浆冷却后期逸出的残留气体通道。在火山岩碎屑边部也观察到快速冷却的火山岩玻璃晶相特征。



(a) 铁锰形核整体形貌

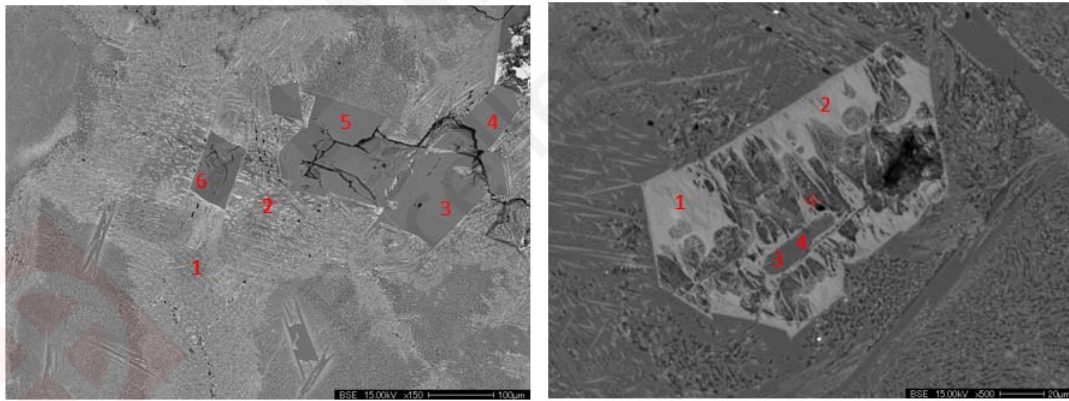


(b) 内部的大斑晶



(c) 核部边缘的火山玻璃

图 1. 核心微区形貌特征



(a) 1#斑晶形态, 长石为主

(b) 2#斑晶形态, 含辉石

图 2. 核心斑晶的定量测试位置

表 1. 核心位置定量测试结果 (Wt%)

Data	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	MgO	K ₂ O	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	CuO	Total
1-1	2.94	47.97	1.44	2.09	1.36	8.58	18.41	9.44	0.10	0.14	0.01	92.48
1-2	2.77	46.25	1.73	2.74	0.96	9.97	16.99	10.45	1.63	0.17	0.00	93.66
1-3	3.06	47.19	0.04	0.28	0.03	0.65	30.40	14.47	0.01	0.00	0.00	96.13
1-4	3.21	47.89	0.04	0.30	0.03	0.72	29.83	14.09	0.00	0.02	0.00	96.12
1-5	3.17	48.40	0.09	0.29	0.09	0.75	30.26	13.89	0.02	0.02	0.01	96.99
1-6	3.26	48.00	0.09	0.30	0.03	0.76	30.24	14.04	0.00	0.04	0.00	96.75

Data	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	MgO	K ₂ O	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	BaO	MnO	CuO	CoO	NiO	Total
2-1	1.23	2.30	0.71	3.36	0.85	8.46	2.08	1.21	0.47	0.53	55.48	0.89	0.19	0.00	77.76
2-2	0.57	7.74	1.22	3.27	0.44	34.78	4.77	0.95	0.33	0.28	31.67	0.67	0.13	0.00	86.82
2-3	2.99	55.90	0.79	1.32	0.95	4.78	22.12	7.95	0.11	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	97.24
2-4	3.49	54.46	0.97	1.35	1.36	5.23	22.15	7.70	0.14	0.04	0.34	0.00	0.01	0.00	97.22

2.2 结核层的形貌及元素分布特征

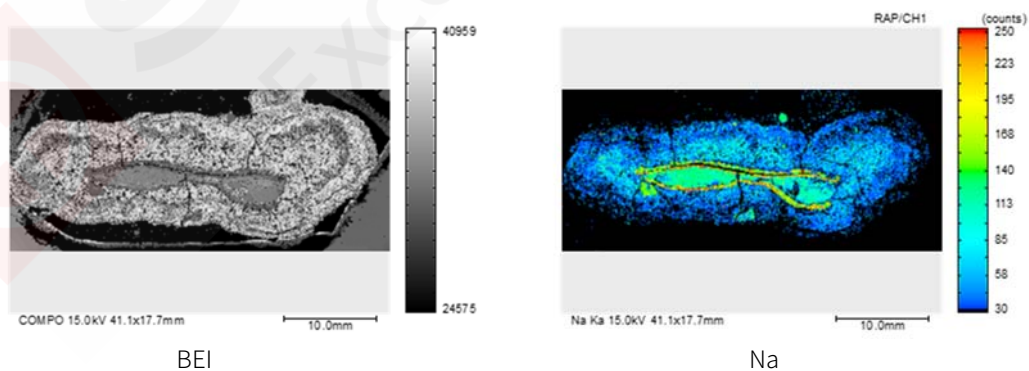
岛津电子探针EPMA通过配置兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体以及52.5°的特征X射线高取出角，对于检测微量元素的微量变化分布具有很高的灵敏度。

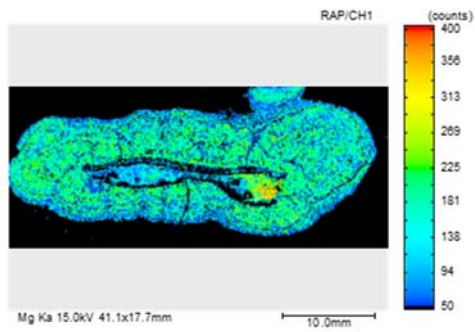
对此铁锰结核的整体元素分布情况进行面分布扫描，结果见图3，从结果中我们可以直观地观察元素之间的相互关系。可以看到成岩元素Na、Al、Si、Ca和Fe主要分布在核心位置，从K、Si、Al元素的分布上也能明显地观察到核心外层分层的快速冷却的火山玻璃相。

针对核心外的结核层，主要形貌特征观察见图4，在相对内层为花瓣状构造，外层的纹层状构造，以及最外层的斑杂状及瘤状形态。

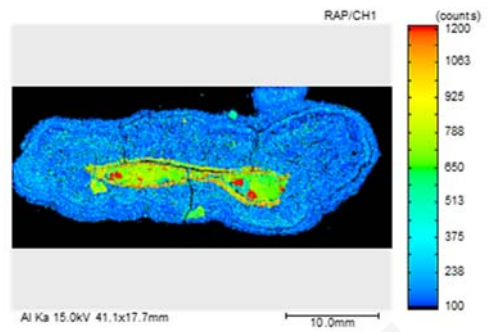
根据铁锰结核的物质来源不同，全球海底的铁锰结核主要分为水成型、成岩型和混合型（上半部分为水成型、下半部分为成岩型）三种主要类型。结壳层中的Mn与Fe呈负相关，表明铁锰结核中Mn以成岩来源为主，大量成岩Mn对Fe的稀释作用使Fe含量降低。

据文献报道大洋多金属结核生长速率与化学成分之间有着密切的关系，生长速度较快的结核往往富集Mn、Ni和Cu，而相应地Fe、Co含量较低；而生长缓慢的结核则多富集Fe、Co，而Mn、Ni和Cu的对应位置含量则较低。Co元素在多金属结核的生长过程中被吸收进入结核层的速率基本稳定，结核中Co含量与生长速率具有以下相关关系：结核生长速率越快，Co含量越低，反之Co含量越高。根据相关元素的协变关系，结合图3的元素分布特征，表明该多金属结核的初期经历了一次较长周期的快速生长，形貌特征呈较为疏松的花瓣状和纹层状构造，其后经历了反复多次的快速和慢速结核的交替，反映了当时复杂多变的海洋地质环境，最外层是慢速生长的瘤状富Fe、Co外壳。整个结核壳层中，相对于内部原生构造的花瓣状和纹层状构造形貌，外面几层有裂隙及充填脉状形态，可能来自于次生构造。

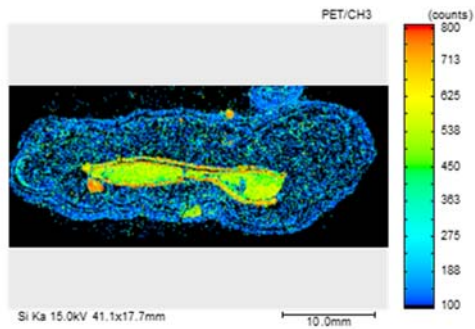




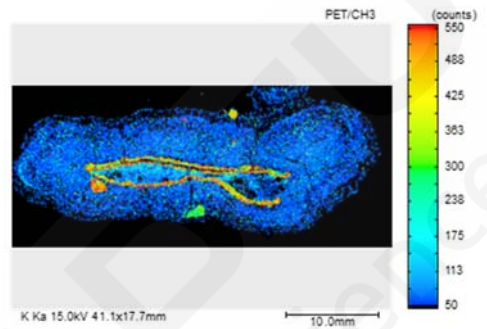
Mg



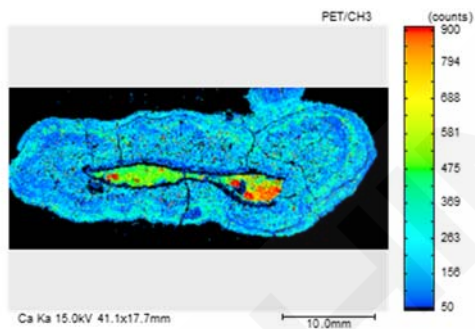
Al



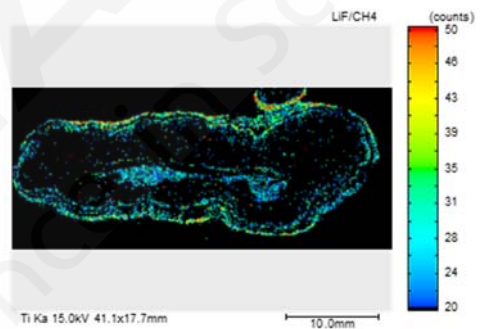
Si



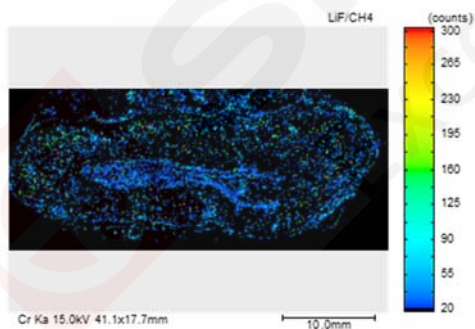
K



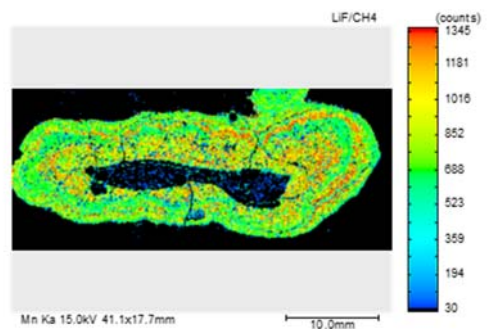
Ca



Ti



Cr



Mn

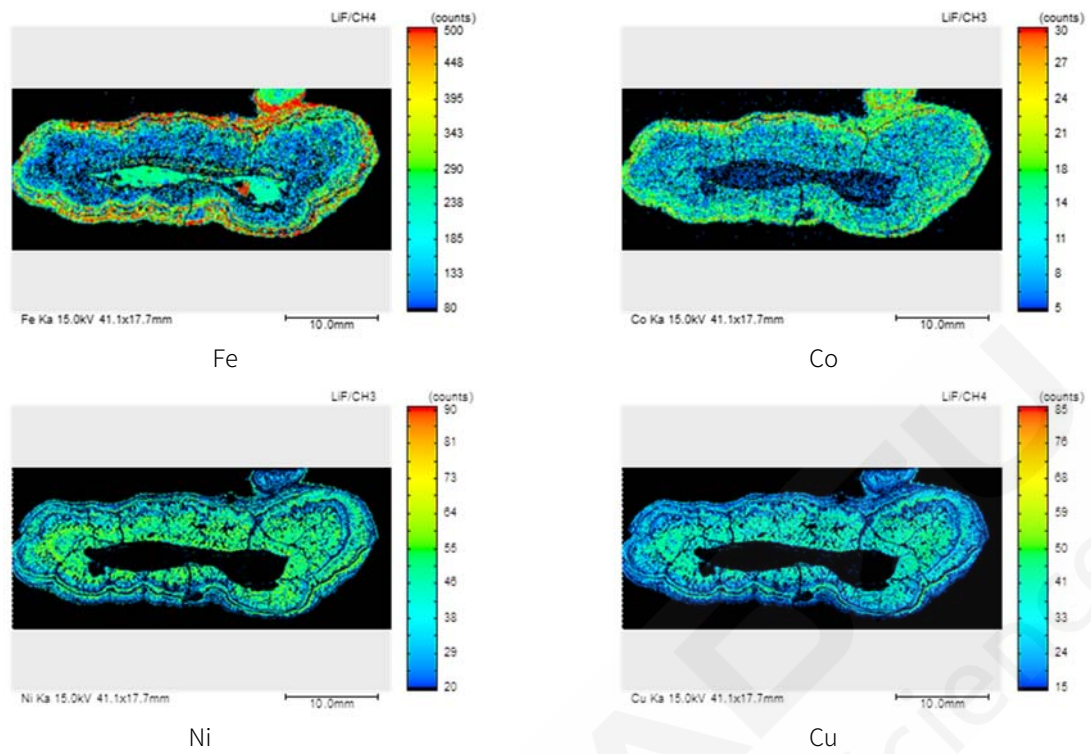


图3. 铁锰结核核心及结壳层元素分布特征

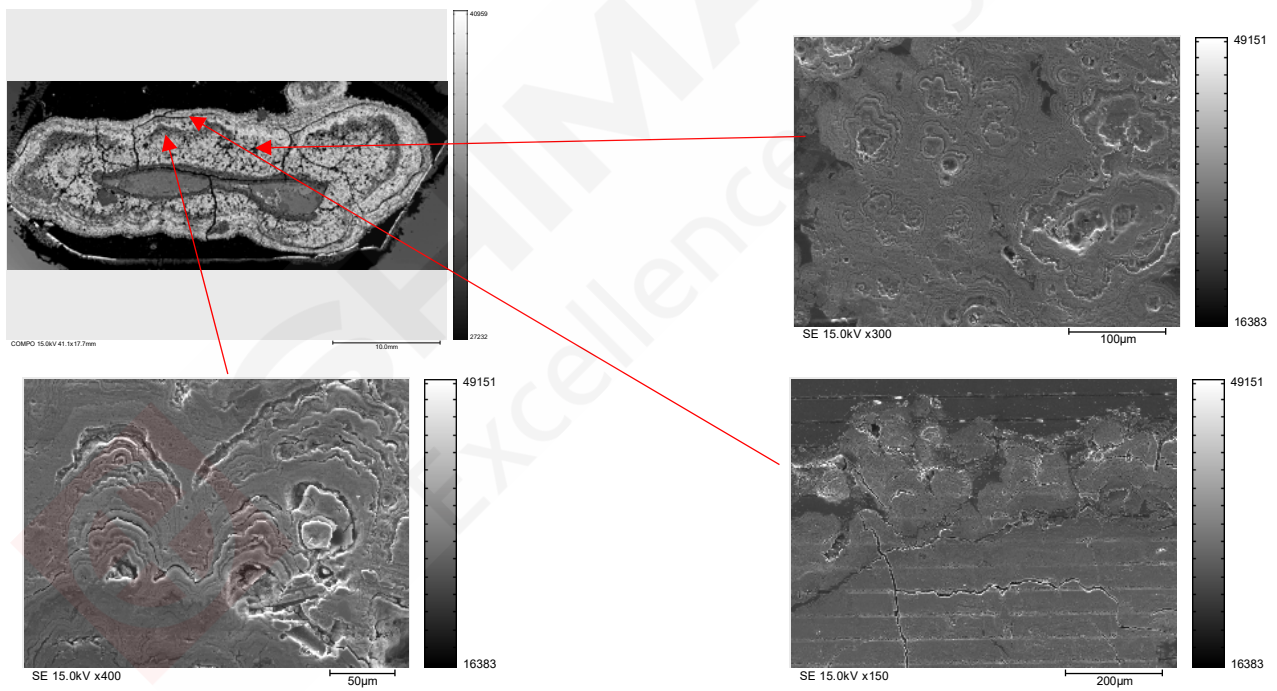


图4. 结壳层的形貌特征

3 结论

多金属铁锰结核的形态、内部结构构造、矿物种类、形态和化学成分综合反映了结核的形成环境和生长机制。核心部位的成核物质来源于火山岩碎屑，在冷却过程中形成长石和辉石斑晶，形成了最早的结核物质，核心周围具有明显的火山玻璃成分和形态。来源于大陆岩石风化、海底火山及热液、海底岩石的溶解和沉积物的成岩作用等过程赋予了海洋以丰富的Mn、Co、Fe、Cu、Ni等结核生长元素。复杂多变的海洋环境形成了铁锰结核复杂的生长形态，显微形貌和元素分布表明，此铁锰结核在形核后的最初阶段经历了一次长周期的快速生长，此后是反复多次的慢速和快速的结核过程，最外层形成了富Fe和Co的不平滑的瘤状外壳。

岛津电子探针 EPMA 通过使用兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体和 52.5°的特征 X 射线高取出角，对于元素的微量变化分布测试能够获得很好的效果，对于数据的解读说明可以给予直观地展示。

岛津 EPMA 测试海底铁锰结核的元素面分布特征

摘要: 海洋地质矿物矿藏近年来又成为地质地矿行业系统中的研究热点,铁锰结核/结壳即是其中一个典型的矿物。对此类矿物的分析和研究具有重要的科学意义及重大的经济价值。本文针对某区域海底铁锰矿物结核的测试,展示了其结核环带微区形貌分布特征为:内部的破碎原始结核核心;较为致密的纹层状中间生长环带;而且核部和边部的生长环带规律并不一致,预示着结核可能有两期。外层可能受到海洋底流活动较大的影响,表现为较为疏松的斑杂状。

关键词: 海洋地质 铁锰结核 环带构造 EPMA XRD

铁锰结核 (ferromanganese nodule), 又称为多金属结核 (polymetallic nodule), 是以Fe、Mn为主要元素且富含Co、Ni、Cu等金属元素的海底自生沉积矿物集合体。对海底铁锰结核的研究有重要的学术价值和重大的经济意义。大型多金属结核必然记录了生长过程中丰富的地质构造、古海洋环境演化及古气候变迁的信息,对该类型多金属结核的生长速率、形成年代、物质来源及其与大洋结核在结构构造、化学组成等方面的特征进行对比研究,可以进一步加深对海底水岩反应机制、海底金属矿床的富集成矿原理、成矿物质来源等海洋领域热点科学问题的认识程度,具有较高的科学价值。同时,多金属结核是当今最重要的深海矿物资源,在海洋中的资源储量相当可观,整个大洋底部多金属结核的总储量达 30000 亿吨,其中含Co、Ni、Cu、Mn等具有重大经济价值的资源,分别高出陆地上相应金属储量的几十倍至上千倍。对于如此巨大的资源,多年以来,多个国家不断地投入人力、物力、财力进行研究开发,我国也大规模开展了相应的开发性研究试验。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针 EPMA-1720 电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压: 15 kV

束流: 定量测试 20 nA、面分析 200 nA

束斑直径: 定量测试 1 μm 、面分析 MIN

测试时间: 定量测试 10 s、面分析 30 ms/point



2 样品的前处理

由于铁锰结核试样相对较为疏松,结合强度较弱,前期需灌注环氧树脂硬化固定。经环氧树脂镶嵌后的结核试样可切割成矿物薄片试样,研磨抛光后,蒸镀碳膜进行测试。

3 结果与讨论

本次测试的结核外形近似球形,表面构造成较平滑状,结核直径达20~35mm,见图1。其主要元素的分布特征如图2所示,其环带细节构造元素分布图见图3。宏观上看,铁锰结核总体上包括核部和铁锰质环带两

部分，而且核部和边部的生长环带规律并不一致，预示着结核可能有两期。核心物质有先前的结核碎块，各个环带围绕结核核心生长，形成明暗纹层，但环带间并非完全均匀等厚，其致密、疏松程度也具有很大差异。

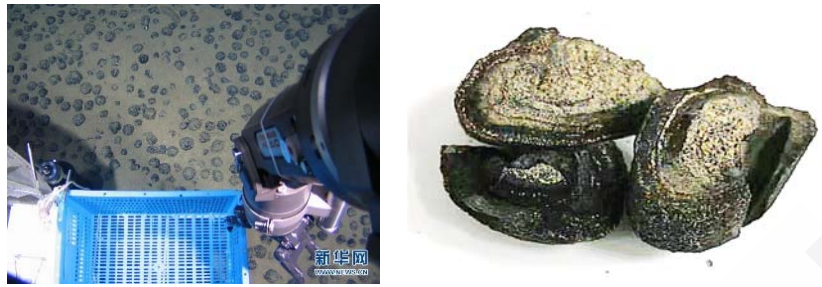


图1. 海底铁锰结核(a.新华网新闻图片, b.铁锰结核试样的宏观特征)

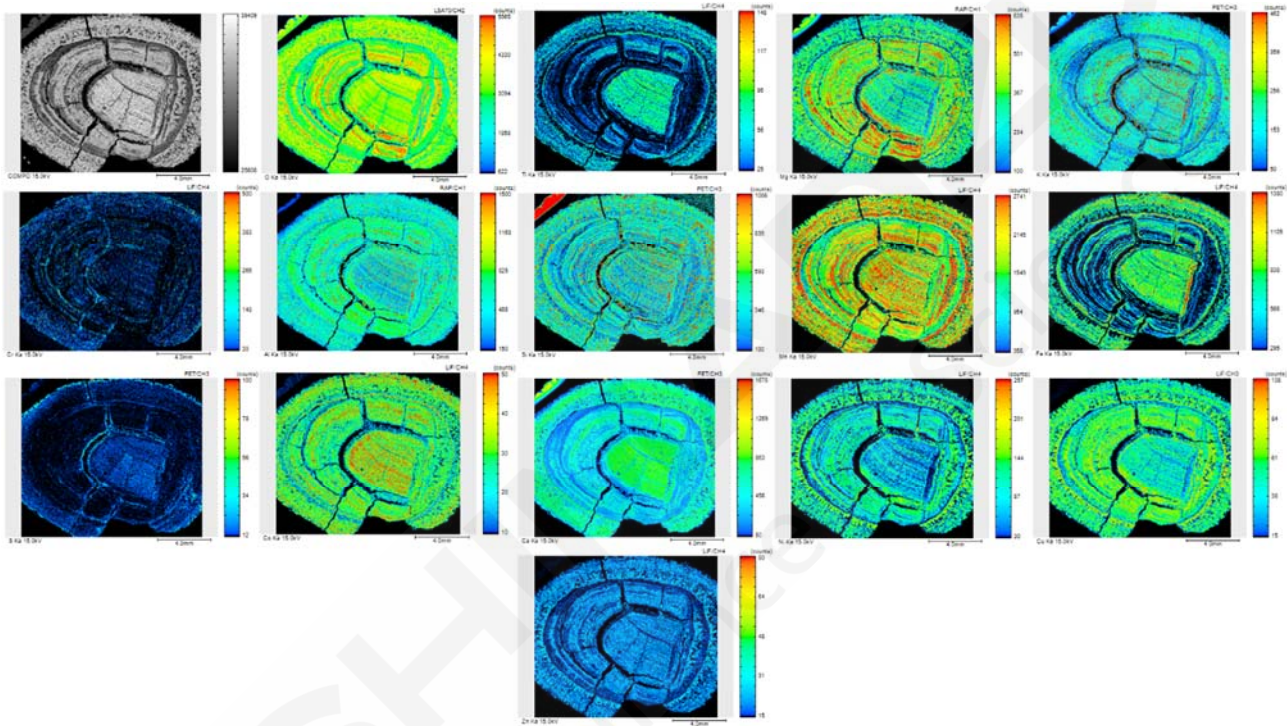


图2. 整个铁锰结核环带元素分布特征

a.BeI;b.O;c.Ti;d.Mg;e.K;f.Cr;g.Al;h.Si;i.Mn;j.Fe;k.S;l.Co;m.Ca;n.Ni;o.Cu;p.Zn

结核环带分布特征显示三个主要构成，核心、(相对致密的)内层，(较为疏松的)外层。海底底流活动强弱可能是影响铁锰结核生长速率的主要环境因素之一，因而可能反映结核相应环带的生长特征。其内层致密纹层状构造多形成于环境稳定、生长缓慢的条件下，在水成型结核中比较常见；而外层扩展成斑杂状构造，环带结构疏松，是沉积环境剧烈动荡、结核生长速度较快的结果。从纹层状到斑杂状的构造可能指示着沉积环境中底流活动强度与结核生长速率的逐渐增大。

此铁锰结核样品余样破碎后进行XRD衍射谱图分析。展谱为弥散宽化的衍射峰，表明其整体结晶程度较差或晶粒细化严重；部分尖锐的衍射峰，显示其含有某些结晶较好的矿相。对照ICDD-PDF卡片库进行物相鉴定，结果如图4所示。物相分析结果表明，该多金属结核样品中含有钙锰矿 (Todorokite)、钙十字沸石 (Phillipsite) 和石英 (Quartz) 等矿相。矿物的组成也反应了水成成因结核的特点。

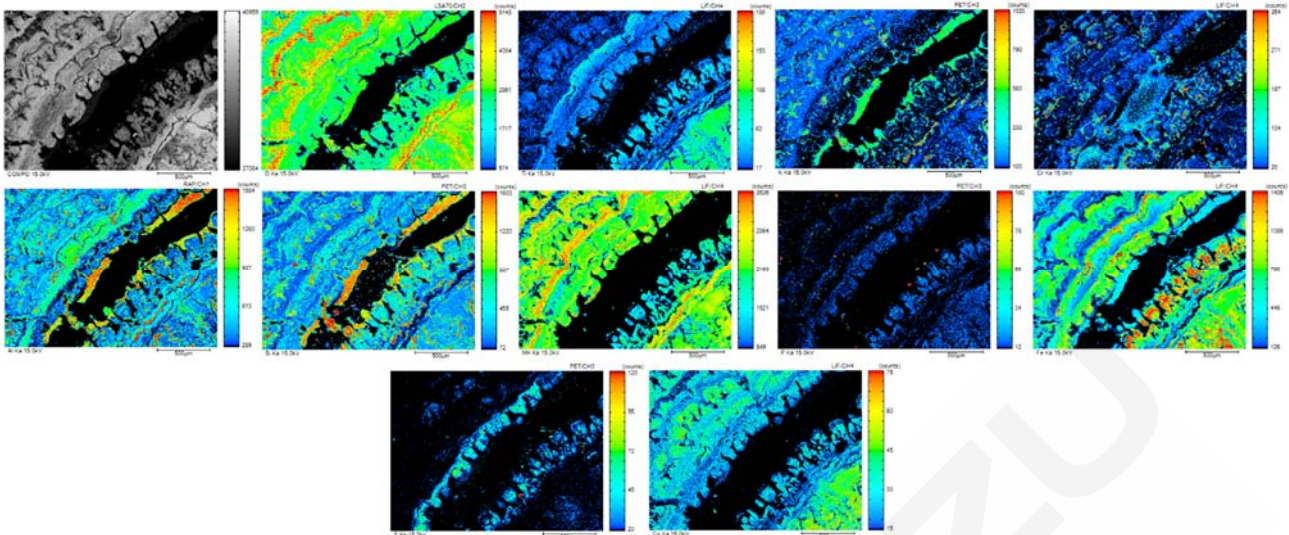


图3. 结核外环带细节分布，显示胶状环带结构

a.Be; b.O; c.Ti; d.K; e.Cr; f.Al; g.Si; h.Mn; i.P; j.Fe; k.S; l.Co

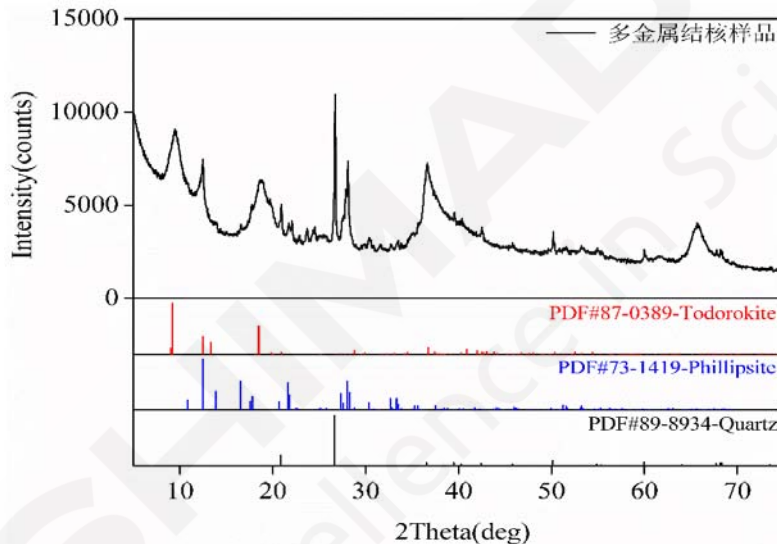


图4. 铁锰结核XRD物相定性分析结果

针对内外层的致密和疏松交会位置和内部核心，背散射电子图像下可以看到疏松结合位置可能是多孔的胶状物质，其他位置Mn和Fe含量均相对较高，并有一定的负相关性。铁锰结核内部核心较环带外层略为致密，主要呈纹层结构，核心和生长层元素含量上差异不大，Ti、Fe和Ca的含量略微较高。核心主要成分以 MnO_2 为主，其他背散射图像上暗色位置为 SiO_2 、 Al_2O_3 。

4 结论

综合 EPMA 测试获得的环带和核心的元素面分布特征数据、各微区元素定量结果，以及 XRD 图谱分析结果显示，此铁锰结核的结构相对较为简单，结核有两期，核心主要由原始结核碎块构成，以 MnO_2 为主，Ti、Fe 和 Ca 含量略为较高，结构上主要为纹层状，早期的生长较为缓慢，所以比较致密。环带层上表现为内部为致密纹层状、多孔胶状非晶质以及外层为疏松斑杂状，结构显示其外部结核生长速率较快，可能指示着沉积环境的动荡，海洋底流活动的增强。

ICP-OES 法测定海洋沉积物中的常微量元素

摘要: 采用高压消解罐法消解海洋沉积物样品, 采用标准物质制作工作曲线, 利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定了海洋沉积物标准物质 GSD-9 中的 16 种无机元素含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, 精密度高, RSD 值均小于 1%, 测定值与标准值基本吻合, 可以准确测定海洋沉积物中的常微量元素。

关键词: 海洋沉积物 常微量 无机元素

海洋沉积物 (marine sediments) 是指各种海洋沉积作用所形成的海底沉积物的总称。开发海洋资源, 保护海洋环境和维护国家的海洋权益是当今世界潮流。确定元素在海洋不同介质中元素的丰度及赋存形态, 为研究元素的共生组合, 阐明元素的富集途径, 揭示元素的演化历史和循环规律提供保障, 广泛应用在地质矿产勘探、海洋环境质量评价、物源示踪及古环境演化研究中。本文利用同基体的水系沉积物标准物质 GSD-11 和海洋沉积物标准物质 GSMS-1 作标准曲线, 使用 ICP-OES 法研究测定了沉积物标准物质 GSD-9 中的 16 种无机元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用HNO₃和HF高纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

将沉积物样品置于烘箱内50°C烘干后, 转移至玛瑙研钵中碎样至200目待用。将粉碎后的样品于105°C烘干3小时后, 冷却至室温, 然后准确称取约50.00 mg (49.5 mg~50.5 mg) 样品于聚四氟乙烯内罐中, 去离子水润湿样品, 加入1.50 mL HNO₃ (摇匀) 和1.50 mL HF, 加盖及钢套密闭, 放入烘箱中于195°C加热并保持48h以上。冷却后取出内罐, 置于电热板上蒸至湿盐状, 再加入1mL HNO₃蒸干 (除去残余的HF)。最后再加入3 mL高纯HNO₃ (1+1), 加盖及钢套密闭, 放入150°C的烘箱中保持24 h, 以保证对样品的完全提取。冷却后, 将提取液转移至干净的PET (聚酯) 瓶中, 去离子水定容至50.00 g, 待测。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表1所示。

表 1. 分析条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

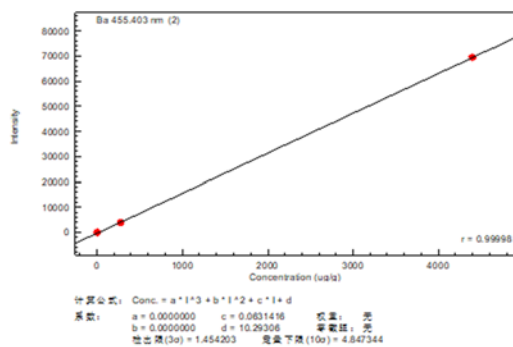
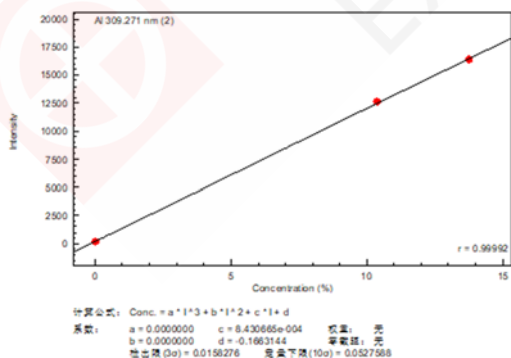
使用 5% 的硝酸作为零点，水系沉积物标准物质 GSD-11 和海底沉积物标准物质 GSMS-1 为高浓度点制作标准曲线。其标准值如表 2。

表 2. GSD-11 和 GSMS-1 的标准值

元素	GSD-11			GSMS-1		
	标准值	标准偏差	单位	标准值	标准偏差	单位
Al ₂ O ₃	10.37	0.10	%	13.75	0.09	%
CaO	0.47	0.03	%	1.71	0.03	%
Fe ₂ O ₃	4.39	0.07	%	6.58	0.07	%
K ₂ O	3.28	0.07	%	2.95	0.05	%
MgO	0.62	0.07	%	3.38	0.05	%
Na ₂ O	0.46	0.03	%	4.81	0.05	%
P	255	27	μg/g	0.45*	0.01	%
Mn	2490	84	μg/g	0.43*	0.01	%
Ti	2100	100	μg/g	0.67*	0.01	%
Ba	260	17	μg/g	0.44	0.02	%
Cu	79	3	μg/g	424	8	μg/g
Cr	40	3	μg/g	58.4	1.3	μg/g
Sr	29	4	μg/g	267	15	μg/g
V	47	3	μg/g	112	5	μg/g
Zn	373	14	μg/g	160	3	μg/g
Zr	153	13	μg/g	177	10	μg/g

注：*代表元素的氧化物

2.2 部分元素标准曲线



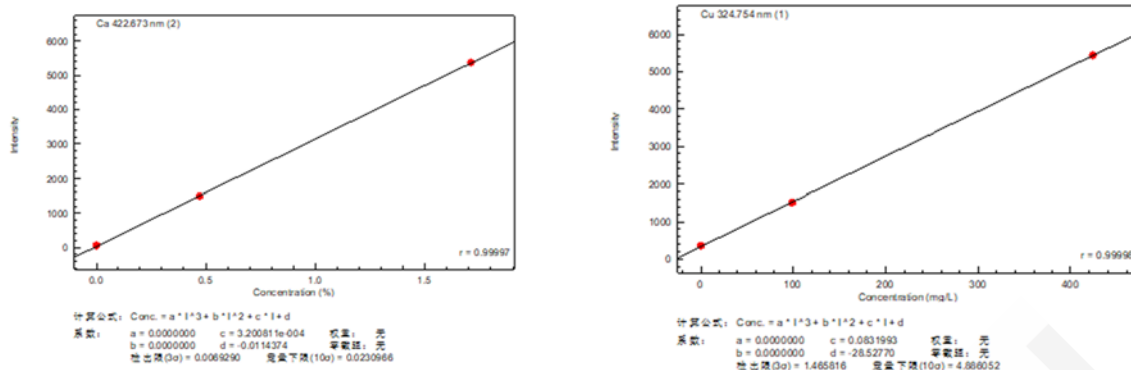


图 1. 部分元素的标准曲线

2.3 沉积物样品分析结果及检出限

使用 ICP-OES 法直接测定海洋沉积物标准品中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，求出各元素的检出限。

表 3. 沉积物样品分析结果

元素	分析波长	观测方式	检出限 (mg/L)	GSD-9			
				标准值	测定值	RSD(%)	单位
Al ₂ O ₃	309.271	径向	0.02	10.58±0.10	10.55	0.13	%
CaO	422.673	径向	0.007	5.35±0.09	5.42	0.18	%
Fe ₂ O ₃	233.280	径向	0.02	4.86±0.07	4.98	0.33	%
K ₂ O	766.490	径向	0.13	1.99±0.06	2.01	0.36	%
MgO	285.213	径向	0.003	2.39±0.06	2.40	0.18	%
Na ₂ O	589.592	径向	0.02	1.44±0.04	1.40	0.34	%
P	177.499	轴向	0.02	670±23	660	0.82	μg/g
Mn	260.569	径向	0.004	620±020	610	0.15	ug/g
Ti	334.941	轴向	0.001	5500±160	5590	0.31	ug/g
Ba	455.403	径向	0.001	430±18	418	0.07	ug/g
Cu	324.754	轴向	0.001	32±2	32.1	0.47	ug/g
Cr	267.716	轴向	0.0005	85±7	81.8	0.65	ug/g
Sr	421.552	径向	0.001	166±9	175	0.47	ug/g
V	292.402	轴向	0.0007	97±6	98.9	0.74	ug/g
Zn	206.200	轴向	0.002	78±4	76.4	0.79	ug/g
Zr	339.198	轴向	0.0006	370±20	368	0.71	ug/g

3 结论

参考《GB/T20260-2006 海底沉积物化学分析方法》标准，采用高压消解罐法前处理海洋沉积物样品，利用同基体的沉积物标准物质 GSD-11 和 GSMS-1 作标准曲线，ICP-OES 法测定了海洋沉积物标准物质 GSD-9 中的 16 种无机元素含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好，精密度高，RSD 值均小于 1%，分析结果与标准值相吻合，可以准确测定海洋沉积物中的常微量元素。

高压密闭消解-ICP-MS 法测定海洋沉积物中的稀土元素

摘要: 采用 HNO₃-HF 高压密闭消解样品, 使用岛津 ICPMS-2040LF 型电感耦合等离子体质谱测定了海洋沉积物中的 15 种稀土元素。结果表明, 15 种稀土元素的方法检出限为 0.1~7 ng/g, 使用水系沉积物标准物质 GBW 07309 进行验证, 测定值与标准值吻合; 样品测定精密度 (RSD, n=6) 小于 2%, 样品加标回收率为 98%~104.2%, 该方法操作简单, 精密度和准确度高, 适用于大批量海洋沉积物样品的分析。

关键词: 海洋沉积物 ICPMS-2040LF 稀土元素 高压密闭消解

稀土元素 (REEs) 在自然界中分布广泛, 常形成一些重要的工业矿床。稀土元素化学性质稳定, 均一性程度高, 不易受变质作用等干扰, 因此被称为地球化学指示剂。稀土元素的测定方法主要有电感耦合等离子体光谱法 (ICP-OES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等。较之于 ICP-OES, ICP-MS 法具有灵敏度高, 检出限低、线性范围宽、质谱图干扰少、背景低等优点, 因此 ICP-MS 在稀土分析中具有较多优势。

本文采用 HNO₃-HF 高压密闭消解海洋沉积物样品, 使用岛津新品 ICPMS-2040LF 测定了水系沉积物标准物质 GBW 07309 和海洋沉积物样品中的 15 种稀土元素。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质, 使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用的 HF 和 HNO₃ 为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

准确称取 0.05 g (精确至 0.0001 g) 烘干样品于 PTFE 内胆中, 加入 1.5 mL HNO₃ (摇匀) 和 1.50 mL HF, 加盖及钢套密闭, 放入烘箱中于 190 °C 加热并保持 48 h 以上。冷却后取出内胆, 置于电热板上蒸至湿盐状, 再加入 1 mL HNO₃ 蒸干 (除去残余的 HF)。最后再加入 3 mL 高纯 HNO₃ (1:1), 0.5 mL 1 μg/mL 的 Rh 溶液。加盖及钢套密闭, 放入 150 °C 的烘箱中保持 4 h, 以保证对样品的完全提取。冷却后, 将提取液转移至干净的 PET (聚酯) 瓶中, 用 2% 的 HNO₃ 定容至 100 mL, 随同做空白及质控样品溶液。

1.4 仪器参数

高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	-5 °C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

2 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用稀土元素混合标准储备液配制混合标准系列溶液，介质为 2% HNO₃，配制浓度如表 1 所示。

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/g)					
		STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
La*	139	0	2	10	20	40	100
Ce*	140	0	2	10	20	40	100
Pr*	141	0	2	10	20	40	-
Nd*	146	0	2	10	20	40	100
Sm*	149	0	2	10	20	40	100
Eu*	153	0	2	10	20	40	-
Gd*	158	0	2	10	20	40	100
Tb*	159	0	2	10	20	-	-
Dy*	161	0	2	10	20	40	100
Ho	165	0	2	10	20	-	-
Er	167	0	2	10	20	40	-
Tm*	169	0	2	10	20	-	-
Yb*	173	0	2	10	20	40	-
Lu*	175	0	2	10	20	-	-
Y*	89	0	2	10	20	40	100

2.2 部分元素标准曲线

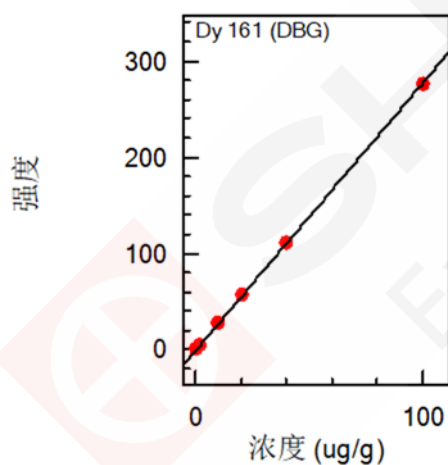


图 1. Dy 元素的标准曲线 $r=0.9999$

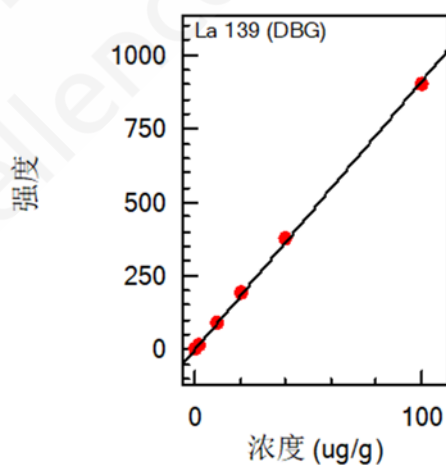


图 2. La 元素的标准曲线 $r=0.99982$

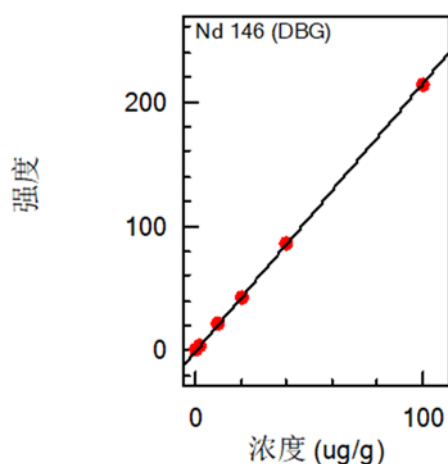


图 3. Nd 元素的标准曲线 $r=0.9999$

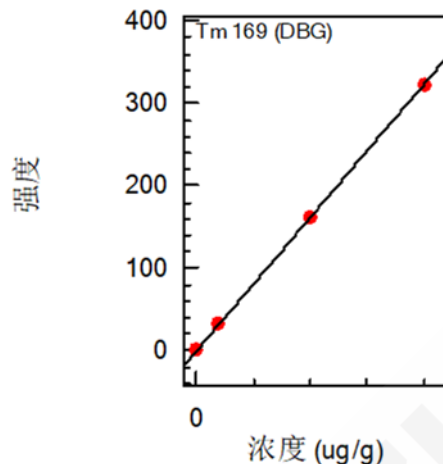


图 4. Tm 元素的标准曲线 $r=1.0000$

2.3 方法检出限

按照实验方法对样品空白的分析元素进行 11 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为方法检出限，结果列于表 2，该方法检出限为 0.1~7 ng/g。

表 2. 方法检出限

元素	方法检出限 (ng/g)	元素	方法检出限 (ng/g)	元素	方法检出限 (ng/g)
La*	2.1	Eu*	0.3	Er	1.1
Ce*	1.7	Gd*	0.4	Tm*	0.1
Pr*	1.0	Tb*	0.2	Yb*	0.3
Nd*	2.7	Dy*	0.5	Lu*	0.3
Sm*	1.4	Ho	0.3	Y*	7

注：*为使用氦气碰撞模式

2.4 方法准确性

按照实验方法，测定水系沉积物 GBW 07309 标准样品。分析结果表明，样品测定值与标准值吻合，6 次测定的标准偏差小于 2%。该法的精密度和准确度较高。

表 3. 方法准确性

元素	标准值 (μg/g)	测定结果 (μg/g)	RSD(%) (n=6)	元素	标准值 (μg/g)	测定结果 (μg/g)	RSD(%) (n=6)
La*	40±3	40	0.34	Dy*	5.1±0.3	5.0	1.15
Ce*	78±6	78	0.77	Ho	0.96±0.07	0.97	0.79
Pr*	9.2±0.8	9.2	0.61	Er	2.8±0.3	2.8	1.37
Nd*	34±2	33	0.64	Tm*	0.44±0.07	0.42	1.37
Sm*	6.3±0.4	6.3	0.99	Yb*	2.8±0.3	2.7	1.00
Eu*	1.33±0.06	1.32	1.39	Lu*	0.45±0.03	0.42	0.99
Gd*	5.5±0.4	5.6	1.39	Y*	27±2	26	0.45
Tb*	0.87±0.09	0.84	0.16	-	-	-	-

注：*为使用氦气碰撞模式

2.5 样品测定结果和加标回收率

采用建立的分析方法，测定了海洋沉积物样品，并在样品中加入适量的标准溶液，进行全流程的样品加标回收实验，测定结果如表，从分析结果可以看出，稀土元素测定结果的相对标准偏差均小于 3%，加标回收率在 98%~104.2%，测定结果准确可靠。

表 4. 样品分析结果和加标回收率

元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=3)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
La*	32.1	1.19	10	42.5	104
Ce*	61.9	0.32	10	72.3	104
Pr*	6.9	2.03	10	16.9	100
Nd*	24.2	1.22	10	34.2	100
Sm*	4.39	0.87	10	14.2	98.1
Eu*	0.78	2.22	1	1.82	104
Gd*	3.96	1.8	1	4.96	100
Tb*	0.63	0.83	1	1.64	101.5
Dy*	3.9	0.52	10	13.8	98.8
Ho	0.78	0.78	1	1.82	104.2
Er	2.2	1.39	1	3.2	100
Tm*	0.33	1.64	1	1.35	101.7
Yb*	2.17	0.95	1	3.15	98
Lu*	0.32	1.2	1	1.34	101.7
Y*	20.6	1.23	10	30.6	100

注：*为使用氦气碰撞模式

3 结论

采用 HNO_3 -HF高压密闭消解海洋沉积物样品，使用岛津新品ICPMS-2040LF电感耦合等离子体质谱仪测定了沉积物标准样品GBW 07309中15种稀土元素，分析结果与标准值吻合，海洋沉积物样品加标回收率在98%~104.2%之间。该方法检出限低，精密度和准确性较高，适用于大批海洋沉积物中稀土元素的分析。

密封罐消解法-ICP-OES 测定土壤和湖积物中的微量元素

摘要:采用密封罐消解法前处理湖积物和土壤样品, ICP-OES 法测定了湖积物 GBW07423 和松嫩平原土壤 GBW07424 标准物质中的多元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好($r>0.9999$), $RSD<1.5\%$, 测定结果准确, 分析结果与标准值相吻合, 一次进样, 可同时测定土壤中的微量元素。

关键词:地质 土壤 湖积物 微量元素 ICP-OES

土壤、湖积物中主量、次量及微量元素的测定, 是农业经济规划、生态环境监测及多目标区域地球化学研究必不可少的内容之一。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES) 具有灵敏度高、精密度好、动态线性范围宽、可多元素同时测定等特点, 是地质样品中多元素, 尤其是常、微量元素同时分析的重要技术, 因此广泛应用于地矿样品的分析。本文采用密封罐消解法ICP-OES法研究测定了湖积物标准物质GBW07423和松嫩平原土壤GBW07424标准物质中的多种元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1) 浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO_3 、HF试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

精确称取0.025 g 试样于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐中, 加入3 mL HNO_3 、0.5 mL HF, 盖上聚四氟乙烯上盖, 装入钢套中, 拧紧钢套盖。将高压消解罐放入烘箱中, $190^\circ C$ 下保持48 h。冷却后, 取出聚四氟乙烯内罐, 在电热板上于 $165^\circ C$ 蒸发至干。然后再加入1 mL HNO_3 蒸发至干, 此步骤再重复一次。最后, 用5%硝酸溶解样品残渣, 并定容到10 mL。

1.4 仪器参数

对于常量元素, 或灵敏度较高的元素如Sr, Mn等, 适合采用径向观测, 可在较大线性范围内准确定量分析, 并可有效降低电离干扰; 对于微量的元素, 如Cr, Zn等, 适合采用轴向观测, 可提高检测灵敏度。利用ICPE-9820的轴向、径向观测自动切换功能(如图1所示), 一次进样, 可同时获得轴向、径向测定数据, 可大大节省工作时间。如图7~12轮廓图中所示, “条件1”元素为轴向观测, “条件2”元素为径向观测。仪器工作条件如表1所示。

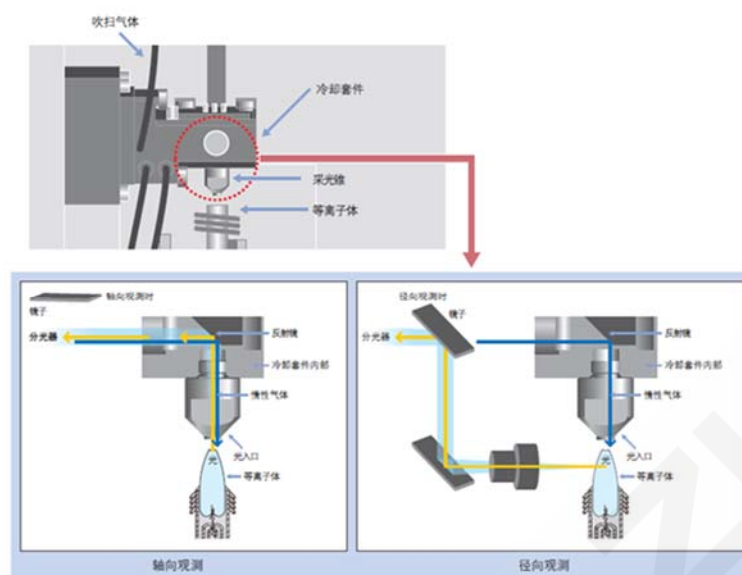


图1. 轴向径向观测示意图

表 1. 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速(L/min)	等离子气流速(L/min)	载气流速(L/min)	高频频率(MHz)	高频输出功率(kW)
轴向/径向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2

2 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

使用 5%硝酸配制各元素的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2. 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长(nm)	标准曲线浓度(mg/L)			
		STD1	STD2	STD3	STD4
Ba*	455.403	0	0.1	0.5	2
Cr	206.149	0	0.02	0.1	0.5
Mn*	257.610	0	0.1	0.5	2
Ni	231.604	0	0.02	0.1	0.5
Sr*	407.771	0	0.02	0.1	0.5
V	292.402	0	0.02	0.1	0.5
Zn	213.856	0	0.02	0.1	0.5
Ti*	334.941	0	0.5	2	20
Na*	589.592	0	10	50	-

注：*径向观测

2.2 部分元素的标准曲线

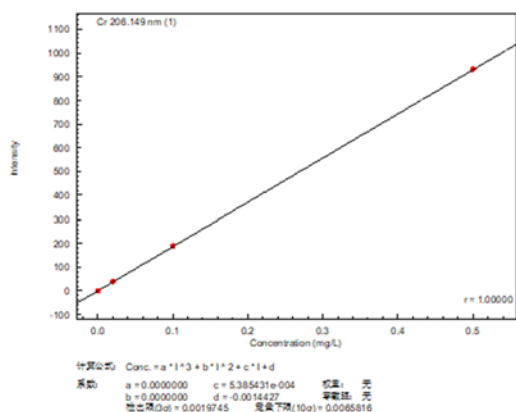


图 2. Cr 元素标准曲线

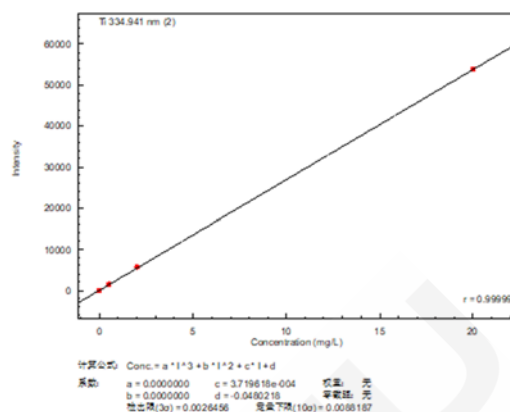


图 3. Ti 元素标准曲线

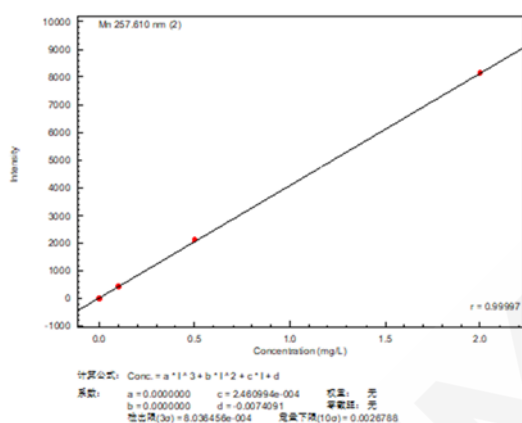


图 4. Mn 元素标准曲线

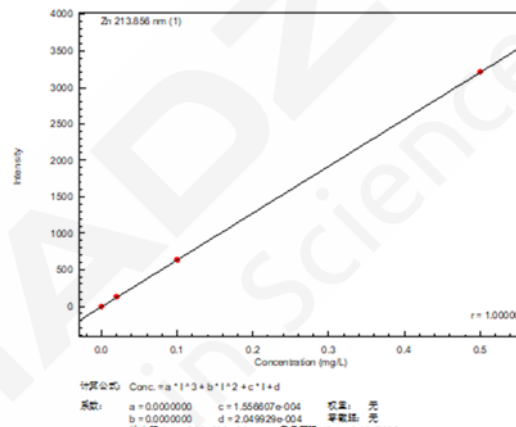


图 5. Zn 元素标准曲线

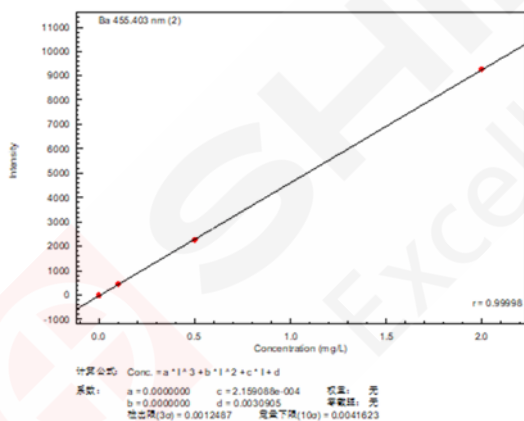


图 6. Ba 元素标准曲线

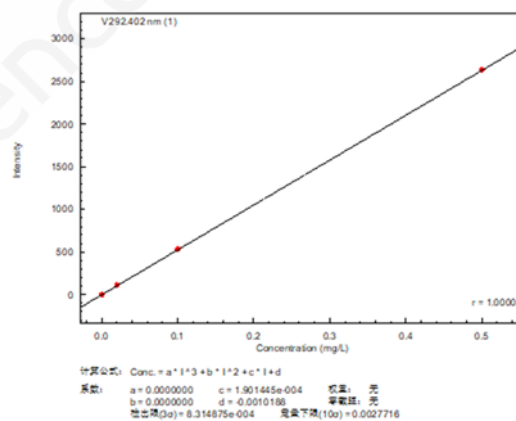
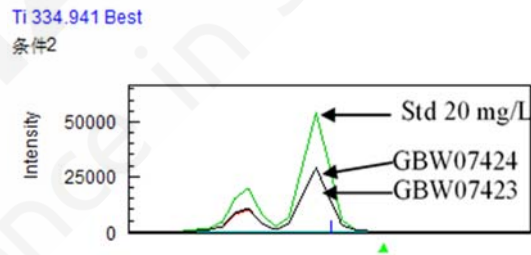
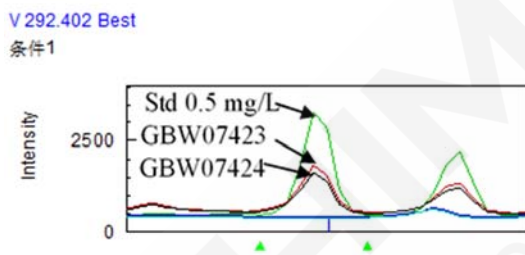
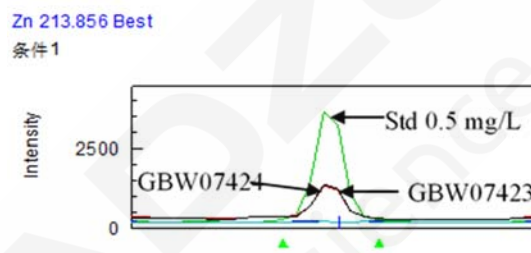
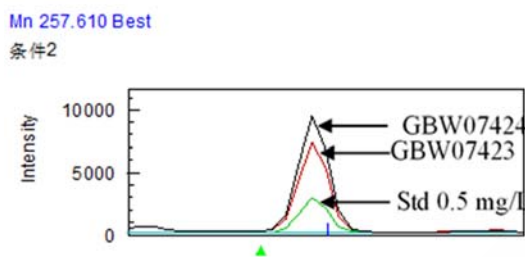
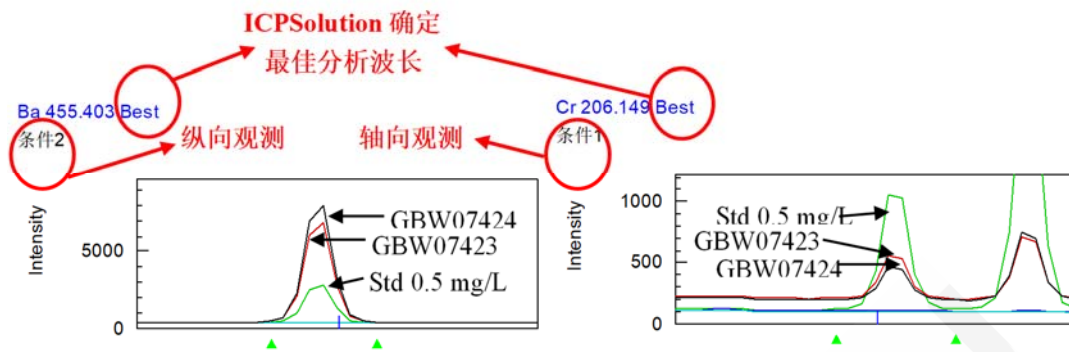


图 7. V 元素标准曲线

2.2 部分元素谱峰轮廓

ICPE-Solution 软件内置 110,000 条元素波长数据库 (包括: 共存元素干扰校正系数、被测元素之间干扰校正系数、背景最佳位置的选择点等)。

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能, 可以从全部波长范围的测定数据中, 在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息, 自动确定最佳波长, 如图 8~图 13。分析者只需指定元素, 测定样品, 即可得到分析结果。没有传统的研究多波长数据文件并选择波长的困难。



2.3 土壤、湖积物样品分析结果及检出限

利用 ICPE-9820 法直接测量土壤和湖积物标准品中的各元素，同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限。

表 3. 湖积物 GBW07423 和土壤 GBW07424 样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	波长(nm)	GBW07423 标准值	GBW07423 测定结果	RSD(%)	GBW07424 标准值	GBW07424 测定结果	RSD(%)	单位
Ba	0.0012	455.403	520±43	523	0.33	613±12	612	0.25	µg/g
Cr	0.0020	206.149	75±5	75	2.8	58±2	57	1.4	µg/g
Mn	0.00080	257.610	520±24	526	0.45	681±13	689	0.09	µg/g
Ni	0.0012	231.604	33±3	36	2.2	26±1	27	1.5	µg/g
Sr	0.00041	407.771	172±9	181	0.40	226±5	227	0.28	µg/g
V	0.00083	292.402	90±12	88	2.0	74±3	75	1.3	µg/g
Zn	0.00053	213.856	61±5	59	0.49	60±4	63.7	1.3	µg/g

Ti	0.0026	334.941	0.424± 0.023	0.420	0.55	0.427± 0.006	0.427	0.09	%
Na ₂ O	0.14	589.592	1.28±0.05	1.25	0.39	2.14±0.06	2.13	0.43	%

3 结论

采用硝酸-氢氟酸封闭高压消解罐法前处理土壤和湖积物标准样品，使用 ICPE-9820 测定了湖积物 GBW07423 和松嫩平原土壤 GBW07424 标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好($r>0.9999$)， $RSD<1.5\%$ ，测定结果准确，分析结果与标准值相吻合，一次进样，可同时测定土壤和湖积物中的多种金属元素。



能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 对岩矿土壤沉积物的分析

摘要：壤岩矿成分复杂,矿物效应和粒度效应影响严重。对其中主量元素的分析往往使用熔片法,微量元素则常用 (ICP 或原子吸收), 前处理方法均十分繁琐。本试验尝试了以压片法制样, 使用能量色散型 X 射线荧光光谱分析了岩矿、土壤、沉积物等七种氧化物主成分以及主要微量元素的分析。可以满足石化行业录井、地质行业矿物普查、土壤改造修复等应用。

关键词：岩矿、土壤、沉积物 成分分析 能量色散型 X 射线荧光光谱

岩石矿物分析在石油地质勘查中占有非常高的地位, 不断提高岩石矿物分析技术水平是提高勘测效率的重要手段。X射线荧光分析作为新型的分析技术已被广泛的纳入现代分析手段, 用于石油地质矿产的普查和检测。X射线类仪器用于地矿成分分析的有能量色散EDX和波长色散WDX两类X射线荧光光谱仪, 近些年随着新的检测技术(高能检测器、超大功率激发源、偏振光、二次靶)的大量使用, 使得EDX的适用范围大大提高, 已经从原来的局限于定性半定量上升到定量分析。本文结合岛津的EDX-7200仪器对地矿样品、沉积物等样品进行了条件试验及稳定性分析。从分析结果看, 对于无机元素录井分析是合适的。

岩石矿物的检测, 目前以原子吸收光谱和等离子体发射光谱、波长色散X射线荧光分析为主。原子吸收对多元素同时测定有困难, 也难以测试非金属和难熔元素。等离子体发射光谱, 检出限低、精密度高、准确性好、测量动态线性范围宽, 并可多元素同时分析, 也能分析部分非金属元素, 是元素分析的重要手段。虽然原子吸收光谱和等离子体发射光谱法测试性能优异, 但都属化学分析方法, 需要将岩矿土壤消解或溶解为液体才能分析, 能否得到好的结果, 前处理十分关键。而岩矿土壤成分的复杂和特殊性, 为制样带来了诸多困难, 众多研究关注在前处理方面, 更从侧面说明其前处理的困难性。

相比化学方法的复杂, X射线荧光光谱法是一种非常方便快捷的检测技术。通过X射线直接照射样品, 激发样品中各元素的特征光谱, 从而进行定性和定量分析。由于可以直接分析固态、液态样品, X射线荧光法几乎不需要任何化学前处理, 避开了化学分析中最难以把握的制样步骤, 只需要将土壤粉末压成片状即可进行定量分析。在初级筛选环节, 甚至可以直接粉末或块体状态进行分析, 如图1。按检测方式, X射线荧光光谱仪分为波长色散型和能量色散型两类。波长型具有更好分辨率和稳定性, 低能量元素灵敏度优于能量型。能量色散型按仪器设计, 有手持式和台式两类。手持式携带方便, 特别适合现场采样筛查。台式能谱仪灵敏度高, 元素测量范围广, 功能全面, 适用于实验室分析。

本文使用Shimadzu EDX-7200高性能能量色散X射线荧光光谱仪对土壤岩矿中的主成分氧化物和其它微量元素的测试进行了评估。实验证明, 可同时给出常见各种氧化物和微量元素的定量半定量结果。因其测试的方便和全面性, 对土壤岩矿测试非常方便, 是现有方法重要的补充。

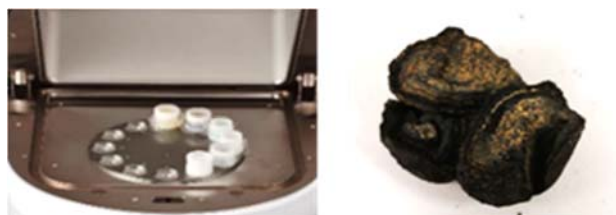


图1. X射线荧光光谱仪测试状态图

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7200 能量色散型 X 射线荧光分析仪

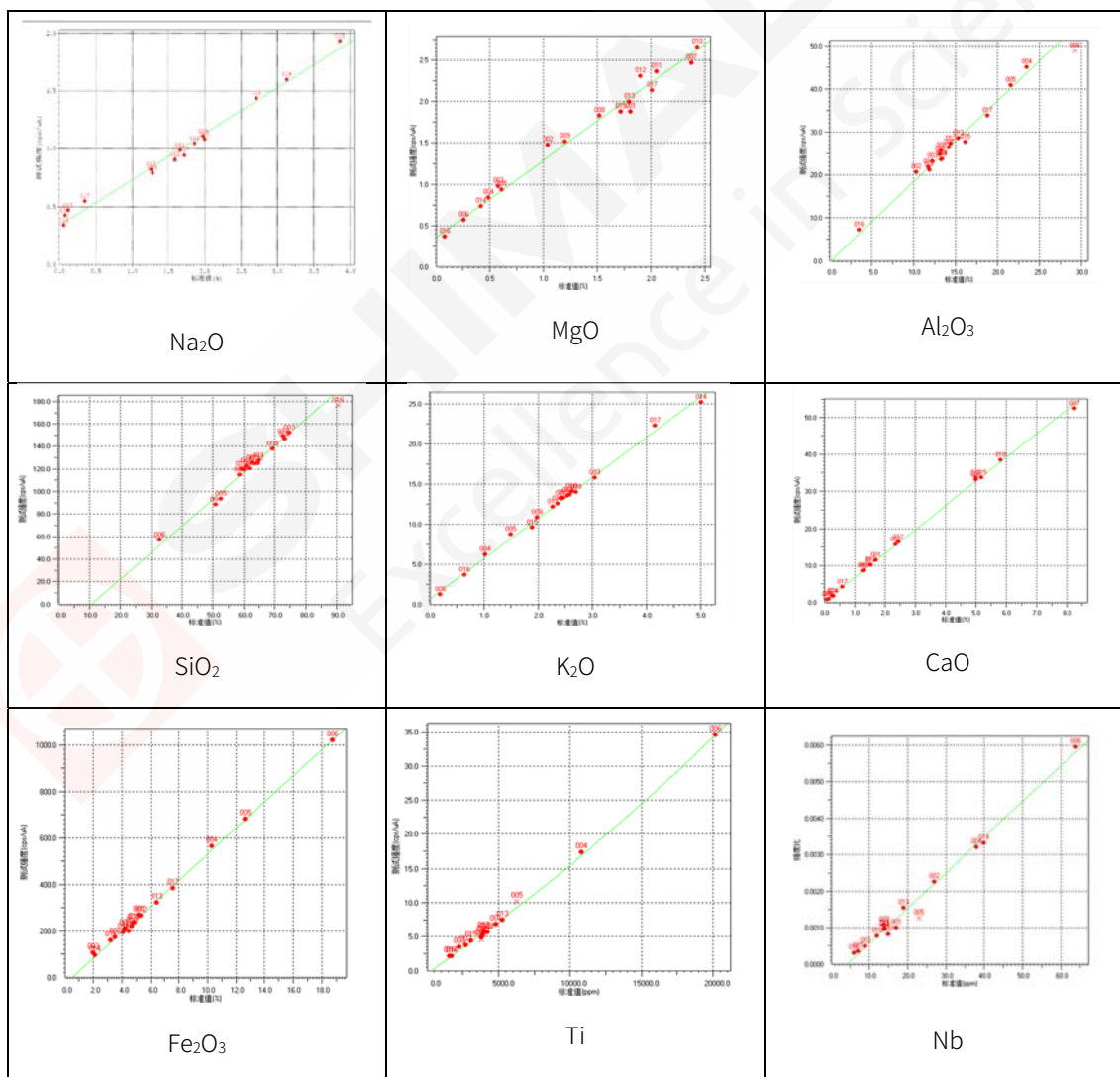


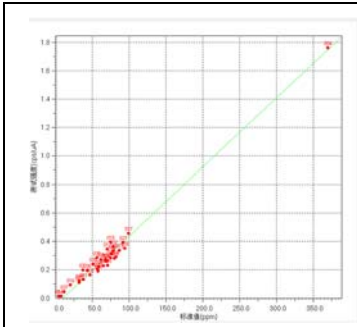
1.2 样品制备或样品前处理

粉末样品经压片机制成片状后分析，标准样品选用国家一级标物GSR岩矿标样、GSS土壤标样。取适量标样，用塑料环或硼酸垫底镶边在压片机上使用30吨压力，20秒加压成型。标准值略。

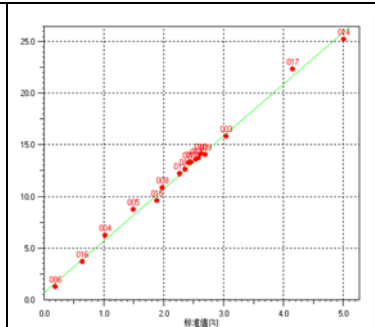
2 结果讨论

2.1 标准曲线

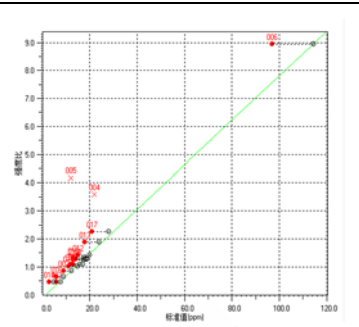




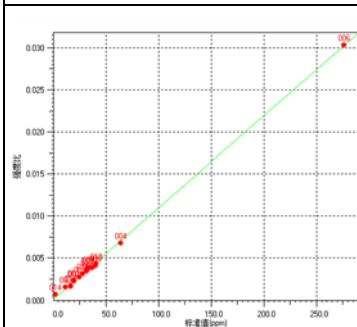
Cr



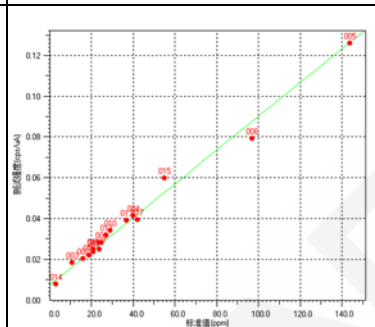
Mn



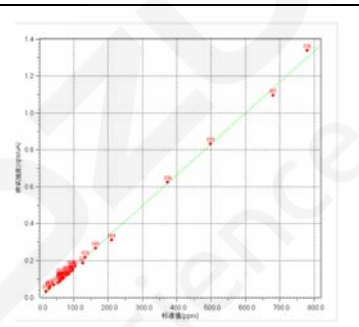
Co



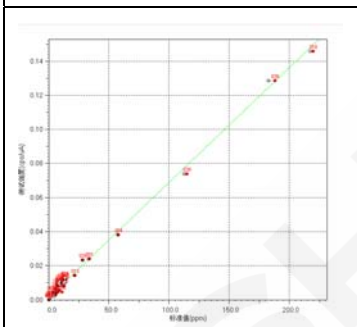
Ni



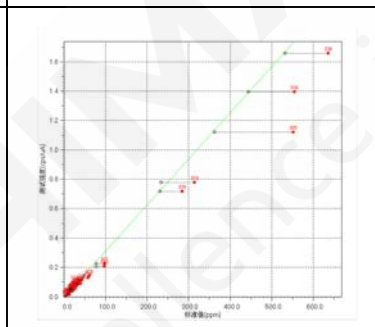
Cu



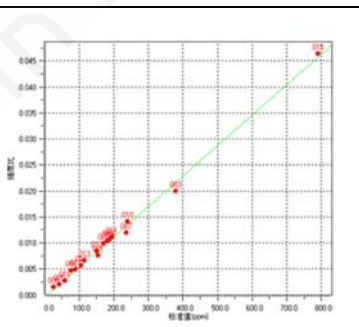
Zn



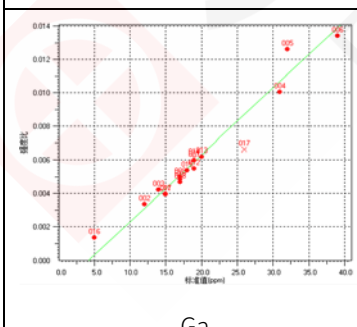
As



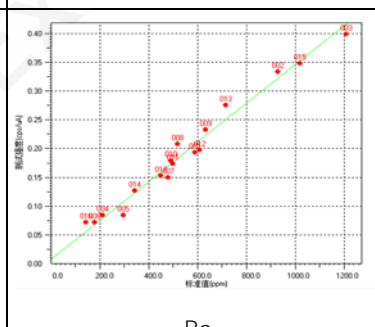
Pb



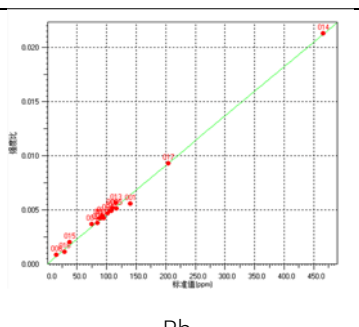
Sr



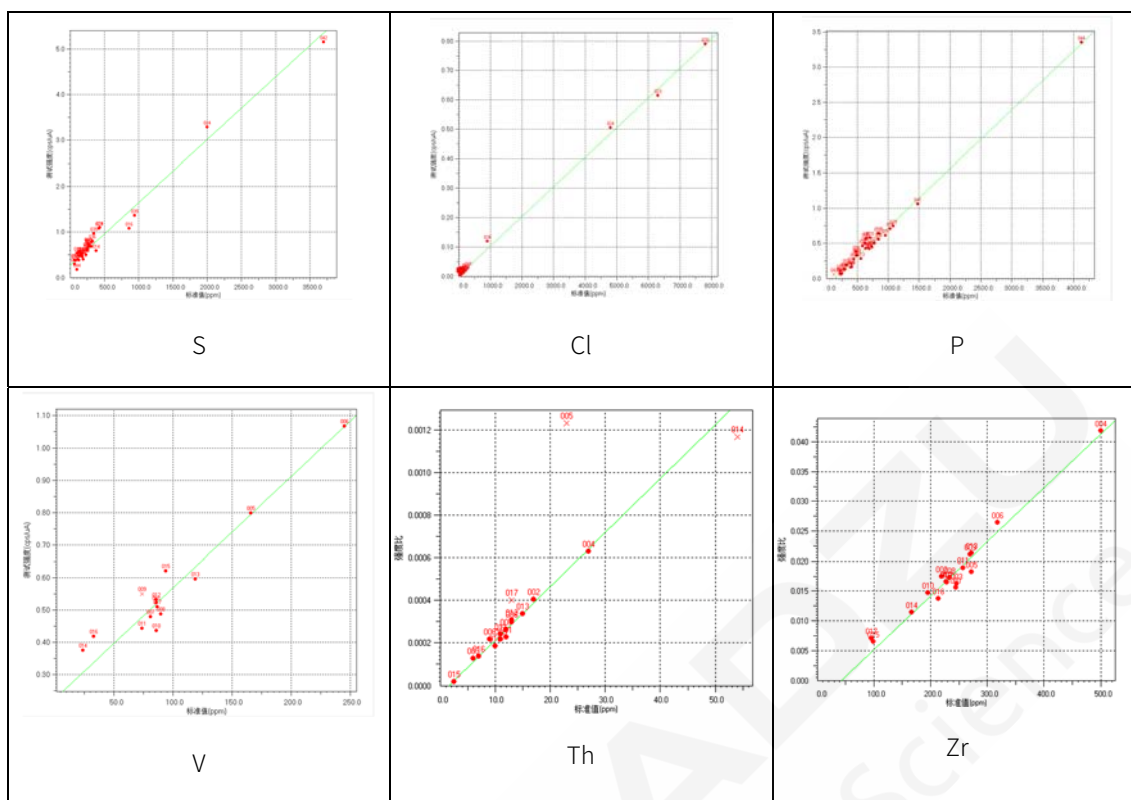
Ga



Ba



Rb



各种氧化物主成分 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、K₂O、CaO 和 Fe₂O₃ 工作曲线比较理想。Co 因受 Fe 重叠干扰较严重，且含量低于 30ppm，分析效果稍差；V 受到 Ti 和 Ba 的双重重叠，线性不理想；P 元素因受 Ca 逃逸峰影响，线性不理想；Cl 受 Ti 逃逸峰、Mg 合峰影响，效果不佳；S 受到 CaKb 逃逸峰、PbMa、RhLL 影响，曲线效果不理想。

2.2 精密度实验

在以上试验中，我们将GSS和GSR、GSD不同系列的标样用于同一个工作曲线中，结果表明，通过对部分元素使用Rh修正后，GSS、GSD和GSR系列标样可用于建立同一分析方法，减少了标样数量不足的问题。以下为该方法下十次测试的稳定性（以GSS01为例）。

主成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
标准值	1.66	1.81	14.18	62.6	2.59	1.72	5.19	4830	735	310	34
测试均值	1.71	1.61	14.13	63.0	2.53	1.70	5.25	4689.	666.	283.9	52.7
标准偏差	0.011	0.011	0.014	0.06	0.00	0.005	0.008	12.25	9.22	14.72	11.58
变异系数(%)	0.62	0.69	0.10	0.10	0.29	0.30	0.16	0.26	1.38	5.18	21.96

重金属(ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
标准值	86	62	1760	14	20	21	680	34	98
测试均值	85.3	62.5	1564	8.9	17.4	19.3	669	32.4	94.0
标准偏差	5.75	4.12	11.47	0.78	2.40	1.48	2.83	1.37	1.19
变异系数(%)	6.74	6.60	0.73	8.73	13.81	7.68	0.42	4.23	1

2.3 检出限

上表中稳定性数据表明，主成分元素均有良好的稳定性。对各元素的检出限评估如下表，其中微量元素

以十次测试的三倍标准偏差作为检出限，主量氧化物以背景强度的标准偏差和工作曲线斜率，结合电流和测试时间计算得到检出限。

主成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
检出限	0.029	0.014	0.006	0.006	0.004	0.002	0.000	13.7	28.7	35.9	28.6

重金属(ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
检出限	14.7	15.7	26.8	0.4	7.9	4.4	2.1	3.2	1.9

2.4 方法准确度

通过测试 GSS 系列标样评估方法准确度如下表：

主成份	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
含量范围	1~4	1~3	3~30	32~7	1~5	1~8	2~20	0.2~1	~1000	~400	~120
误差	±0.1	±0.1	±0.8	±2	±0.0	±0.0	±0.23	±400	±100	±160	±30

重金属(ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
含量范围	0~200	~400	~2000	~30	~300	~200	~500	~500	~50
误差	±80	±10	±30	—	±3	±3	±6	±5	±3

3 结论

按照上表中主成分的准确度结果，参照《QSY 1862-2016》，基本满足对主量元素要求，从方便性和灵活性角度，也是对现有化学分析方法的良好补充。

ICPMS-2040LF 测定沉积物中锂、铈、锡、铋元素含量

摘要: 本文参考标准《DB32/T 4032-2021 土壤和沉积物 锂、铈、锡、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法》，使用岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪测定沉积物标准物质 GBW07303a (GSD-3a) 中的锂、铈、锡、铋元素的含量。实验结果表明，该方法灵敏度高，精密度高，定量准确，可满足土壤和沉积物中锂、铈、锡、铋元素含量的测定要求。

关键词: 土壤 沉积物 ICPMS-2040LF 金属元素

近年来，我国人口数量、工业化程度以及人们生活质量都得到了快速提升，但是这也导致了大量工农业污染物出现，比如：金属矿山开采尾矿堆积、工业废弃物、污水排放、污水农业灌溉等从而造成了土壤和沉积物不同程度污染的情况。土壤与沉积物的污染，进而可能污染到一些农产品，引发食品安全问题。因此，准确测定土壤和沉积物中的锂、铈、锡、铋含量，对于提高监测土壤质量的能力，有效监控污染状况，显得极其重要。为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，提高生态环境管理水平，规范生态环境监测工作，江苏省地方标准《土壤和沉积物 锂、铈、锡、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法》发布，该标准规定了测定土壤和沉积物中锂、铈、锡和铋的电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)，适用于土壤和沉积物中锂、铈、锡和铋的测定。ICP-MS用于痕量金属元素分析，具有灵敏度高、准确度高、线性范围宽、测试速度快、可同时测定多元素等优点。

本文参考《DB32/T 4032-2021 土壤和沉积物 锂、铈、锡、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法》，采用岛津电感耦合等离子体质谱仪ICPMS-2040LF测定了沉积物标准样品GBW07303a中的4种金属元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 仪器分析条件

ICP-MS仪器分析条件见表1。

采用岛津专有的Mini炬管，ICP-MS仪器在总氦气消耗量为9.80 L/min条件下稳定运行；待机状态时，高频输出被切换到Eco模式（等离子气5 L/min），启动样品分析后可立即切换到分析模式。

表 1. ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

1.3 实验器皿及试剂

实验所用的消解管及玻璃器皿均使用硝酸溶液 (1+4) 浸泡24小时后，用超纯水冲洗，干燥后备用；实

验所用的HNO₃、HCl、HClO₄和HF均为优级纯或更高纯度试剂，实验用水为超纯水。

2 样品的前处理

准确称取 0.1 g (精确至 0.1 mg) 的待测样品于聚四氟乙烯消解管中，用水润湿后依次加入 4 mL 氢氟酸、6 mL 硝酸和 1 mL 高氯酸，于通风橱内石墨电热消解仪上 120°C加热 90 min、140°C加热 60 min，稍冷，加入 2 mL 氢氟酸和 2 mL 硝酸于 160°C石墨电热消解仪中消解至内容物呈不流动的液珠状。再加入 1 mL 盐酸溶液 (1+5)，温热溶解可溶性残渣，全部转移至 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (2+98) 定容至刻度，混匀。静置后，取上清液进行测定。同法制备样品空白。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线溶液配制

用硝酸溶液 (2+98) 将 4 种单元素标准储备液配制成多元素混合标准使用液，再稀释配制混合标准溶液序列，标准溶液浓度见表 2。

表 2. 混合标准曲线各元素浓度

元素	内标元素	浓度 (μg/L)							
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
²⁰⁹ Bi	¹⁹³ Ir	0	0.25	0.5	1	2	--	4	--
⁷ Li	¹¹⁵ In	0	10	20	40	--	120	--	200
⁹³ Nb	¹⁰³ Rh	0	10	20	40	80	120	--	--
¹¹⁸ Sn	¹⁰³ Rh	0	--	2	4	8	12	--	20

内标元素 ¹⁰³Rh、¹¹⁵In 和 ¹⁹³Ir 浓度均为 50 μg/L，采用内标组件在线加入。

3.2 元素标准曲线

各元素标准曲线见图 1-图 4。

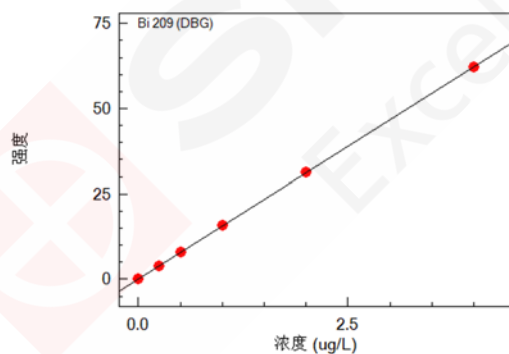


图 1. Bi 元素标准曲线图 (r=0.99999)

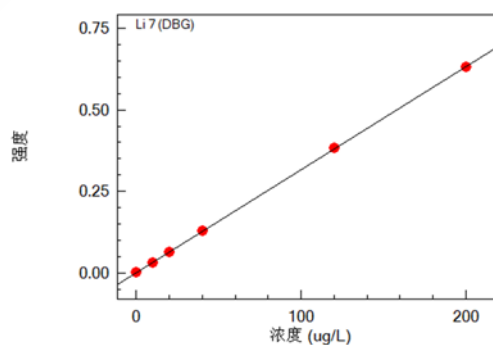


图 2. Li 元素标准曲线图 (r=0.99998)

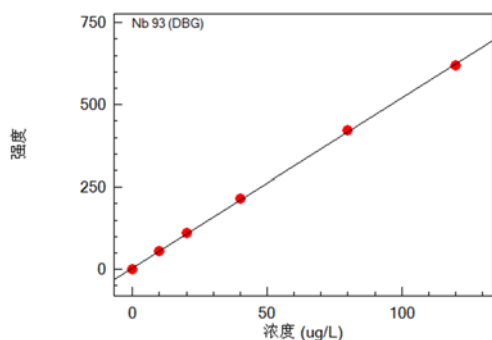


图3. Nb元素标准曲线图 (r=0.99981)

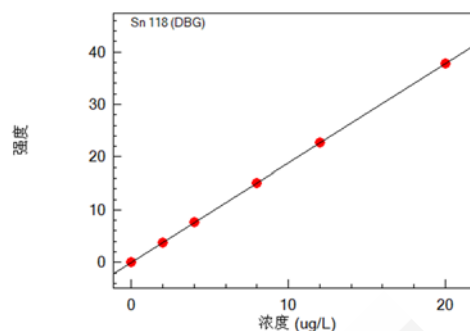


图4. Sn元素标准曲线图 (r=1.00000)

3.3 检出限

对样品空白进行 11 次测定，按照样品称样量 0.1 g，定容体积 50 mL，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 3。

表 3. 方法检出限和定量下限

元素	质量数	方法检出限 (mg/kg)	定量下限 (mg/kg)	DB32/T 4032-2021 要求检出限(mg/kg)	DB32/T 4032-2021 要求定量下限(mg/kg)
Bi	209	1.65×10^{-4}	6.58×10^{-4}	0.04	0.16
Li	7	0.165	0.661	0.4	1.6
Nb	93	3.03×10^{-3}	1.21×10^{-2}	0.1	0.4
Sn	118	8.90×10^{-4}	3.56×10^{-3}	0.2	0.8

3.4 样品测定结果

使用 ICPMS-2040LF 直接测定沉积物标准物质 GBW07303a (GSD-3a) 中的 4 种金属元素的含量。实验结果见表 4。

表 4. 样品测定结果

元素	测定浓度 (μg/L)	测定结果 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	平行样 RSD (% ,n=2)	精密度 (% ,n=6)
Bi	1.38	0.69	0.68 ± 0.03	1.02	0.61
Li	65.6	32.8	35 ± 3	0.43	2.45
Nb	43.5	21.8	21 ± 1	0.65	0.75
Sn	8.24	4.12	4.1 ± 0.4	1.03	2.39

4 结论

使用 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱仪测定了沉积物标准物质 GBW07303a (GSD-3a) 中的 Bi、Li、Nb、Sn 金属元素含量，分析结果与标准值吻合。该方法具有灵敏度高、检出限低、精密度高、分析速度快、操作简单、可行度高等特点，可实现土壤和沉积物中 4 种元素同时准确测定。

智能软件在 ICP-MS 法分析广东多金属矿区沉积物中的应用

摘要: 采用王水体系微波消解样品, 使用 LabSolutions ICPMS 软件的助手功能选择分析条件, 岛津 ICPMS-2040LF 电感耦合等离子体质谱测定了广东多金属矿区沉积物 GBW07312 (GSD-12) 中的多种金属元素。结果表明, 该方法检出限低, 定量准确, 测定值与标准值吻合; 样品测定精密度好 (RSD 小于 2%), 该方法建立过程简单, 易操作, 适用于大批量沉积物样品的分析。

关键词: 智能软件 沉积物 ICPMS-2040LF

多金属矿区的沉积物中, 含有元素种类繁多, 基体复杂。采用 ICP-MS 法测定此类样品中的微量痕量元素含量时, 元素之间由于难熔氧化物、双电荷、同量异位素等引起难以消除的相互干扰, 诸如 Nd、Sm 的存在会干扰 As 的测定, Zr 的存在会干扰 Cd 的测定, Fe 含量过高可能会干扰 Ni、Zn、Cu 的测定, Ti 的含量过高可能会对 Zn 存在干扰等。分析此类样品时, 选择正确的池气体条件、合适的质量数和恰当的校正内标是进行准确定量的关键。往往需要分析者充分了解样品信息并具备一定的经验。

本文借助岛津 ICPMS-2040LF 独特的软件助手, 演示一键式建立广东多金属矿区沉积物中金属元素的分析方法, 并通过分析结果对条件的适用性进行验证。

1 实验部分

1.1 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质, 使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO₃ 和 HCl 为 ICP-MS 级试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.2 样品前处理

称取 0.1 g (精确至 0.0001g) 广东多金属矿区沉积物 (GBW07312) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中, 加入 6 mL 王水, 盖上消解罐盖, 放入微波消解仪中消解。消解结束后冷却至室温, 打开密闭消解罐, 用慢速定量滤纸将提取液过滤至 100 mL 容量瓶中, 待提取液滤尽后, 用 0.5 mol/L 的硝酸清洗消解罐内壁至少 3 次, 清洗液一并过滤至容量瓶中, 用超纯水定容至刻线, 摇匀, 待测。

1.3 仪器参数

高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

2 一键式方法建立过程

2.1 定性分析

选用定性分析模式, 分别对样品空白和待分析样品 GBW07312 (GSD-12) 进行全质量范围扫描, 得到

所有元素的定性分析结果。

2.2 方法开发助手设定分析条件

点击 LabSolutions ICPMS 中的“方法开发助手”，按照向导提示分别选择用于判定的空白样品和待分析样品，根据提示选择需要进行定量分析的元素，助手自动依据待分析样品的定性结果推荐标准曲线最高点浓度值和分析质量数，下一步依据助手提供的可选择的内标元素选择用于校正的内标，结合实验室的质量控制要求，设定相应校准曲线点数，完成分析方法的建立。如下截图所示：

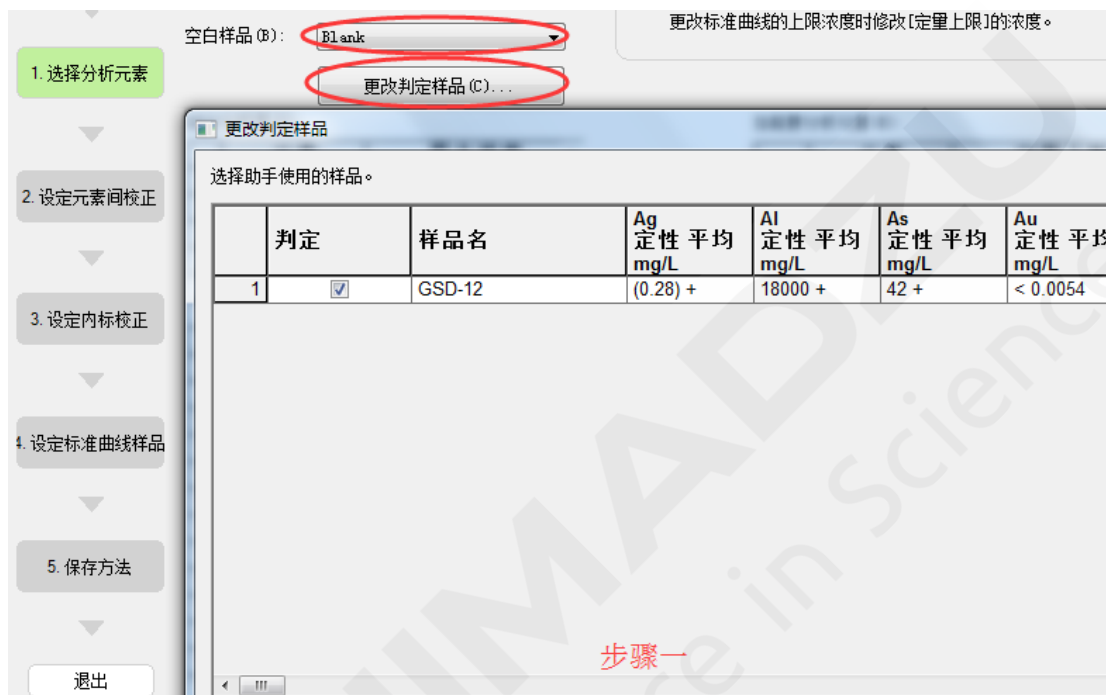


图 1. 分析方法建立步骤一

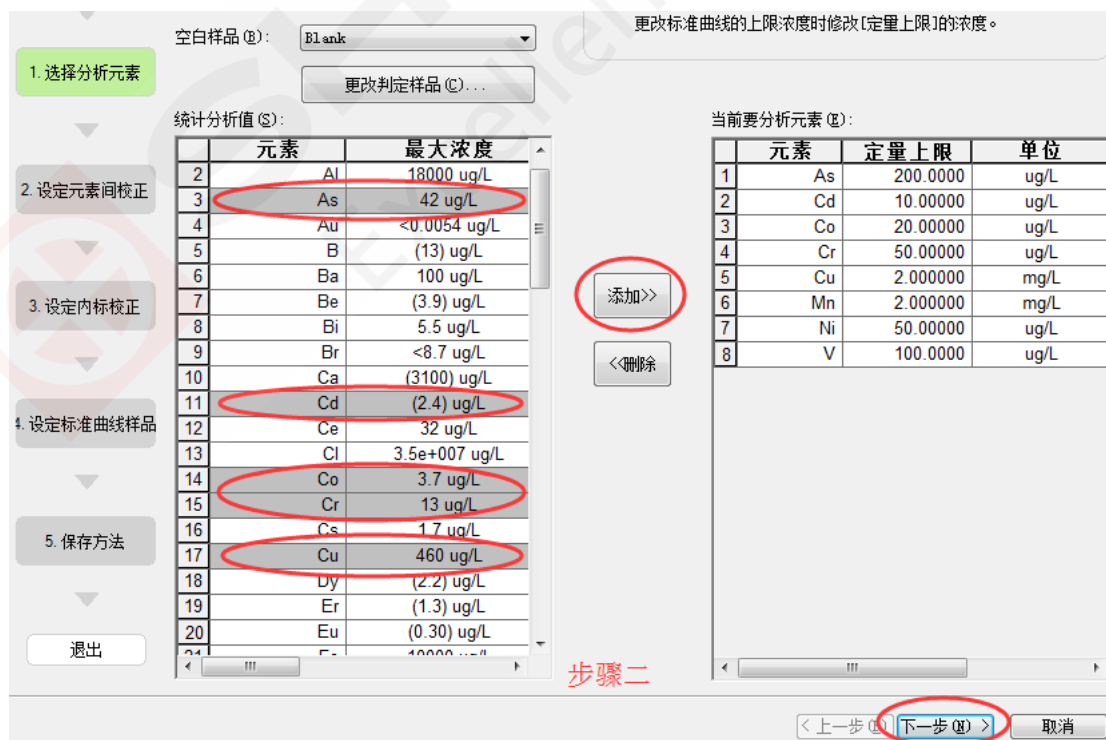


图 2. 分析方法建立步骤二



图 3. 分析方法建立步骤三



图 4. 分析方法建立步骤四

3 结果与讨论

3.1 标准曲线溶液配制

依据方法开发助手的设定，配制介质为 0.5 mol/L HNO₃ 的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni 和 V 元素不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，配制浓度如下截图所示，内标元素 Ge 500 μg/L、Rh 10 μg/L 在线加入。

表 1. 标准溶液浓度及分析质量数

1. 选择分析元素

5

重新生成 (R)

标准曲线样品数 (N):

标准曲线样品名和浓度 (C):

	元素	质量	单位	CAL1	CAL2	CAL3	CAL4	CAL5
1	As	75	ug/L	0.0000000	20.00000	40.00000	100.0000	200.0000
2	Cd	111	ug/L	0.0000000	1.000000	2.000000	5.000000	10.00000
3	Co	59	ug/L	0.0000000	2.000000	4.000000	10.00000	20.00000
4	Cr	52	ug/L	0.0000000	5.000000	10.00000	25.00000	50.00000
5	Cu	63	mg/L	0.0000000	0.2000000	0.4000000	1.000000	2.000000
6	Mn	55	mg/L	0.0000000	0.2000000	0.4000000	1.000000	2.000000
7	Ni	61	ug/L	0.0000000	5.000000	10.00000	25.00000	50.00000
8	V	51	ug/L	0.0000000	10.00000	20.00000	50.00000	100.0000

4. 设定标准曲线样品

5. 保存方法

样品总数将可能多于已设样品数量。
完成设定后点击[完成]，生成方法文件。

注：所有元素使用氦气碰撞模式

3.2 部分元素标准曲线

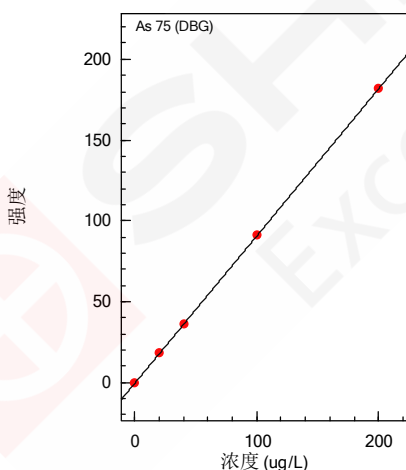


图 5. As 元素的标准曲线 $r=1.00000$

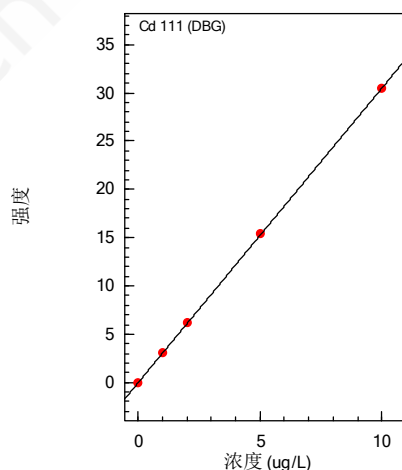


图 6. Cd 元素的标准曲线 $r=0.99998$

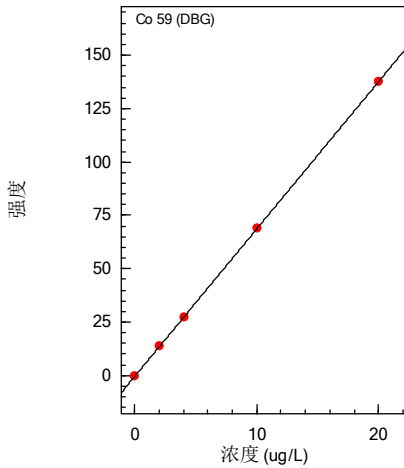


图 7. Co 元素的标准曲线 r=0.99999

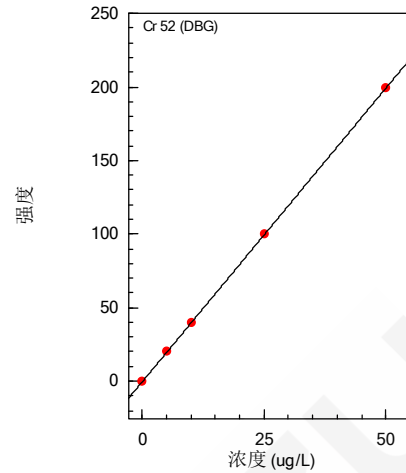


图 8. Cr 元素的标准曲线 r=1.00000

3.3 分析结果诊断

岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。下图是“诊断助手”对此次分析结果进行诊断的情况。

样品名	As 75 (DBG) 定量平均 ug/g	As 75 (DBG) 诊断	Cd 111 (DBG) 定量平均 ug/g	Cd 111 (DBG) 诊断	Co 59 (DBG) 定量平均 ug/g	Co 59 (DBG) 诊断	Cr 52 (DBG) 定量平均 ug/g	Cr 52 (DBG) 诊断
GSD-12	116	Best	4.24	Best	9.02	Best	32.1	Best
样品名	Cu 63 (DBG) 定量平均 ug/g	Cu 63 (DBG) 诊断	Mn 55 (DBG) 定量平均 ug/g	Mn 55 (DBG) 诊断	Ni 61 (DBG) 定量平均 ug/g	Ni 61 (DBG) 诊断	V 51 (DBG) 定量平均 ug/g	V 51 (DBG) 诊断
GSD-12	1260	Best	1410	Best	13.1	Best	50.7	Best

图 9. “诊断助手”对结果诊断图

3.4 样品分析结果

使用方法开发助手一键建立方法，ICPMS-2040LF 直接测定成分分析标准物质广东多金属矿区沉积物 GBW07312 (GSD-12) 中的多种金属元素的含量。按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，依据 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中检出限计算公式 $MDL=t(n-1,0.99)*S$ 计算各元素的仪器检出限，并根据样品处理方法计算方法检出限。实验结果见表 2。

表 2. GBW07312(GSD-12)分析结果

元素	校正内标	方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)	标准值($\mu\text{g/g}$)	测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	RSD(%) (n=3)
As	^{74}Ge	0.018	115 ± 6	116	0.41
Cd	^{103}Rh	0.0009	4.0 ± 0.3	4.24	1.04
Co	^{74}Ge	0.0023	8.8 ± 0.7	9.02	0.31
Cr	^{74}Ge	0.012	35 ± 3	32.1	0.18
Cu	^{74}Ge	0.0002	1230 ± 33	1260	0.81
Mn	^{74}Ge	0.00018	1400 ± 47	1410	0.09
Ni	^{74}Ge	0.033	12.8 ± 1.3	13.1	1.88
V	^{74}Ge	0.012	47 ± 4	50.7	0.58

4 结论

采用王水微波消解样品后，使用 LabSolutions ICPMS 软件的方法开发助手功能协助建立分析方法，岛津新品无机质谱 ICPMS-2040LF 对样品的进行测定，分析结果与标准值吻合，样品测定精密度 (RSD 小于 2%)，软件助手功能操作简单，推荐设定的条件用于分析，结果精密度和准确度高，适用于大批量沉积物样品的分析方法智能化建立。



附录 检测项目应对一览表

序号	检测项目	应用报告	岛津应对仪器	页码		
1	金属矿产	岛津 EPMA 对含铍矿物绿柱石的定量分析	EPMA-1720	6		
		岛津 EPMA 测试含超轻元素 B 的矿物电气石	EPMA-1720	17		
		岛津电子探针表征富硼矿物电气石的环带特征	EPMA-1720	22		
		贫锡矽卡岩型矿床中铟富集特征的岛津电子探针分析	EPMA-1720	27		
		岛津电子探针分析铟在黄铜矿中的富集特征	EPMA-1720	30		
		锂辉石的 XRD 物相分析	XRD-7000	33		
		X 射线荧光玻璃熔片法快速测试锂辉石相关成分	MXF-N3 Plus	37		
		金属硫化物中金矿物颗粒赋存分布的 EPMA 表征	EPMA-1720	41		
		岛津 EDX-7200 在提炼矿粉贵金属元素分析方面的应用	EDX-7200	46		
		岛津 EDX-7200 在地矿冶炼-金属浮选过程分析方面的应用	EDX-7200	52		
		岛津 EPMA 对矿物中变价元素的测试——以磁铁矿为例	EPMA-1720	55		
		岛津 XRD 定量分析铁矿石中针铁矿含量	XRD-7200	61		
		ICP-OES 测定铁矿石中钾、钠、钒、铜、锌、铅、铬、镍、钴、含量	ICPE-9820	64		
		X 射线荧光光谱法快速测定铬铁矿主成分	MXF-N3 Plus	68		
		岛津 EDX 在地矿浮选过程中锌含量的分析	EDX-LE Plus	72		
		ICP-OES 测定锌精矿中的多种金属元素	ICPE-9820	75		
		ICPE-9820 测定混合铅锌矿中多元素含量	ICPE-9820	78		
		联合使用 EDXRF 和 XRD 测定铅精矿的组成	XRD-7000/EDX-7200	81		
		2	普通矿物、岩石及矿渣	稀土矿物独居石的岛津电子探针分析	EPMA-1720	87
				ICP-OES 法测定稀土中的多元素含量	ICPS-7510	90
ICP-MS 法测定硅酸盐岩石中稀土元素含量	ICPMS-2040LF			93		
岛津扫描探针显微镜表征页岩微观孔隙结构	SPM-9700HT			98		
岛津扫描探针显微镜表征水中方解石（104）晶面的晶格结构及固液界面结构	SPM-8100FM			102		
粉末压片 X 射线荧光法快速测试石灰石主次成分	MXF-N3 Plus			106		
X 射线荧光玻璃熔片法快速测试磷矿石主成分	MXF-N3 Plus			110		
MXF-N3 Plus 玻璃熔片法测试硅石中化学成分	MXF-N3 Plus			114		
多道同时型 X 射线荧光 MXF-N3 Plus 玻璃熔片法快速测试硅砂中主次成分	MXF-N3 Plus			118		
ICP-OES 法测定页岩中的 13 种常微量元素	ICPE-9820			122		
偏硼酸锂碱熔-ICP-OES 法测定石灰岩中硅酸盐相的主成分	ICPE-9820			125		
ICP- AES 法测定石英砂岩中的常微量元素	ICPE-9820			128		
ICPMS-2040LF 测定矿渣类固体废弃物中的金属元素含量	ICPMS-2040LF			132		

3	宝石矿物	能量色散型 X 射线荧光分析仪在红宝石、蓝宝石鉴定中的应用	EDX-LE Plus	137
		EDX 分析红宝石及相似宝石成分	EDX-7200	141
		岛津红外拉曼一体式显微镜深度 MAPPING 扫描鉴别翡翠种类	AIMsight	145
4	海底矿产及沉积物	海底多金属铁锰结核的构造及成因	EPMA-1720	151
		岛津 EPMA 测试海底铁锰结核的元素面分布特征	EPMA-1720	157
		ICP-OES 法测定海洋沉积物中的常微量元素	ICPE-9820	160
		高压密闭消解-ICPMS 法测定海洋沉积物中的稀土元素	ICPMS-2040LF	163
		密封罐消解法-ICP-OES 测定土壤和湖积物中的微量元素	ICPE-9820	167
		能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7200 对岩矿土壤沉积物的分析	EDX-7200	172
		ICPMS-2040LF 测定沉积物中锂、铈、锡、铋元素含量	ICPMS-2040LF	177
智能软件在 ICP-MS 法分析广东多金属矿区沉积物中的应用	ICPMS-2040LF	180		

分析测试仪器客服热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

本公司在此对中国地图标注信息的行为仅限于表明本公司在中国各地分支机构的区域分布状况, 不作为任何测绘、绘制或其他用途。

本产品资料所宣传的内容, 以本版本为准, 资料中的试验数据除注明外均为本公司的试验数据。本资料所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知。

印刷日期: 2024

岛津企业管理(中国)有限公司 / 岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
邮政编码: 610063 B座12层
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601
邮政编码: 400011
电话: (023)6380-6057 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市南山区粤海街道高新南七道18号高新技术产业园区R3-B座一楼
邮政编码: 518057
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028,OCEAN CENTRE,HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI,KOWLOON,HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

株式会社 岛津制作所

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
电话: 81(75)823-1111 传真: 81(75)811-3188
URL: <http://www.shimadzu.com>

本书中所记载的公司名称、产品服务名称及商标均为株式会社岛津制作所
的注册商标或商标。本书中有未标明 TM 标志和 © 标志之处。
本书中所使用的其他公司的商号、商标的所有权非株式会社岛津制作所所有。