

## 电子探针矿物定量分析用标准参考样品

地质矿产部矿系地质研究所 金秉慧 孙鲁仁

### 一、概 述

电子探针分析和多数仪器分析法一样,是比较分析。电子束轰击样品所产生的元素特征x—线强度,是样品中此元素浓度的函数。定量分析时,需在相同条件下与标准参考样品所产生的同一元素的X—线强度相比较,才能确定此元素的含量。关系式表示为:

$$C = \frac{I}{I_s} C_s$$

式中C、 $I$ 及 $C_s$ 、 $I_s$ 分别为样品和标准参考样品的某元素浓度和x—线强度。

当使用纯金属或金属氧化物作为标准进行多元氧化物(如硅酸盐矿物)分析,或用金属或二元硫化物进行复杂硫盐的分析时,上述关系式常不能确立。因为在分析过程中, $I$ 及 $I_s$ 值受到的各种影响不尽相同。已经有许多人研究了对已知各类效应的数学校正方法,用以改善分析结果的准确度。但校正计算中至今仍有一些不确定因素;而且计算过程冗长。电子计算机程序计算虽可以克服避免就简计算的影响,但校正方法本身的缺点却不能免除。许多研究结果证明:使用组成及结构都与样品类同的矿物作为标准参考样品,可得到可靠的分析结果,因为这时基质产生的影响减少甚至消除了,对分析结果可不施加校正,或只须很小校正。

1968年Sweetman等<sup>[1]</sup>提出的电子探针标准样品的几项条件,至今仍为人们所公认。其中最重要的先决条件是微米级的均匀和足数湿化学法分析所需的量。只有具备这两个条件,才能用湿化学法取得可靠的数

据,这种数据代表电子束下每一点样品的成份浓度,而不像一般样品分析那样,代表样品的平均成份浓度。但是,两种条件都具备的天然矿物很难获得,E. Jarosewich等从1972年起发表有关电子探针标准样品的文章,1972年<sup>[2]</sup>发表5个、1976年<sup>[3]</sup>发表2个天然矿物的分析数据,据称已成功地为电子探针标准样品;1979年<sup>[4]</sup>发表了包括上述7个在内的共24个天然矿物、4个天然玻璃和1个合成玻璃共29个标准样品的分析数据和它们主成份的均匀度指数;1980年<sup>[5]</sup>重新发表上述工作,增加1个锗尖晶石,即天然矿物增至25个。C. O. Ingamells 1978年起研究矿物纯净天然矿物作电子探针标准样品<sup>[6]</sup>。1979年在Geostandards Newsletter上开辟电子探针专栏,先后发表文章8篇<sup>[7-12]</sup>,提出32个镜下均匀、经过经典化学分析、但未经电子探针检查的“潜在”(Potential)标准样品,又陆续报导了其他人用电子探针检查这些矿物的情况。1980年的报导,刊出了其中10个矿物的均匀度指数,只有4个矿物符合Boyd等主张的均匀度判断标准。

本文报告我们研制以天然矿物作为电子探针标准参考样品的情况。经对镜下挑纯矿物30个(其中有1个人造石英)用电子探针检查均匀度,结果有2个硅酸盐矿物(镁杆榴石、绿帘石)、1个陨石玻璃(海南石)、1个氧化物(锡石)、1个硫化物(黄铁矿)共5个,它们的主成份达到微米级均匀;9个矿物个别主成份均匀;其余矿物,或在电子束下不稳定,或包体较多,不能作

为标准参考样品使用。这5个均匀矿物已经用化学分析求得各成分百分含量,可提供电子探针矿物定量分析用作标准参考样品。

## 二、标准参考样品的制备

### 1. 随机取纯矿物样品数粒磨制电子探针分析用样品

用电子探针针对主成分做近似测定,初步情况良好,即矿物无包体,或仅小量包体,计数值波动不大时,将此矿物进一步破碎、挑纯,再随机取纯净矿物颗粒(20—80筛目)数粒,重新磨制探针分析样品,检查均匀度。

### 2. 均匀度指数的测定

在样品不同颗粒上随机取7—10点,每点测各主成分的7—10个10秒计数。从全部计数计算出该成分所有各点的总标准偏差 $\sigma$ 。求全部计数的平均值 $\bar{x}$ ,据以计算计数统计误差 $\sqrt{\bar{x}}$ 。再按下式求均匀度指数。

$$\text{均匀度指数} = \frac{\sigma}{\sqrt{\bar{x}}}$$

按Boyd等<sup>[1]</sup>设定的判断标准,当均匀度指数不大于3时,认为此矿物均匀。

经检查的14个矿物主成分总均匀度指数为表1和表2所列。

9个硅酸盐矿物、2个陨石玻璃的主成分均匀度指数(括号中是最不均匀的点的均匀度指数)

表1

主成分 矿物名称	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	MnO	来源
8103陨玻璃	7.31				1.01			1
8105镁杆榄石	1.69 (2.85)		1.23	2.30 (4.12)				2
8107镁铝榴石	2.35			4.81				1
8108镁铝榴石	2.07			7.35				1
8110A绿帘石	2.19 (3.13)	1.33 (1.97)	1.47 (2.78)		1.23 (1.88)			3
8110B绿帘石	1.62	5.78	2.03		3.82			3
81014海南石	1.3 (2.35)	2.52 (4.86)			2.7 (5.18)	1.58 (3.51)		4
E005微榄石	3.09		1.08	4.77				4
E007路透辉石	5.74		1.39					4
8126黄玉	1.00	3.79						3
8113石榴石	2.01 (2.96)	4.87	2.99 (4.31)				4.85	3

使用仪器:JSM—35扫描电镜

工作条件:加速电压15KV

黄铜台上吸收电流 $1-2 \times 10^{-8}$ 安束斑直径:约5微米(电子束聚焦状态)

使用晶体:Si,Al,Mg; TAP Ca,K; DET Fe,Mn; LiF

(黄玉用PET测Si)

### 3. 均匀矿物的化学分析

分析数据列于表3。分析者和采用方法附于表后。

采用方法:

1. 镁橄榄石:系统分析取样50毫克,碳酸钠熔融,水提取,盐酸酸化。

SiO<sub>2</sub>: 两次盐酸脱水,重量法。

R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 两次氨水沉淀,沉淀用盐酸溶解制成溶液。

全Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 取样10毫克,邻啡罗啉比色。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 取样10毫克,铭天青S比色。

CaO: 草酸铵沉淀重量法,称量碳酸

几种矿物主成分均匀度指数 表2

矿物名称	主成分总均匀度指数	来源
8118锡石	Sn 1.03	1
8127石膏	Ca 4.12, S 2.12	3
8129黄铁矿	Fe 1.17, S 1.15	3

使用仪器: JSM-35 扫描电镜

工作条件: 加速电压: 15KV

黄铜台上吸收电流:  $1-2 \times 10^{-8}$  安

束斑直径: 约 5 微米 (电子束聚焦状态)

使用晶体: Sn, Ca, S, PET Fe, LiF

矿物来源: 由下列同志提供

1. 地质博物馆胡承志同志

2. 矿床所六室石桂华同志

3. 孙鲁仁同志

4. 武汉地院北京研究生部化学分析室

(表1及表2所刊均匀度指数均由矿床所十室探针组黄进同志测定)

均匀矿物的化学分析数据

(均匀干基)

表3

矿物 分析项目	8105 钨杆榄石	8110A 绿帘石	81014 海南石	8129 黄铁矿	8118 锡石
SiO <sub>2</sub>	40.49	37.60	74.85		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	21.90	11.59		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		15.92	0.57		
FeO	8.33	0.26	4.12		
MgO	50.04		2.06		
CaO	0.38	22.05	1.77		
K <sub>2</sub> O			2.40		
Na <sub>2</sub> O			1.53		
H <sub>2</sub> O*		1.75			
Fe				46.67	
S				53.48	
SnO <sub>2</sub>					99.86
总和	99.68	99.48	99.76*	100.15	
分析者	金秉耀	金秉耀	• •	金秉耀	金秉耀

\*还分析了: TiO<sub>2</sub> 0.75; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.05; MnO 0.06;  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01

• •, 武汉地院北京研究生部杨凤华、王军玲、龙梅。

钙。

MgO: 磷酸铵镁重量法。

FeO: 由全Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>换算。

2. 绿帘石: 系统分析与钨杆榄石同。

FeO: 取样50毫克, 氟氢酸、硫酸分解, 重铬酸钾容量法。

H<sub>2</sub>O\*: 取样50毫克, 1000℃灼烧失重测定。

### 3. 黄铁矿

S: 取样30毫克, 艾士卡试剂烧结, 硫酸钡重量法。

Fe: 取样30毫克, 酸分解, EDTA络合滴定, 磺基水杨酸指示剂。

### 4. 锡石:

SnO<sub>2</sub>: 取样20毫克, 碘化钾挥发法测定。

5. 海南石: 烘干样品。系统分析取样250毫克, 过氧化钠-氢氧化钠520±10℃熔融分介, 水提取, 盐酸酸化。

SiO<sub>2</sub>: 铂皿中, 二次盐酸脱水, 重量法测定。

R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 二次氨水沉淀, 称重, 焦硫酸钾熔融制成溶液。

全Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 过量氨水分离铂后, 重铬酸钾容量法测定。

TiO<sub>2</sub>: 二安替比林甲烷比色测定。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 磷钒钼黄比色测定。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 差减法测定。

CaO: 草酸钙重量法, 称量碳酸钙, 校正锰。

MgO: 磷酸铵镁重量法, 校正锰。

K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O: 取样100毫克, 氟氢酸、硫酸分解, 火焰光度测定。

## 三、讨 论

1. 表1列出经计算的最不均匀点的均匀度指数。它的计算方法与总均匀度指数的计算方法相同, 只是改用特定点的7—10个计数值计算平均标准偏差和计数统计误差。从表列数值看到, 个别点的均匀度指数大于3。这表示样品均匀度的差别。我们认为天然均匀矿物, 偶尔有一、二点成分上显示差异, 是难免的。

2. 8118锡石含有少量包体, 成分为硅及镁。包体数量很少, 未影响 $\text{SnO}_2$ 的含量。

致谢: 如表1和表2所列, 许多同志向我们提供了矿物标本, 黄家山同志为我们做了绿帘石的结构分析, 我们感谢他们对这一工作的支持。

### 主要参考文献

1. Sweatman, T. R. 等, J. Geol. 10, 332—379 (1968)。
2. Jarosewich, E., Smithsonian Contribution to the Earth Sciences, 9, 83—84 (1972)。
3. 同上作者, 同上刊, 14, 85—86 (1976)。
4. Jarosewich, E. 等, 同上刊22, 68—72 (1979)。

5. 同上作者, Geostandards Newsletter, 4, 43—48 (1980)。
6. Ingamells, C. O., 同上刊, 2 (2), 115 (1978)。
7. 同上作者, 同上刊, 3 (2), 207 (1979)。
8. 同上作者, 同上刊, 4 (1), 139 (1980)。
9. 同上作者, 同上刊, 4 (2), 253—254 (1980)。
10. 同上作者, 同上刊, 5 (1), 101 (1981)。
11. 同上作者, 同上刊, 5 (2), 195—196 (1981)。
12. 同上作者, 同上刊, 6 (1), 161 (1982)。
13. 同上作者, 同上刊, 6 (2), 261—262 (1982)。
14. Boyd, F. R. 等, Carnegie Institution Year-Book, 67, 210—215 (1967)。

### Reference Samples for Electron Microprobe Analysis

Jin Binghui, Sun Luren

The homogeneity index,  $\sigma/\sqrt{\bar{x}}$ , is reported for several major constituents in 14 minerals. Among them five were found to be homogeneous and may be useful as microprobe standards. These are two silicate minerals (forsterite and epidote), one tektite, one oxide mineral (cassiterite), and one sulfide mineral (pyrite). They were analyzed by wet chemical methods.