

激光显微光谱分析近似定量测定 铌钽铁矿中铌、钽、铁、锰

盛兴土

(湖南省地质局实验室)

一、概念 随着激光显微光谱分析的广泛应用,国内外许多人致力于分析方法的研究,已报道的有相对比值法^[1]、显线法^[2]、校正系数法^[3]、内标法^[4-7]等。几年来我们主要应用相对比值法分析了上千个岩矿样品,结合实践也对上述几种分析方法作了比较。前几种方法,使用同类标样,通过测量谱线绝对黑度,分析不同类型矿物,具有简便快速的特点,但进一步提高分析精度很困难。为了减少基体影响,提高激光分析再现性,我们选择有已知化学结果的矿物作标样,根据光谱内标原理,制定了铌钽铁矿的分析方法。

铌钽铁矿是类质同像系列,由含铌端员过渡到含钽端员可分为多种矿物,纯矿物的成分特点是 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 FeO 、 MnO 的含量总和接近 100%,四个主要元素各自在一定含量范围内变化^[8]。采用可变内标法,则定 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 、 FeO 和 MnO , MnO 和 Nb_2O_5 之间含量比值,然后归一化,经简单计算确定各元素含量。分析结果与化学结果对照,平均相对误差 Nb_2O_5 3.6%, Ta_2O_5 10.4%, FeO 13.6%, MnO 7.0%

二、工作条件 东德 LMA-1 激光显微分析仪,激光腔已改装使用国产钹玻璃,氙灯电压1300伏,电容 508 微法,电感 127 微亨。辅助火花电压2.5千伏,电容2.0微法,

电感500微亨物镜16倍。电极距离1.4毫米,电极一样品距离2.0毫米,东德Q-24 石英摄谱仪,三透镜照明,狭缝15微米。天津 I 型相板,蔡司 II 型测微光度计, P 标尺。用三标准试样法,每个样品摄取三条光谱,以 $\Delta P \sim \lg C_1/C_2$ 绘制工作曲线。测定含量比值的分析线对,通过对黑度差值的重复性,工作曲线的直线性,对标样和试样多次摄谱分析比较选择如下: Ta II 2685.1 Å / Nb II 2908.2 Å, Fe II 2613.8 Å / Mn II 2610.2 Å, Mn II 2688.2 Å / Nb 2686.4 Å, Fe 和 Nb 之间找不到合适的分析线对, FeO 和 Nb_2O_5 的比值由换算求得。

三、标准试样 采用有准确化学结果的单矿物粉末,进一步磨细磨匀,在玻片上加适量胶水调匀粘结,待干后作为标样。粉末试样制备方法与标样相同,单矿物磨制成砂光片。标样化学结果如表 1

表 1

标 号	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5
$\text{Nb}_2\text{O}_5\%$	30.89	42.76	43.77	48.05	63.32
$\text{Ta}_2\text{O}_5\%$	54.31	39.44	36.48	29.53	15.44
$\text{FeO}\%$	2.83	9.90	12.33	6.05	7.98
$\text{MnO}\%$	13.61	7.31	6.49	10.63	8.77
$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$	1.76	0.922	0.833	0.615	0.244
FeO/MnO	0.208	1.35	1.99	0.569	0.910
$\text{MnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.441	0.171	0.148	0.221	0.139

四、工作曲线制作 采用三标准试样法, 将标样和试样同摄于一块相板, 用测微光度计测量标样中各分析线对, 以分析线对的黑度差值 ΔP 为纵座标, 以元素含量比值为横座标, 在半对数纸上绘制工作曲线如图 1 所示。

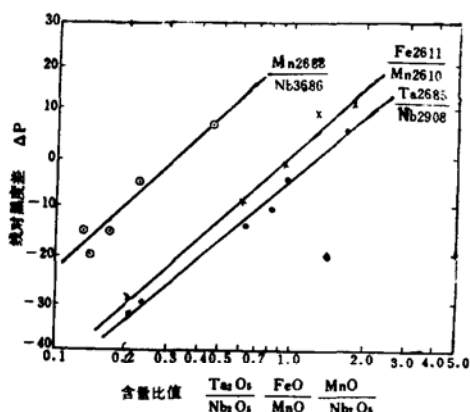


图 1 工作曲线
(更正: 图中 2611 应为 2613)

按上述标样和分析线对, 本法测定范围为 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 20—60%, FeO 、 MnO 4—16%。

五、分析结果计算 以试样 TC-36 为例, 用测微光度计测量三组分析线对的黑度差值 ΔP 后, 从工作曲线分别查得含量比值为:

$$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.660$$

$$\text{MnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.265$$

$$\text{FeO}/\text{MnO} = 0.395$$

$$\text{则 } \text{FeO}/\text{Nb}_2\text{O}_5 = \text{FeO}/\text{MnO} \cdot \text{MnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \\ = 0.395 \times 0.265 = 0.105$$

$$\text{比值总和} = 0.660 + 0.265 + 0.105 = 1.03$$

$$\text{则 } \text{Nb}_2\text{O}_5 = \frac{100}{1 + 1.03} = 49.26\%$$

$$\text{Ta}_2\text{O}_5 = 49.26 \times 0.660 = 32.51\%$$

$$\text{MnO} = 49.26 \times 0.265 = 13.05\%$$

$$\text{FeO} = 49.26 \times 0.105 = 5.17\%$$

六、准确度和精度。 求法测定铌钽铁矿物粉末样品, 激光结果与化学结果对照如表 2。

表 2

样 号		TC-36	湘046	TC-43	内409	T-5
Nb ₂ O ₅ %	激 光	49.26	48.47	48.07	48.07	31.15
	化 学	49.56	46.96	48.40	47.07	35.18
	相对误差	0.6	3.2	0.7	2.1	11.5
Ta ₂ O ₅ %	激 光	32.51	26.66	35.57	33.17	50.77
	化 学	29.91	28.90	31.55	28.24	48.11
	相对误差	8.7	7.8	12.7	17.4	5.5
FeO%	激 光	5.17	8.04	5.29	11.01	4.36
	化 学	5.55	7.25	6.55	12.42	3.64
	相对误差	6.8	10.9	19.2	11.4	19.7
MnO%	激 光	13.05	8.82	10.82	7.93	13.70
	化 学	13.42	8.63	12.13	9.10	12.87
	相对误差	2.8	2.2	10.8	12.8	6.4

注: 试样湘 046 和表 1 中标 4, 标 5 是铌钽铁矿物管理样, 故含较高杂质元素钛, 硅, 钼, 钙等, 计算中已扣除。

精密度。 取湘 046 号样, 重复 5 次测定, 变动系数为 Nb_2O_5 2.4, Ta_2O_5 6.3, FeO 4.9%, MnO 6.4%。

七、讨论与结语

1. 激光显微光谱分析, 应用光谱定量分析内标原理, 用已知化学结果的矿物为标样, 分析同类矿物, 能有效地提高分析精度, 达到近似定量分析要求。

2. 少量粉末试样(1—2毫克)的制备问题。胶水量以能粘结试样为宜, 不要过多, 分析中控制激光能量, 使每次取样孔径基本一致(80—100微米), 这样对分析结果影响不大。

3. 单矿物中元素分布不均匀性问题。曾对试样 TC-36, TC-43 单矿物直接分析 50 次, 并与粉末结果对照, 发现其中铌钽含量分布极不均匀。至少要取 10 次以上分析结果平均值, 才与粉末结果基本一致。

参 考 文 献

1. 地科院地矿所八室, 1977 地质科技动态, 第七期(增刊) 25

2. 冶金部北京矿冶研究院, 1976 全国岩矿分析经验交流会文集, 520页
3. M. S. W. Webb 等, 1971 Anal. Chem. Acta 55.67.
4. 陈寿根, 全国岩矿分析经验交流会文集, 505页
5. Blackburn W. H., 等, 1977 Trace-element Substitution in Galena, Canadian Mineral Vol 15, 365.
6. Pavićević, M. K. 1980 Mikrochimica Acta N3-4, 159.
7. Moenke H. 1973 Laser-Microspectrochemical Analysis.
8. 丁孝石等, 1964, 铌钽矿鉴定手册 86页

Determination of Niobium, Tantalum, Iron, and Manganese in Niobite-tantalite by Laser Micro Spectrochemical Analysis

Sheng Xingtu

Abstract

A method for determination of Nb, Ta, Fe and Mn in niobite-tantalite by Laser micro spectrochemical analysis has been recommended. It was based on applying variable internal standard method, and using powder mineral of known composition as reference standard. The suitable operating conditions has been selected. The determination range for Nb_2O_5 and Ta_2O_5 were 20—60%, for FeO and MnO were 4—16%. The relative standard deviation were not more than $\pm 20\%$.