

文章编号: 0254-5357(2007)05-0398-03

无机材料中24种组分X射线衍射物相定量分析 外标法标准曲线库的建立

吴建鹏, 曹丽云, 黄剑锋, 贺海燕, 朱广燕
(陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 在 Rigaku D/max-2200 型 X 射线衍射仪定量分析软件的基础上, 扩大并制作了外标法对无机材料中石英、刚玉、TiO₂、BaTiO₃ 等 24 种组分进行物相定量分析时的标准曲线, 所制作标准曲线的相关系数为 0.925~0.999。通过对已知含量样品和部分实际样品的测量, 结果与实际值基本相符或和内标法的测量结果基本一致, 说明建立的标准曲线可用于物相定量分析。

关键词: 物相定量分析; 外标法; 标准曲线; X 射线衍射法

中图分类号: O722 文献标识码: B

Foundation of the Standard Curve Database for Quantitative Phase Analysis of 24 Components in Inorganic Materials by X-ray Diffractometry Based on External Standard Method

WU Jian-peng, CAO Li-yun, HUANG Jian-feng, HE Hai-yan, ZHU Guang-yan
(School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Based on the quantitative analysis software attached in Rigaku D/max-2200 X-ray diffractometer, the quantitative analysis standard curves of external standard method for phase analysis of 24 components such as quartz, corundum, TiO₂, BaTiO₃, etc. in inorganic materials, were prepared. Results show that the correlation coefficients of the standard curves are in the range of 0.925~0.999. The method has been applied to the analysis of reference samples and the results are accorded with the reference values and those provided by the internal standard method. It indicates that the prepared standard curves are suitable for XRD quantitative phase analysis.

Key words: quantitative phase analysis; external standard method; standard curve; X-ray diffractometry

X 射线衍射(XRD)物相定量分析方法有多种^[1-8],各有其优势。本文在文献[9]的基础上,用 Rigaku D/max-2200 型 X 射线衍射仪,扩大了 XRD 物相定量分析外标法的标准曲线,用于无机材料中常用的石英、刚玉、TiO₂、BaTiO₃ 等 24 种物相的测量。

1 实验仪器及样品

实验仪器为 Rigaku D/max-2200 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)。测试条件与文献[10]相同。

实验样品分别用石英、刚玉、Cr₂O₃、Fe₂O₃、CaCO₃、BaCO₃、MgO、ZnO、TiO₂、CuO、SnO₂、LiF、Y₂O₃、Co₃O₄、CeO₂、NaCl、NaF、NiO、CaF₂、Sb₂O₃、La₂O₃、

收稿日期:2006-12-27;修订日期:2007-04-04

基金项目:陕西省教育厅科学研究项目(06JK334);陕西科技大学博士科研基金项目(BJ05-3)

作者简介:吴建鹏(1961-),男,陕西武功人,副教授,从事无机材料及其分析测试技术研究工作。

E-mail:wujianpeng@sust.edu.cn

BaTiO₃、Ti、Si 等 24 种分析纯试剂配制。先对纯试剂进行 X 射线衍射物相定性分析(以确保其都是均一的单相物质)然后称取不同量的试剂,以分析纯无水乙醇作为湿式混合的添加剂。

2 外标曲线的制作及验证定量分析

对所选试样按照不同的方式进行组合,并将试样以质量比 2:8、4:6、6:4、8:2 的比例混合,配制成进行定量分析和制作外标曲线的两相样品。将配制的样品用研钵研磨至少 2 h,使其充分混匀。

根据衍射峰不能重叠的原则,选取各组分的待测衍射峰和衍射峰的起始角、终止角,按程序测量各物相定量分析所需的外标曲线。

用配制的一系列含量已知的样品,验证标准曲线的实用性。采用与测绘定标曲线时完全相同的制样方法和测量条件,用所制作的标准曲线进行验证测量。表 1 给出了制作 24 种组分样品外标曲线的相关系数和验证测量结果。

表 1 24 种组分样品外标曲线的相关系数和测量结果验证
Table 1 Correlation coefficients and measurement results of the external standard curves prepared for 24 samples

样品	相关系数	w _B /%		样品	相关系数	w _B /%	
		设计值	实测值			设计值	实测值
石英	0.999	50	49.35	Y ₂ O ₃	0.994	70	69.65
		70	69.87			50	49.18
刚玉	0.925	50	47.25	Co ₃ O ₄	0.999	10	10.94
		70	67.07			50	49.04
Cr ₂ O ₃	0.997	50	49.39	CeO ₂	0.987	90	88.74
		30	30.78			50	50.71
Fe ₂ O ₃	0.928	50	50.77	NaCl	0.951	30	30.71
		30	32.52			50	50.96
CaCO ₃	0.965	50	48.30	NaF	0.974	70	68.66
		70	70.60			50	48.85
BaCO ₃	0.943	50	51.94	NiO	0.994	30	29.79
		70	71.90			50	49.11
MgO	0.989	50	49.21	CaF ₂	0.986	30	29.42
		70	69.61			50	49.14
ZnO	0.990	50	50.77	Sb ₂ O ₃	0.973	30	30.22
		30	30.91			50	49.91
TiO ₂	0.985	30	30.34	La ₂ O ₃	0.995	30	30.97
		50	51.02			50	50.61
CuO	0.973	30	29.22	BaTiO ₃	0.995	30	30.49
		50	49.87			50	50.60
SnO ₂	0.987	70	71.33	Ti	0.946	50	51.33
		50	51.09			70	71.75
LiF	0.994	30	28.42	Si	0.936	50	51.81
		50	48.25			70	71.14

由表 1 的结果可见,所制作的 24 种组分样品外标曲线的相关系数为 0.925~0.999,均可满足理论要求^[1]。由于样品的均匀性差异,相关系数的数据有大有小。实验中发现,用无水乙醇湿磨和适当延长研磨时间,均有利于均匀性和相关系数的提高。

表 1 中的实测值和设计值有着很好的一致性,表明用外标曲线法进行物相定量分析可行。

本文实验样品均为粉末样品。在实际测量中,如用外标法对块状样品进行物相定量分析,需要根据样品的具体情况通过实验求得一个修正系数来对测量结果予以修正。此外,测量块状样品最好采用旋转样品台,有利于消除块状样品中的择优取向。

由于上述在制作外标曲线和验证测量中,所用样品基体完全类似,因此验证测量结果和设计值有着很好的一致性,但在实际样品的测量中,由于实际样品和制作外标曲线的样品其基体有一定的差异,那么,在这种情况下,结果是否理想呢?本文对此也进行了验证测量。分别选用含有石英、刚玉和 TiO₂ 的未知样品,用所制作的外标曲线对这几组样品进行了定量测量,同时用文献[10]中的内标曲线法对这几组样品也进行了定量测量。由表 2 结果可见,两种方法的测量结果有较好的一致性,从而也证明了本文所制作的外标曲线可用于实际样品的定量分析。

表 2 实际样品的定量分析结果

Table 2 Quantitative analytical results of the practical samples

样品	w _B /%	
	外标法测量结果	内标法测量结果
含石英(SiO ₂)样品	35.46	36.27
含刚玉(Al ₂ O ₃)样品	18.32	17.94
含 TiO ₂ 样品	12.31	12.86

3 参考文献

[1] 南京大学地质学系矿物岩石教研室. 粉晶 X 射线物相分析[M]. 北京:地质出版社,1980:103-208.
 [2] Chung F H. Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns[J]. *J Appl Cryst*, 1975, 8(1):17-19.
 [3] Chu G, Sui Q. External Standard Method of Quantitative X-ray Diffraction Phase Analysis of Samples Containing a Morphous Material[J]. *Acta Metallurgica Silica*, 1994, 7(3):179-182.

- [4] Popovics, Grzeta-Plenkovich. The Doping Method in Quantitative X-ray Diffraction Phase Analysis Addendum [J]. *J Appl Cryst*, 1983, 16(5): 505-507.
- [5] 储刚. 含非晶样品的 X 射线衍射增量定量相分析方法 [J]. *物理学报*, 1998, 47(7): 1143-1145.
- [6] 吴万国, 阮玉忠. X 射线衍射无标定量分析法的研讨 [J]. *福州大学学报*, 1997, 25(3): 37-40.
- [7] 沈春玉, 储刚. X 射线衍射定量相分析新方法 [J]. *分析测试学报*, 2003, 22(6): 80-82.
- [8] 洪汉烈, 陈建军, 杨淑珍, 等. 水泥熟料定量分析的全谱拟合法 [J]. *分析测试学报*, 2001, 20(2): 5-8.
- [9] 吴建鹏, 曹丽云, 张国运, 等. XRD 物相定量分析外标法标准曲线库的建立 [J]. *分析测试学报*, 2006, 25(4): 95-97.
- [10] 吴建鹏, 黄剑锋, 贺海燕, 等. X 射线衍射物相定量分析内标法标准曲线库的建立 [J]. *岩矿测试*, 2006, 25(3): 215-218.
- [11] 理学电机株式会社分析中心. X 射线衍射手册 [M]. 杭州: 浙江大学, 1987: 53-61.

《岩矿测试》投稿简则

《岩矿测试》杂志由中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办, 各省地勘局中心实验室协办, 中国科学技术协会主管, 反映分析测试技术的专业性科技期刊 (ISSN 0254-5357, CODEN 码 YACEEK, 国内统一刊号 CN 11-2131/TD)。

《岩矿测试》杂志是中国科技核心期刊; 中国期刊方阵“双效期刊”, 现已被美国《化学文摘》、俄罗斯《文摘杂志》、英国皇家化学学会《分析文摘》、美国《剑桥科学文摘》、中国科技部中国科技论文统计源、中文科技期刊数据库(重庆维普)、中国期刊全文数据库、中国科学引文数据库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据——数字化期刊群、中国学术期刊(光盘版)、《中国学术期刊文摘》、《中国无机分析化学文摘》、《中国地质文摘》、《环境科学文摘》、《海洋文摘》等国内外主要的数据库和文摘杂志收录。

《岩矿测试》主要报道国内与岩矿测试及分析科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果, 动态、展望和评述及有关实践经验, 突出服务于地质科学和地质找矿事业, 促进岩矿测试技术的发展。

1 栏目及字数

本刊设有研究报告及简报、实验技术与装置、综述、分析仪器研制、环境分析与控制、分析技术开发、新知识新技术讲座、非金属矿产开发利用、选冶工艺、岩土物理力学试验、计算机应用、问题讨论、经验介绍、来稿摘要等栏目。

原始论文应具有创新性或重大进步的研究成果, 或具有显著实用价值的技术和经验。要求来稿论点明确, 实验数据系统、完整、准确, 文字精练, 层次分明, 综述既要注意进展也要提出导向性意见。全文连同图、表、参考文献和中文摘要, 一般研究报告、实验技术和装置不超过 6000 字, 简报不超过 5000 字, 综述、讲座在 8000~10000 字, 来稿摘要、问题讨论、经验介绍在 2000~3000 字。

2 本刊与作者有关投稿问题的约定

a. 编辑部在收到稿件后, 即登记编号, 并给作者回执, 通知稿件编号, 然后将稿件送审。

b. 为扩大刊物的影响, 加速科技交流, 本刊已同意国内外检索期刊、中国学术期刊(光盘版)、《中国期刊网》等电子刊物免费摘引或转载本刊所载论文, 作者投往本刊的稿件视为同意上述出版物摘引。

c. 鉴于稿件送审及往返邮递均需时间, 本刊自收到稿件起, 无特殊情况, 3 个月内函告稿件审理意见。

d. 凡接到本刊录用单的作者, 应根据评审意见逐条修改或补充工作或对评审意见加以说明, 未与编辑部协商, 不得再将稿件另投他处。

修改稿件应在限定时间内寄回编辑部, 打印稿应附寄软盘(在软盘上注明稿号、文题、作者、文件名及软件名称)或用电子邮件发来。

e. 稿件文责自负。编辑部可对来稿作文字的、技术性修改, 如有内容的重大删改, 将同作者商榷。

f. 录用稿件一般在一年内见刊, 稿件发表后按国家规定支付稿酬(包含网上服务报酬), 并赠送该文摘刊 2 册和抽印本 10 册。编辑部将追究一稿多投或变相多投作者的责任。若发现抄袭他人成果者, 稿件将不再寄给作者, 直接寄主管单位。

g. 凡本刊作者, 编辑部均立作者档案, 保存作者有关资料。未录用稿件退还作者。

h. 作者与编辑部对以上各项如未提出异议, 双方均应信守。

3 本刊对来稿的要求

a. 稿件在《岩矿测试》在线投稿审稿系统上 (<http://ykcs.i3t.com.cn/>) 投稿, 或用 E-mail 电子文件投稿, 文字简练, 标点规范, 术语准确。英文摘要最好详于中文摘要, 以使国际交流和收录, 并给出与中文一致的关键词。第一页下方注明论文的“基金项目”名称及编号, 第一作者的“作者简介”(包括姓名、出生年、性别、民族、籍贯、职称、从事的主要工作、E-mail 地址和电话)。

b. 文中表用三线表, 表头及内容简明、不重复, 图用计算机绘制, 亦可用原始绘图、复印图、手工图, 要求图中物理量、刻度、单位齐全, 线条准确、清晰。图、表内容不得重复, 图名、表名均需给出中英文, 表头和图注应尽量使用国标通用物理量符号。图表均放文中相应位置。

c. 计量单位一律用国家法定计量单位, 量和单位一律用符号书写, 量的符号用斜体, 单位符号用正体。

d. 化学名词术语请按中国化学会推荐的“化学命名原则”编写。文中易混淆的外文字母或特殊符号请用铅笔注明文种和正斜体。

e. 参考文献应引用主要文献, 按引用先后顺序编号并标于文中相应处。文献要求写出全部作者(当作者超过 3 人时, 应列出前 3 个姓名后写等), 外文要求姓在前名在后(不写缩写点), 文章题名、刊物名、年卷期、起止页码等。内部资料在该页下脚边作脚注。

在线投稿审稿系统: <http://ykcs.i3t.com.cn/>

编辑部 E-mail: ykcs_zazhi@163.com

ykcs_zazhi@sina.com

电话: (010) 68999562; (010) 68999563

传真: (010) 68999563

《岩矿测试》编辑部