

## X射线物相定量分析中消除择优取向的新方法 ——无压制样法

王兆周 赵燕平

辽宁省地质矿产局中心实验室

X射线物相定量分析,是解决混合物中每种矿物的含量问题,它主要解决化学方法不能解决的一些问题。例如,对于高铝矿物中的红柱石、蓝晶石和矽线石,化学分析是靠 $Al_2O_3$ 的含量,据上述矿物的分子式来换算成这些矿物的含量。由于这些矿物均与长石、云母、绿泥石……等铝硅酸盐共生,在溶矿中,这些矿物也都不同程度地被溶解了。因此,所计算出来的矿物量,不是真正高铝矿物的含量。又如,用化学方法确定滑石的含量,是按 $MgO$ 的含量,据滑石的分子式计算出滑石的含量。而与滑石共生的矿物有透闪石、透辉石、绿泥石及蛇纹石等。这些矿物也都是镁的硅酸盐矿物。因此,化学分析结果也不能代表滑石的真正含量。

X射线物相定量分析,是据被测相的某一面网的衍射强度来确定被测相的含量,与其它矿物相的存在无关。因此,用X射线进行物相定量分析,能很好地解决这些问题。

在混合物中,某一物相的含量百分数 $Q$ ,与其某一面网的衍射强度 $I$ 成正比,即 $I \propto Q$ 。也就是说,只要测得某物相的强度 $I$ ,即可求出该物相的含量<sup>[1]</sup>。然而,影响衍射强度的因素很多。假设其它因素已经过校正消除,那么其影响强度的主要因素则是被测相的择优取向。所以,在样品制做过程中,消除被测相的择优取向,乃是定量分析的关

键。

在工作中,经常遇到柱状、板状、片状、鳞片状及纤维状矿物,如:红柱石、石英、角闪石、云母、高岭石、蒙脱石、沸石、滑石……等,尤其是滑石,用通常的制样方法很容易形成择优取向。即片状、鳞片状及纤维状的颗粒沿着垂直压力的方向随压力的不同作不同程度的平行排列。这样,就使得某些面网的衍射强度产生很大的变化,致使X射线物相定量分析无法进行。

消除择优取向的方法基本上有两种:一种是反极图法。此种方法手续繁杂,花费的时间长,不适合于大量的生产任务;另一种是利用特殊的制样方法,以避免样品产生择优取向。到目前为止,国内外发表的方法有侧面装样法<sup>[2]</sup>,表面切割法,用毛玻璃或砂纸作底衬的制样法,粘合法,稀释法,制做等轴状的颗粒……等方法。这些方法,除制样手续较复杂外,都不同程度地存在一些缺点。对于滑石这类择优取向很强的矿物是不能奏效的。因为滑石是很特征的叶片状、鳞片状,有时呈纤维状集合体。在制样过程中极易形成择优取向,使衍射强度成几倍到十几倍的变化。

无压制样法,是在制样过程中不施加任何压力,使其保持样品原来的自然无规则取向(即随机取向),这样就消除了择优取向产生的因素。

我们使用的是APD—10型自动X射线粉末衍射仪, 实验条件:  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, 40KV, 40mA, 垂直测角仪, 发散狭缝 $1^\circ$ , 接收狭缝0.2mm, 散射狭缝 $1^\circ$ , 正比计数器, 计算管电压1270V, 增益32, 量程 $10^3\text{c. p. s}$ , 窗口6.1V, 低电屏3V, 扫描速度 $0.5^\circ/\text{分钟}$ , 纸速8cm/分钟。

定量分析所使用的方法为K值法<sup>[3]</sup>, 参考物为光谱纯的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 经加热 $1200^\circ\text{C}$ 保持4小时后转变为 $\alpha$ -刚玉, 并确认其粒度小于 $1\mu\text{m}$ 。其具体实验过程如下:

### 一、样品的制备

#### (一) 磨样

首先将样品磨碎, 并过200目筛。混合后从中取出3—4g, 置于三头磨样机的样钵中, 同时, 在样钵中加入适量的水浸湿样品, 然后开动机器进行湿磨, 直至样品颗粒小于 $8\mu\text{m}$ 。

#### (二) 过滤及烘干

经过湿磨之后, 将样钵中的样品清洗到漏斗中的滤纸上过滤, 再把过滤后的样品置于烘箱中烘干。

#### (三) 称重

用万分之一的天平, 按照分析者所确定的比例称量样品及参考物。

#### (四) 混样

将称量好的样品(即被测相 $\alpha$ -刚玉)放入玛瑙乳钵中, 并在乳钵中注入适量的无水乙醇, 再用乳钵棒边混边磨, 直至无水乙醇完全挥发为止。为了加快无水乙醇的挥发速度, 可用理发用的吹风机边混边吹热风。这种湿混样的优点, 在于比干混法要均匀得多。

### 二、无压试样的制做方法

(一) 制样工具: 1、小玻璃板一块, 大小约为 $7 \times 10\text{cm}$ , 2、细砂纸一块, 其大小要大于样架, 3、刀片一个, 4、样勺一把, 5、样刷一只, 6、混样耙一个, 7、

透孔样架数个, 8、样架底托数个。

(二) 制样过程: 1. 先将试样处理成均匀粉末状态。2. 将砂纸置于玻璃板上, 使其砂面向上。3. 将样架置于砂纸上, 其有标志线的一面向下。4. 将制备好的试样均匀地撒入样架透孔中。5. 用刀片刮去超过样架表面的多余部分。6. 将样架底托扣在样架上。7. 将样架与玻璃板一并翻转过来, 并依次取下玻璃板及砂纸, 与砂纸接触面作为衍射分析面。

### 三、用无压制样法测定滑石含量的结果

#### (一) 海城地区滑石定量分析结果:

该矿床的矿物组合比较简单, 其中主要为滑石和碳酸盐。X射线分析结果用化学分析结果来验证, 并加密码进行检验。其分析结果见表1。

海城地区滑石定量分析结果 表1

样号	x射线分析结果(%)		化学分析结果(%)
	明码	密码	
YH 002	98.66		98.04
YH 006	39.95	39.09	40.31
YH 069	32.80		34.69
YH 093	43.60		45.49
YH 090	21.71		22.06
YH 105	5.46		6.00
YH 108	20.28		23.22
YH 2013	60.35	60.27	60.92
YH 2022	59.37		63.12
YH 151	40.38		41.66
YH 172	38.75		39.02
YH 184	40.93		43.43
YH 205	52.35		53.15
YH 196	10.60	11.07	10.12
YH 157	29.23		32.64
YH 153	23.37		23.88
YH 184	20.75		20.48
YH 51	32.10		32.44

#### (二) 丹东地区滑石定量分析结果:

丹东地区滑石矿床的矿物组合复杂, 除滑石之外, 尚有透闪石、透辉石、绿泥石、蛇纹石等。用化学分析方法对滑石进行定

量实不可能。因此，只好采用X射线物相定量分析方法。同时，加密码进检验，其结果列于表2。

(三) 本溪地区滑石定量分析结果：

本溪地区滑石矿床的矿物共生组合更为复杂，而且变化极大。因此，定量分析更无它法。

本溪地区共分析滑石样品500个，按10%比例加了密码。其分析结果与密码检查结果列于表3。

丹东地区滑石定量分析结果 表2

样号	分析结果(%)	密码	检查结果(%)
HQ 31	51.86	HQ 1	52.15
HQ 32	63.32		
HQ 33	56.45	HQ 2	58.96
HQ 34	67.71		
HQ 35	32.21	HQ 3	32.92
HQ 36	46.04		
HQ 37	21.77	HQ 4	21.67
HQ 38	41.61		
HQ 39	69.45	HQ 5	67.58
HQ 40	62.07		
HQ 41	62.60	HQ 6	61.83
HQ 53	52.09		
HQ 54	2.15		
HQ 116	29.44	HQ 7	29.41
7C 4	64.73	7C 59	64.93
7C 5	79.28		
7C 11	62.86		
7C 19	64.89	7C 61	64.99
7C 57	85.48		
7C 58	73.85	7C 60	74.14

### 结 语

“无压制样法”是一种新的制样方法，它不但适用于滑石的定量分析、而且对其它片状、鳞片状、柱状、纤维状以及任何易形成择优取向的矿物的定量分析，也都具有普遍的实用意义。

为了验证“无压制样法”的可靠性，曾用反极图法对强度进行修正<sup>[4]</sup>，被测样品是用

本溪地区滑石定量分析结果 表3

样号	分析结果(%)	密码	检查结果(%)
B 0115	67.76	检 1	69.39
B 0121	76.44	检 2	76.70
B 0132	13.18	检 3	15.41
B 0143	19.06	检 4	20.28
B 0154	2.68	检 5	2.94
B 0165	27.65	检 6	26.42
B 0176	12.24	检 7	10.28
B 0187	48.69	检 8	49.28
B 0198	4.99	检 9	6.05
B 0209	24.42	检10	24.27
B 0220	45.61	检11	43.96
B 0231	40.57	检12	38.70
B 0241	58.53	检13	59.04
B 0250	61.60	检14	60.80
B 0259	63.10	检15	64.29
B 0268	42.58	检16	43.75
B 0280	23.91	检17	25.02
B 0288	21.11	检18	19.96
B 0304	14.27	检19	14.24
B 0313	18.54	检20	18.77
B 0322	38.72	检21	38.61
B 0331	85.50	检22	86.16
B 0340	39.95	检23	39.32
B 0349	16.23	检24	15.23
B 0358	35.00	检25	34.52
B 0367	36.16	检26	36.71
B 0376	34.52	检27	33.96
B 0385	40.28	检28	40.77
B 0395	30.50	检29	29.35
B 0404	65.35	检30	65.65
B 0445	20.40	检31	20.81
B 0451	3.46	检32	3.13
B 0459	9.83	检33	9.61
B 0490	24.98	检34	27.59
B 0500	47.52	检35	47.16
B 0510	67.54	检36	67.80
B 0524	57.19	检37	57.87
B 0535	59.99	检38	58.67
B 0546	53.24	检39	52.85
B 0557	55.01	检40	55.18
B 0578	58.19	检41	57.98
B 0589	8.09	检42	8.03

压样法制样。测得强度之后，以反极图法对所测的滑石及 $\alpha$ -刚玉的强度分别进行了修正，见表4、表5。然后，再以修正的强度

滑石的修正强度

表 4

hkl	$I_{测}$	$I_{ASTM}$	$\frac{I_{测}}{I_{ASTM}}$	$P_{hkl}$	$\left(\sum_{i=1}^6 P_{hkl}\right) \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}$	$P_{hkl} \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}$	$P_{hkl}^* = \frac{\left(\sum_{i=1}^6 P_{hkl}\right) \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}}{\sum (P_{hkl}) \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}}$
002	105.30	48	2.1937	2	30.7125	4.3870	1.386280
004	15.85	8	1.8912	2	27.7360	3.9625	1.251930
006	177.30	100	1.7730	2	24.8220	3.5460	1.120400
132	7.55	30	0.2517	4	3.5240	1.0068	0.159064
0、0、10	10.90	4	2.7250	2	38.1500	5.4500	1.721990
0、0、14	3.80	2	1.9000	2	26.6000	3.8000	1.200654
$\sum_{i=1}^6$				14		22.1528	

$\alpha$ -刚玉的修正强度

表 5

hkl	$I_{测}$	$I_{ASTM}$	$\frac{I_{测}}{I_{ASTM}}$	$P_{hkl}$	$\left(\sum_{i=1}^6 P_{hkl}\right) \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}$	$P_{hkl} \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}$	$P_{hkl}^* = \frac{\left(\sum_{i=1}^6 P_{hkl}\right) \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}}{\sum (P_{hkl}) \cdot \frac{I_{测}}{I_{ASTM}}}$
012	13.5	75	0.180	12	17.280	2.160	0.4926
104	23.7	90	0.263	12	25.248	3.156	0.7198
110	9.0	40	0.225	12	21.600	2.700	0.6158
113	42.2	100	0.422	24	40.512	10.128	1.1550
024	21.3	45	0.473	12	45.408	5.676	1.2946
116	46.9	100	0.469	24	45.024	11.256	1.2836
$\sum_{i=1}^6$				96		35.076	

求出 $K_{校正}$ 值。以“无压制样法”得出的K值与压制样法经修正后求出的 $K_{校正}$ 值进行比较，便可了解“无压制样法”消除择优取向的情况。

我们是采用Horta的反极图法进行修正的<sup>①</sup>，其公式为：

$$P_{hkl}^* = \frac{(\sum P_{hkl}) \cdot I_{hkl(测)} / I_{hkl(ASTM)}}{\sum (P_{hkl}) \cdot I_{hkl(测)} / I_{hkl(ASTM)}}$$

$P_{hkl}$ ——多重因子

$$I_{hkl校正} = \frac{I_{hkl(测)}}{P_{hkl}^*}$$

根据强度修正公式，对(002)面网的修正强度为：

$$I_{(002)校正} = \frac{I_{(002)测}}{P_{002}^*} = \frac{105.3}{1.38628} = 75.9587$$

(116)面网的修正强度为：

$$I_{(116)校正} = \frac{I_{(116)测}}{P_{116}^*} = \frac{46.9}{1.2836} = 36.54$$

修正后的 $K_{校正}$ 值为：

$$K_{校正} = \frac{I_{(002)校正}}{I_{(116)校正}} = \frac{75.9587}{36.54} = 2.0789$$

用“无压制样法”所取得的K值为2.0812，与上面修正结果十分接近，证明此法基本上消除了择优取向问题。完全可以在生产实践中应用。

通过实践证明，用“无压制样法”消除

① 高秀娟，1982，X-射线物相定量分析中择优取向的校正方法。

择优取向, 在当前是较好的和较实用的方法。

### 参 参 文 献

[1] Lerog, E. Alexander, Forty years of quantitative diffraction analysis. *Advances in x-ray analysis*. Vol 20.

[2] Зевин, Л. С., Завьяпова, Л. Л., 1974. Количественный рентгенографический фазовый анализ. Москва.

[3] Chung, F. H., 1974a, 1974b, 1977, Quantitative interpretation of x-ray diffraction patterns of mixtures. *J. Appl.* Vol. 7, Vol. 8, Vol. 10.

[4] 王超群, 1978, 反极图法表示组构。稀有金属, 第二期。

## Quantitative Analysis of the X-ray Remove Method of Preferred Orientation

Wang Zhaozhou

Zhao Yanping

### Abstract

In the phase quantitative analysis by use of the x-ray diffraction, the contents of minerals are determined by the intensity of diffraction. But many factors have influence over the intensity. The preferred orientation described in this paper is an important influential factor.

The difficulty for phase quantitative analysis of talc by use of the x-ray diffraction method is the preferred orientation. Because talc occurs in foliated, scaly, or fibrous aggregates. When the samples prepared by usual method, it shows random orientations. The intensities are various. Therefore the phase quantitative analysis can not be done. In this paper the "nonpressure method of prepared the samples" is described. It eliminated the preferred orientations completely. Then the satisfactory results are obtained. This method is not only suitable for talc, but is also applicable for all other scaly, slaty, or fibrous minerals of sheet silicates.