

文章编号: 1000-4734(2017) 01-0001-06

微量样品的 X 射线粉晶衍射分析研究

陈爱清^{1, 2, 3}, 江向峰⁴, 李国武⁵, 薛雍⁴, 庞小丽⁴

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;
2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 北京北达燕园微构分析测试中心, 北京 100084; 5. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 采用石英单晶体制做了一个无背景片样品架, 具有 2θ 小于 120° 范围内无衍射峰, 背景很低等优异特点。以微量的锆石、绿柱石和青铜器样品为例进行了测试, 得到的数据质量高, 可以正确的鉴定所含物相以及相对含量。且所用的样品量为几毫克到几十毫克, 因此对于微量试样的分析将具有重要的意义。

关键词: X 射线衍射; 微量试样; 无背景片

中图分类号: P575.5

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2017.01.001

作者简介: 陈爱清, 男, 1985 年生, 助工, 硕士, 研究方向: X 射线衍射分析. E-mail: wl3982059@126.com

A Study on X-Ray Powder Diffraction of Micro Sample

CHEN Ai-qing^{1, 2, 3}, JIANG Xiang-feng⁴, LI Guo-wu⁵, XUE Yong⁴, PANG Xiao-li⁴

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Micro Structure Analytical Lab, Beijing 100084, China; 5. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: A no-back ground sample holder was prepared by a single quartz crystal, showing no diffraction peaks when 2θ within a range of 120° and low background. Samples of zircon, beryl and bronzes were chosen to be tested. Results show that the data are of good quality, and the composition and relative contents can be identified correctly. The amount of samples needed is from a few milligrams to dozens of milligrams. Therefore, it shows important practical significance.

Keywords: X-ray diffraction; micro sample; no-back ground sample holder

X 射线衍射是目前进行物相鉴定最有效的方法, 但是常规的 X 射线粉晶衍射仪所需的样品量较多, 一般都在 500 mg 左右, 然而在某些领域, 比如地质、考古、文物鉴定和保护、宝玉石鉴定、刑侦中微量物证鉴定、医学和医药研究等方面, 有时候往往因为样品量稀少, 因而无法满足常规 X 射线粉晶衍射测试的要求, 或者得到的数据无法令人满意^[1-5]。因此一些研究人员和仪器产家对此做了不断的探索和改进。任磊夫^[6]采用有机玻璃刻蚀了一个深 0.1 mm, 宽 13 mm, 长

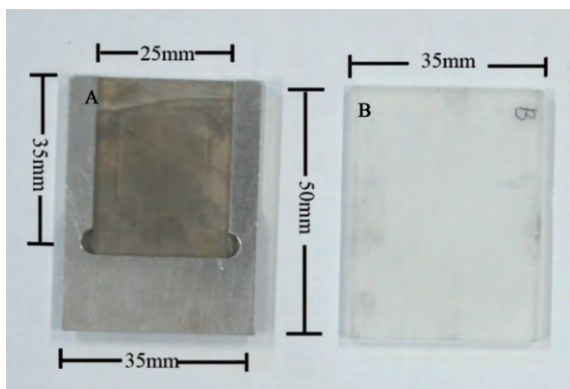
15 mm 的样品槽, 测试了约 30 mg 的高岭石样品。陆金生^[7]对比分析了有机玻璃、miller 膜、普通玻璃和硅单晶样品架, 观察到前三者都会在 $20^\circ(2\theta)$ 左右产生一个较高的背底, 而硅单晶样品架只有在 $120^\circ(2\theta)$ 位置才有一个衍射峰出现, 因此可以作为样品载体。李国武利用单晶衍射仪进行了微量粉晶测试, 成功得到了微小矿物颗粒的衍射数据^[8-9]。近来, 帕纳科公司推出的新型微区 X 射线衍射仪 XPert PRO MPDX 可以进行微区、微量、原位和无损鉴定^[10-12]。但是

单晶衍射仪和新型的微区 X 射线衍射仪只局限在很少的科研单位和大学中,且价格昂贵,因此对常规粉晶衍射仪进行微量分析的功能开发仍具有重要意义。

本实验室利用石英单晶的(01-21)晶面制作了一个无背景片样品架,所需样品量可以少到只需要几毫克,在常规的衍射仪上进行测试,数据质量高,效果良好。本文以一个地质样品,一个宝玉石样品和 2 个文物样品为例,来介绍这种方法的实验过程及其有效性。

1 实验原理

根据 X 射线衍射原理,晶体只有当某一组晶面满足布拉格衍射条件以及不产生系统消光时,才会出现衍射峰;反之,则不出现衍射峰^[13]。依据这一原理,我们采用石英单晶体,沿其(01-21)晶面切取了一块长 35 mm,宽 25 mm,厚约 2 mm 的石英切片,并在其上刻蚀出一个长 17 mm,宽 14 mm,深约 0.2 mm 的凹槽,制成一个样品架,为保护起见,外部用金属镶住,如图 1a 所示;图 1b 亦是用石英单晶体(01-21)晶面制作而成的平板状无凹槽的样品架,长约 50 mm,宽 35 mm,厚约 2 mm。这种样品架在 2θ 小于 120° 范围内都无衍射峰(铜靶),并且由于只含有硅和氧 2 种轻元素,因而散射因子小,所以其背景很低,平均约为 50 cps(管压 40 kV,管流 100 mA),如图 2a 所示。因为这种样品架背景值很低,所以习惯上称之为无背景片。这种无背景片与实验室中常见的铝凹槽片(图 2c)和玻璃片(图 2b)进行对比,可以发现铝凹槽片会

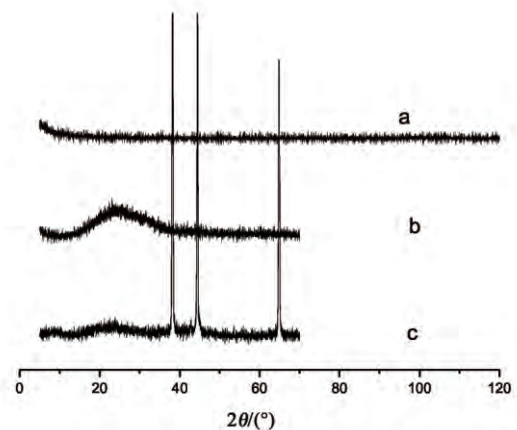


a-凹槽无背景片; b-平板状无背景片

图 1 无背景片

Fig.1. Images for no-back ground sample holder.

出现铝金属的 3 个很强的衍射峰,(111)、(200)和(220),同时背景较高,cps 为 330(管压 40 kV,管流 100 mA);而玻璃片会在 $10^\circ \sim 38^\circ$ (2θ) 之间出现一个较强的鼓包,且背景值平均 cps 为 250(管压 40 kV,管流 100 mA)。当样品很少时,铝凹槽片和玻璃片都可能对衍射数据产生重要的影响,从而降低数据的品质。而无背景片具有明显的优越性,因而可以作为微量样品的载体而进行衍射实验。



a-无背景片; b-玻璃片; c-铝片

图 2 无背景片、玻璃片和铝片 X 射线衍射图

Fig.2. X-ray diffraction patterns for no-back ground sample holder, glass sample holder and aluminum sample holder.

同时根据 X 射线衍射原理可知,在粉晶衍射实验过程中,从光源中发射出的 X 射线照射到样品表面,这个照射面积很小,约 $5\text{mm} \times 15\text{mm}$ 。样品对 X 射线有一定的透明度,因此,较内层的一部分颗粒也参与了衍射,但这个厚度仅有几微米,因此真正参与衍射的那部分样品是很微小的,而大部分的样品只是填充在样品架中,起支撑作用,这也是可以进行微量粉晶衍射的一个重要原因^[14]。

2 实验

2.1 样品制备

地质样品以花岗岩中含量很少的副矿物锆石为例,将野外采集的花岗岩破碎至一定的细度,在双目体视显微镜下挑选出 5 颗锆石单矿物,然后用蒸馏水冲洗干净、烘干。用分析天平称重得 0.005 4 g,再用玛瑙研钵将锆石研磨成细小的粉末,然后均匀的撒在无背景片上,再滴入 1~2

滴无水乙醇,待挥发后样品便固定于无背景片上而不会脱落。

宝玉石样品以一件天然的祖母绿原矿为例,此宝石呈柱状,长约 5 cm,直径约 2 cm,淡蓝色。因样品珍贵,只用小刀刻取了一小部分,分析天平称得重量为 0.0113 g,用玛瑙研钵将样品研磨成细小的粉末,然后按照前文所述方法,用无背景片制样。

文物样品,以一块青铜器残片为例,残片长 8 cm,宽 3 cm,厚约 3 mm,用刷子将表层绿色的氧化物轻轻刮下,称重得 0.0160 g,将其研磨成细小的粉末。另外用小刀将内层青铜器刮下,称重得 0.0267 g,将其研磨成细小的粉末。用无背景片制样时,直接将粉末均匀撒在凹槽里,然后用一铁片将样品压紧,使样品固定于无背景片上。

2.2 衍射条件

本次实验采用的衍射仪为日本理学大功率粉末衍射仪,型号: Rigaku D/max- τ A, CuK α 辐射,管压 40 kV,管流 100 mA,石墨单色器。扫描方式:连续扫描,4°/min,步长 0.02°,扫描范围:3°~70°;发散狭缝:1°,防散射狭缝:1°,接收狭缝 0.3 mm。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

3.1.1 地质样品

X 射线衍射在地质中的应用已经很成熟,然而某些地质样品往往稀少而珍贵,比如地球深部的核幔矿物、陨石矿物、岩体中的少量副矿物,以及环境指示矿物如鱼耳石、鱼眼石等^[15-17]。本次实验所用锆石矿物即为岩石中较常见的一种副矿物,含量很少,但其不同的内部结构特征可以指示其成因条件,另外锆石在年代学研究中也具有的重要意义^[18]。本文以此矿物为例来介绍实验过程,其他矿物依此类推。

将 0.0054 g 锆石粉末样品用无背景片制样,按照给定的条件进行实验,获得衍射图谱,见图 3 所示。从图中可见,衍射数据峰背比高,最强峰的强度(cps)达到了 7435,其余各峰均达到一定的强度,即使很弱的衍射峰都可以清楚显示,因此衍射数据质量较好。用 MDI jade5.0 软件进行寻峰,得到各衍射峰的面网间距 d 值以及

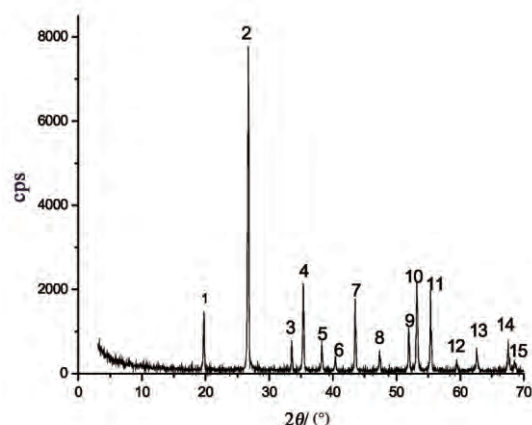


图 3 锆石 X 射线粉晶衍射图

Fig.3. X-ray powder diffraction pattern of zircon.

相对强度 I (表 1),然后与粉末衍射数据库中的卡片进行对比,确定了实验数据能够与锆石(PDF 卡号 71-0991)能够很好的对应,从而确定该矿物为锆石。

表 1 锆石的 X 射线粉晶衍射数据

Table 1. X-ray powder diffraction data of zircon

序号	实验值			PDF 卡号 71-0991	
	$2\theta/(\circ)$	$d/(0.1 \text{ nm})$	$I/\%$	$d/(0.1 \text{ nm})$	$I/\%$
1	19.74	4.49	19	4.44	44
2	26.72	3.33	100	3.31	100
3	33.56	2.67	8	2.65	7
4	35.36	2.54	27	2.52	53
5	38.28	2.35	8	2.33	11
6	40.40	2.23	4	2.22	5
7	43.52	2.08	20	2.07	17
8	47.34	1.92	6	1.91	11
9	51.94	1.76	11	1.75	11
10	53.20	1.72	26	1.71	44
11	55.36	1.66	21	1.65	13
12	59.48	1.55	3	1.55	2
13	62.62	1.48	6	1.48	8
14	67.58	1.39	7	1.38	13
15	68.56	1.37	3	1.36	7

3.1.2 宝玉石样品

测试所用的宝玉石样品为一颗宝石级的祖母绿,其矿物学名为绿柱石,按照给定的实验条件进行测试,得到的衍射图谱如图 4 所示。将数据导入到 MDI jade5.0 软件中,经搜索对比,衍射图谱与绿柱石(PDF 卡号 81-2018)十分吻合,说明为绿柱石矿物,且不含其他杂质。软件自动寻峰得到的 d 值和相对强度数据见表 2 所示,从表中可以看到试验得到的 d 值和相对强度与标准

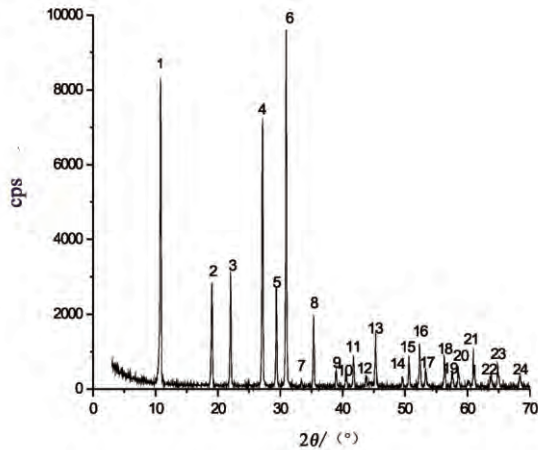


图4 绿柱石的 X 射线粉晶衍射图

Fig.4. X-ray powder diffraction pattern of beryl.

表 2 绿柱石的 X 射线粉晶衍射数据

Table 2. X-ray powder diffraction data of beryl

序号	实验值			PDF 卡号81-2018	
	2θ/(°)	d/(0.1 nm)	I/%	d/(0.1 nm)	I/%
1	10.98	7.98	85	7.96	80
2	19.21	4.62	29	4.60	22
3	22.22	4.00	31	3.98	16
4	27.32	3.26	77	3.25	100
5	29.55	3.02	28	3.01	37
6	31.12	2.87	100	2.86	83
7	33.61	2.66	1	2.65	3
8	35.50	2.53	19	2.52	13
9	39.10	2.30	4	2.30	9
10	40.72	2.21	4	2.21	7
11	41.90	2.15	8	2.15	7
12	43.93	2.06	3	2.06	2
13	45.43	1.99	13	1.99	7
14	49.70	1.83	3	1.83	3
15	50.77	1.80	8	1.79	8
16	52.49	1.74	11	1.74	20
17	53.44	1.71	5	1.71	8
18	56.44	1.63	8	1.63	14
19	57.68	1.60	4	1.59	3
20	58.66	1.57	6	1.57	7
21	61.10	1.52	9	1.51	12
22	63.95	1.45	3	1.45	8
23	65.00	1.43	6	1.43	7
24	68.50	1.37	3	1.37	4

卡片的 d 值和相对强度能够一一对应, 且不含有其他的杂峰。

3.1.3 文物样品

X 射线粉晶衍射在文物鉴定与保护方面具有重要的意义, 在青铜器保护研究中, 腐蚀产物分析可以反映出青铜器保存环境状态的优劣^[19]。而同一器物的不同部位锈蚀产物也有不同程度的

差别, 因此需要单独取样分析。本次分析的表层氧化物呈淡绿色, 薄层状, 疏松, 样品衍射图谱如图 5 所示。同时结合表 3 中的 d 值和相对强度 I 与标准卡片库进行对比, 确定了主要成分为锡石, 次要成分为胆矾、蓝铜矾和石英。分析认为青铜器本身的主要成分为铜锡合金, 锡在空气中容易氧化生成锡石, 铜可能与空气中的 SO_2 或者土壤中的 SO_4^{2-} 离子作用生成胆矾和蓝铜矾, 本次测试没有见到对青铜器腐蚀危害最大的氯化物。实验结果给青铜器的保护提供了参考意见。

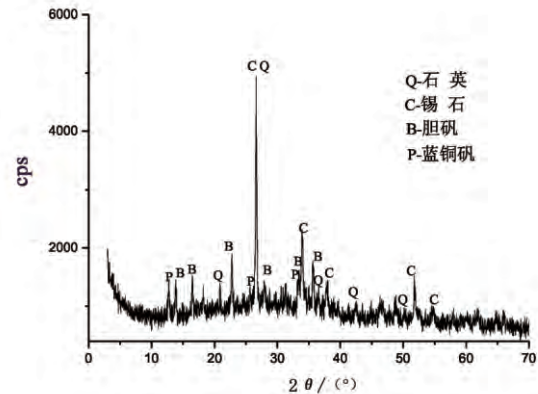


图 5 表层氧化物 X 射线粉晶衍射图

Fig.5. X-ray powder diffraction pattern of surface oxide.

表 3 表层氧化物 X 射线粉晶衍射数据

Table 3. X-ray powder diffraction data of surface oxide

序号	实验值			PDF 卡号	
	2θ/(°)	d/(0.1 nm)	I/%	d/(0.1 nm)	I/%
C	26.58	3.35	100	3.35	100
	33.88	2.64	65	2.64	75
	37.96	2.37	22	2.37	21
	51.76	1.76	40	1.76	57
	54.78	1.67	16	1.67	14
B	13.84	6.39	71	6.38	77
	16.56	5.35	38	5.35	66
	22.72	3.91	100	3.90	100
	27.91	3.19	35	3.19	48
	33.40	2.68	79	2.67	49
	35.62	2.52	89	2.52	81
P	12.72	6.95	100	6.94	100
	25.64	3.47	18	3.47	21
	33.2	2.69	20	2.70	16
Q	20.84	4.26	13	4.25	16
	26.58	3.35	100	3.43	100
	36.50	2.45	6	2.45	9
	42.50	2.12	4	2.12	6
	50.14	1.81	9	1.81	13

注: Q. 石英, PDF 卡号 46-1045; C. 锡石, PDF 卡号 41-1445; B. 胆矾, PDF 卡号 43-1458; P. 蓝铜矾, PDF 卡号 83-1410.

同时对青铜器内层物质进行了衍射实验, 得到衍射图谱如图 6 所示, 衍射数据如表 4 所示。根据衍射的 d 值和相对强度 I , 与标准卡片库进行对比, 确定了青铜器的主要成分为铜锡合金, 同时含少量的锡石和赤铜矿。结果表明了此文物为一件铜锡合金的青铜器, 同时发生了较强烈的腐蚀作用。

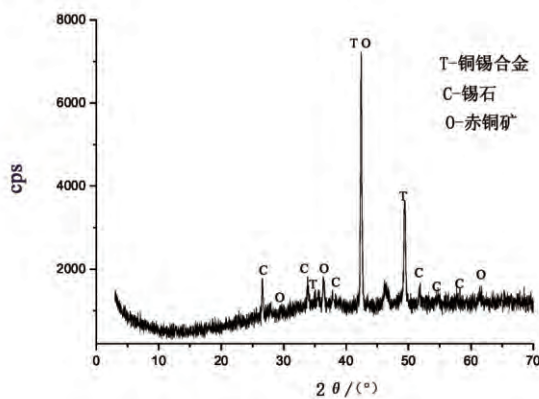


图 6 青铜器 X 射线粉晶衍射图

Fig.6. X-ray powder diffraction pattern of bronzes.

表 4 青铜器 X 射线衍射数据

Table 4. X-ray powder diffraction data of bronzes

序号	实验值			PDF 卡号	
	$2\theta / (^\circ)$	$d / (0.1 \text{ nm})$	$I / \%$	$d / (0.1 \text{ nm})$	$I / \%$
T	34.14	2.62	15	2.63	10
	42.38	2.13	100	2.13	100
	49.36	1.84	44	1.85	20
C	26.56	3.35	100	3.35	100
	33.84	2.65	63	2.64	75
	37.89	2.37	17	2.37	21
	51.84	1.76	49	1.76	57
	54.80	1.67	22	1.67	14
O	29.64	3.01	31	3.02	9
	36.36	2.47	100	2.47	100
	42.38	2.13	25	2.13	37
	61.41	1.51	46	1.51	27

注: T. 铜锡合金, PDF 卡号 31-0487; C. 锡石, PDF 卡号 41-1445; O. 赤铜矿, PDF 卡号 05-0667.

3.2 讨论

在物相鉴定方面, 将数据导入到 MDI Jade5.0 软件中, 可以很容易的搜索到与之相匹配的物相。通过仔细对比锆石样品(表 1) 中的数据, 发现实验数值与标准卡片的数值有两点微

小差异: 首先是实验得到的 d 值比标准卡片的 d 值都要偏大, 而且在低角度区域比高角度区域偏离的大些, 出现这种情况的原因是, 样品量较少, 样品只覆盖在无背景片中凹槽底部, 因而衍射数据往低角度偏离, 所以 d 值略微增大, 而不同区域 d 值偏离程度各不相同, 低角度区域偏离大, 高角度区域偏离小。这种由于试样平面偏离衍射仪轴而引起的误差, 可以通过改用平板状无背景片(图 1b) 而使误差降低。如果改用平板状无背景片, 则应注意使样品涂抹在 X 射线照射的区域内。另外一种矫正办法是在 MDI Jade5.0 软件中, 根据试样偏心引起的误差来进行校正, 比如在 $30^\circ (2\theta)$ 附近, 试样表面对衍射仪轴的偏离为 0.1 mm, 则引起的误差 $\Delta 2\theta$ 约为 0.06° , 这种矫正操作简单易行。

其次, 实验得到的相对强度与标准卡片的相对强度, 在峰强弱整体都一一对应的情况下, 出现了一些微小差异, 出现这种差异的原因可能是多种的。根据 X 射线原理, 影响衍射强度的原因可以是物质组成、衍射条件、样品粒度、择优取向、数据处理等。据分析, 本次试验出现的差异, 第一是可能由于样品量少, 只有 5.4 mg; 第二是样品粒度可能还不够细。这 2 个原因使得锆石晶粒可能略微呈现出或多或少的统计不均匀分布, 从而造成了锆石的 $d=0.333 \text{ nm}$ 衍射峰强度相对偏大, 而其余各峰强度则相对较低。因此建议微量衍射的样品更应该认真处理, 粒度至少要过 200 目筛。

随着样品含量的增多, 在宝玉石样品实验中达到 11.3 mg, 试验得到的相对强度与标准卡片的相对强度对应程度进一步提高, 见表 2 中绿柱石样品数据。对于样品用量多少合适的问题, 笔者进行了探索。笔者曾进行了 1 mg 锆石样品的探索试验, 得到的试验数据质量不好, 有些衍射峰的强弱次序都发生了颠倒, 而有些衍射峰则不出现, 同时 1 mg 样品非常的少, 实验处理和现实意义都不大。当样品达到 3 mg 时, 得到的衍射强度与标准卡片的相对强度大体对应, 将数据导入 MDI Jade5.0 软件后, 可以成功鉴定物相。当样品达到 5 mg 时, 则效果很好, 如前文所述。当样品达到 10 mg 时, 笔者认为样品量就已经充足了。

在文物样品实验中, 成功鉴定出了文物为铜

锡合金的青铜器,表面发生了锈蚀,并确定了各组分含量关系。目前,X射线衍射用于半定量分析普遍为人们所接受,但是对于微量样品的含量分析,则需要抱有谨慎态度。因为,取样的代表性、样品粒度、择优取向、计算方法等都会对含量产生影响,因此在实际过程中应该更加认真处理和仔细分析。

4 结 论

采用石英单晶的(01-21)晶面制做而成的

无背景片样品架,在 2θ 小于 120° 范围内都无衍射峰,同时衍射背景底,实验中得到的锆石、绿柱石和青铜器样品衍射数据质量高,可以正确的鉴定所含物相,以及相对含量,因此可以将此无背景片作为样品载体。同时其所需样品量少,从几毫克到几十毫克,因此在实际应用中具有重要的意义。

致 谢:感谢北京大学江超华教授对本文写作和修改给予的指导和建议!

参 考 文 献:

- [1] 廖立兵,李国武. X射线衍射方法与应用 [M]. 北京:地质出版社,2008.
- [2] 孙淑云,李晓岑,姚智辉. 中国青铜器表面镀锡技术研究 [J]. 文物保护与考古,2008,20: 41-52.
- [3] 欧阳健明. X射线衍射法在泌尿系结石研究中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(1): 170-174.
- [4] 郭洪玲. X射线衍射法在微量物证鉴定中的应用 [J]. 刑事技术,2009,1: 47-49.
- [5] 刘世敏. 现代测试技术在宝玉石检测中的应用现状及前景 [J]. 岩矿测试,2006,25(1): 68-71.
- [6] 任磊夫,赵杏媛,陈洪起. 微量粉晶衍射及轻质页岩载片用于膨胀层黏土矿物的研究 [J]. 沉积学报,1983,1(3): 128-132.
- [7] 陆金生. 微量粉晶的X射线定量分析 [J]. 稀有金属,1981,(2): 70-73.
- [8] 李国武,熊明,施倪承,马哲生. SMART APEX CCD X射线单晶衍射仪的粉晶衍射新技术及应用 [J]. 地学前缘,2003,10(2): 492-493.
- [9] 李国武,施倪承,马哲生,等. CCD单晶衍射仪进行单晶的衍射研究 [J]. 矿物学报,2005,25(1): 9-14.
- [10] 范光,葛祥坤. 微区X射线衍射在矿物鉴定中的应用实例 [J]. 世界核地质科学,2010,27(2): 85-89.
- [11] CAI Yuan-feng, PAN Yu-guan, XUE Ji-yue. The application of Micro-area X-ray diffractometry in the mineral area [J]. Journal of Changshu Institute of Technology, 2006, 2: 54-59.
- [12] 肖平,陆琦,于吉顺. 采用X射线粉晶衍射仪实现岩石薄片中原位微区分析 [J]. 矿物岩石,2014,34(1): 6-9.
- [13] 江超华. 多晶X射线衍射技术与应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2014.
- [14] 许顺生. X射线衍射手册第三版 [M]. 诸暨:浙江省诸暨印刷厂,1987.
- [15] 庞小丽,刘晓晨,薛雍等. 粉晶X射线衍射法在岩石学和矿物学研究中的应用 [J]. 岩矿测试,2009,28(5): 452-456.
- [16] 迟广成,李国武,肖刚,等. 辽宁瓦房店金伯利岩中石榴石特征及种类鉴定 [J]. 岩矿测试,2013,32(1): 78-83.
- [17] 徐学红,唐承欢,唐兆子,等. 石首鱼科3种鱼耳石 CaCO_3 晶相结构分析 [J]. 生物物理学报,1993,9(1): 41-45.
- [18] 吴元保,郑永飞. 锆石成因矿物学研究及其对U-Pb年龄解释的制约 [J]. 科学通报,2004,49(16): 1589-1604.
- [19] 杨秋颖,齐扬,赵林娟,等. 宝鸡眉县出土27件窖藏青铜器锈蚀特征及成分的分析研究 [J]. 文物保护与考古科学,2007,19(4): 23-27.