

XRD 测定钛白粉中锐钛矿与金红石比率

XRD-019

摘要：金红石与锐钛矿是二氧化钛颜料中常见的两种同质异晶体，常规的成分分析方法无法对两者比率进行测定。本文利用电子天平精确称量金红石及锐钛矿纯相样品，配制不同比率的混合样品，使用 X 射线衍射仪进行测试，分别利用强度比值法及 Rietveld 全谱拟合法对两者比率进行测定，对两种方法的定量准确度进行了讨论。

关键词：钛白粉 金红石 锐钛矿 比率测定 XRD

钛白粉，学名二氧化钛，是当今世界上性能最好的一种白色颜料，与其它白色颜料相比，钛白粉具有优越的白度、着色力、遮盖力、耐候性、耐热性和化学稳定性，特别是没有毒性，因此广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、橡胶、化妆品等工业。

二氧化钛在自然界有三种结晶形态：金红石、锐钛矿和板钛矿型。板钛矿型属斜方晶系，是不稳定的晶型，在 650℃ 以上即转化成金红石，因此在工业上没有实用价值。金红石 (Rutile) 和锐钛矿 (Anatase) 都属于四方晶系，但具有不同的晶格。与锐钛矿相比，金红石二氧化钛晶格更致密，结构更稳定，具有好的耐候性、耐水性和不易变黄、不粉化的特点，但白度稍低，适用于制造室外用颜料；而锐钛矿耐候性差、容易泛黄、容易粉化，但白度较高，适用于制造室内用颜料。

金红石与锐钛矿作为二氧化钛的两种同质异晶体，成分相同，均为 TiO_2 ，因此常规的成分分析方法如 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 无法对两者进行区分，更遑论定量。

X 射线衍射仪 (XRD) 是一种应用最广泛的结构分析手段，成分相同而结构不同的金红石及锐钛矿具有不同的 XRD 特征谱图，两者混和物的 XRD 谱图是两者特征谱图的机械叠加，且衍射峰强度将随混合物比例而改变。

《GB/T30893-2014 X - 射线衍射法测定二氧化钛颜料中锐钛型与金红石型比率》进一步明确了强度比值法、Rietveld 全谱拟合法两种测定方法。

强度比值法，首先将纯度为 100% 的金红石与 100% 锐钛矿的二氧化钛按预定比例充分混合，制备成一系列不同比率的标准样品，建立以强度比值 I_a/I_r 为纵坐标、以质量比值 m_a/m_r 为横坐标的校准曲线，将校准曲线的斜率作为常数 K；用 X 射线衍射仪测得混合样品中锐钛矿和金红石的最强衍射峰强度 I_a 、 I_r ，利用式 (1) 计算锐钛矿含量 ω_a ，利用式 (2) 计算金红石含量 ω_r 。

$$\omega_a = 1/(1+K I_r/I_a) \times 100\% \dots\dots \text{式 (1)}$$

$$\omega_r = 1 - \omega_a \dots\dots \text{式 (2)}$$

Rietveld 全谱拟合法，是在假设的晶体结构模型和结构参数的基础上，结合某种峰型函数来计算多晶体衍射的理论谱，逐步调整这些结构参数与峰形参数，使得计算的理论与实测谱相吻合，进而获得结构参数及峰形参数的方法。经过几十年的发展，Rietveld 精修不仅用于结构参数的精修，并且越来越成为物相定量的重要方式。

本文利用电子天平精确称量纯相金红石及纯相锐钛矿样品，配制不同比率的混合样品，使用 X 射线衍射仪进行测试，分别利用强度比值法及 Rietveld 全谱拟合法对金红石及锐钛矿含量进行了测定，并对两种方法的定量结果及适用范围进行了讨论。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD7000



1.2 分析条件

表 1 测试参数

仪器	: XRD-7000	发散狭缝	: 1°
激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝	: 1°
单色化	: 石墨单色器	接收狭缝	: 0.3 mm
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 2s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 5-120°

1.3 样品及处理

设计 6 组不同比率的标准样品用于建立强度比值法所述校准曲线，其中金红石含量分别为 5%、10%、15%、20%、30%、50%；另外设计 4 组不同比率作为待测样品，其中金红石含量分别为 4%、8%、18% 及 36%；计算所需金红石及锐钛矿的质量，使用电子天平精确称量相应质量的金红石、锐钛矿纯相样品，充分混合后加入无水乙醇获取悬浮液并进行超声分散，充分混匀后自然风干，将干燥后的结块样品利用玛瑙研钵研磨至手捻无颗粒感，装入铝制样品池，轻轻压平后上机测试。

■ 结果与讨论

图 1 为纯相金红石、纯相锐钛矿衍射谱图及物相鉴定结果，可见，纯相样品衍射峰峰形尖锐，表明结晶良好；金红石纯相样品与 ICDD-PDF#73-1232 匹配良好，且无其它杂峰，表明其确为纯相的金红石；锐钛矿纯相样品与 ICDD-PDF#99-0008 匹配良好，且无其它杂峰，表明其确为纯相的锐钛矿。

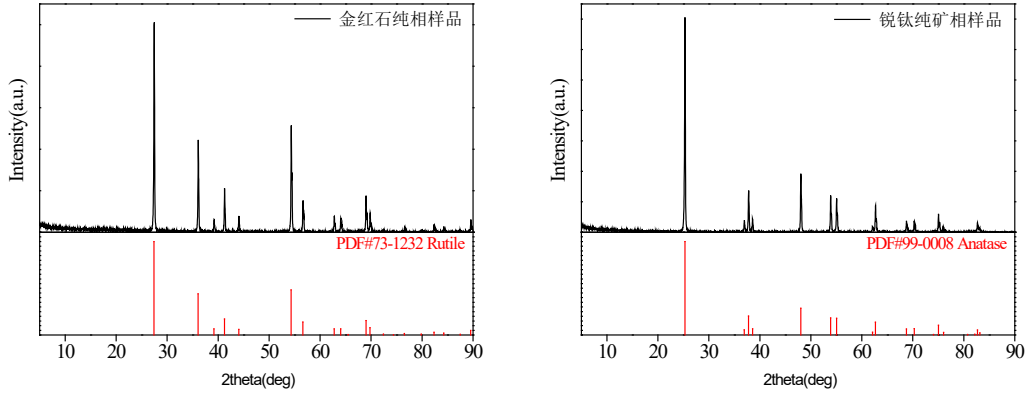


图 1 纯相样品衍射谱图及定性分析

2.1 强度比值法

对利用纯相金红石、纯相锐钛矿配制而成的 6 组不同比率标准样品进行局部扫描（扫描角度范围涵盖金红石及锐钛矿最强衍射峰），衍射谱图叠加显示如图 2 所示。

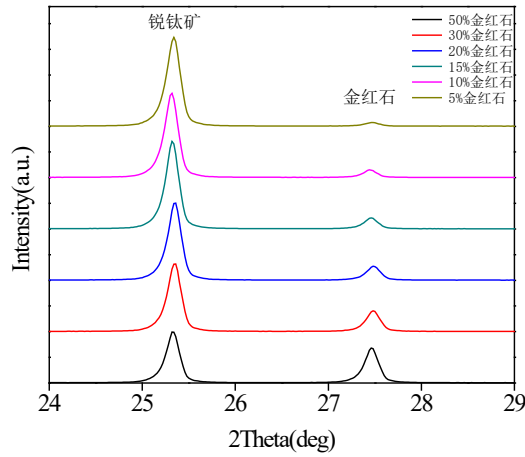


图 2 系列标准样品局部衍射谱图叠加

利用岛津软件“Basic Process”功能模块，对系列标准样品衍射谱图进行平滑、扣背底、扣除 $K_{\alpha 2}$ 处理，获得锐钛矿及金红石最强衍射峰净强度 I_a 、 I_r ；计算 I_a/I_r 、 m_a/m_r 值，建立以 I_a/I_r 为纵坐标、以 m_a/m_r 为横坐标的校准曲线，如图 3 所示，可获知校准曲线斜率 K 为 1.2234。

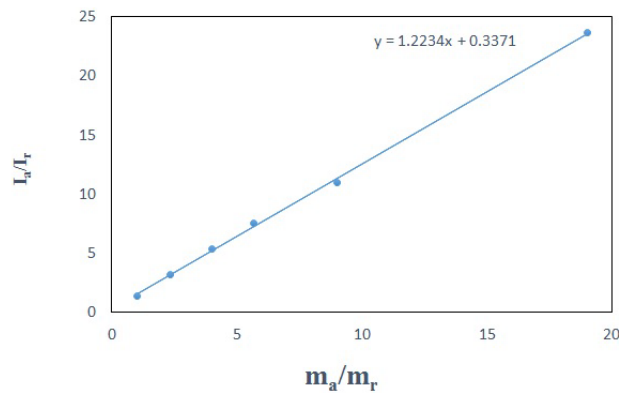


图 3 校准曲线

按上述方法，对配制的 3 组不同比率待测混合样品进行局部扫描，衍射谱图叠加显示如图 4 所示。

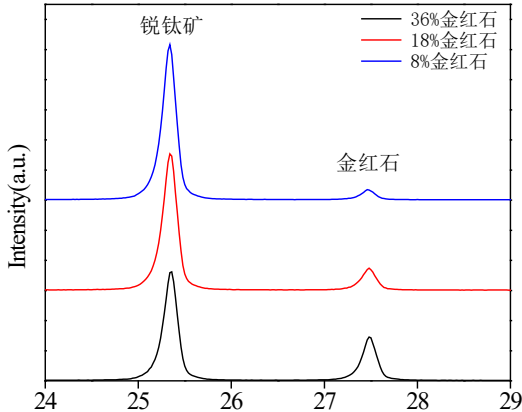


图 4 待测混合样品局部衍射谱图叠加

并利用岛津软件“Basic Process”功能模块进行处理，获取锐钛矿及金红石最强衍射峰净强度 I_a 、 I_r ；代入式 (1)、式 (2)，计算锐钛矿含量 ω_a 、金红石含量 ω_r ，列入表 2。

表 2 强度比值法测试结果

	金红石含量			锐钛矿含量		
	实际含量	测试含量 ω_r	相对误差	实际含量	测试含量 ω_a	相对误差
8% 金红石	8%	7.41%	-7.5%	92%	92.59%	0.7%
18% 金红石	18%	16.56%	-7.8%	82%	83.44%	1.7%
36% 金红石	36%	33.26%	-7.5%	64%	66.74%	4.2%

由表 2 数据可见，高、中、低含量的 3 组样品，相对误差基本 $\pm 8\%$ 以内。

标准《GB/T30893-2014 X - 射线衍射法测定二氧化钛颜料中锐钛型与金红石型比率》规定“对锐钛矿含量或金红石含量 $\geq 95\%$ 的样品，由同一操作者所测得的两个结果，其绝对差值应 $\leq 0.18\%$ ”。

取锐钛矿含量为 96% 的混合样品，对强度比值法进行重复性验证，图 5 为其两次测试谱图，表 3 为定量计算结果

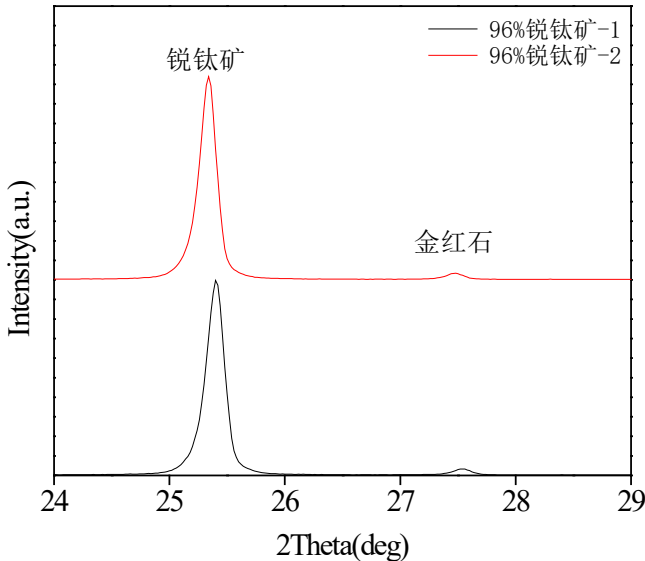


图 5 锐钛矿含量为 96% 的混合样品重复性验证测试谱图

表 3 强度比值法重复性验证结果

锐钛矿含量		
	实际含量	测试含量
4% 金红石 -1	96%	96.10%
4% 金红石 -2	96%	96.07%
两次测试绝对差值	0.03%	

由表 3 数据可见，两次测试绝对差值为 0.03%，完全满足标准要求。

2.2 Rietveld 全谱拟合法

Rietveld 精修都是通过软件来完成的，这里我们采用 MAUD 软件^[1]来完成待测混合样品的精修。

图 6 是精修尚未开始时的理论谱图（黑色实线）与实测谱图（蓝色数据点），可以看到理论谱与实测谱差异很大。

依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、晶粒尺寸、微观应变等参数，完成背景、峰位和峰形的拟合，使得理论谱与实测谱基本重合。两者之间的差异见图 7 下方的误差线，可见，误差线比较平直，表示两者几乎没有偏差，拟合度非常高（Rwp=10.8%）。

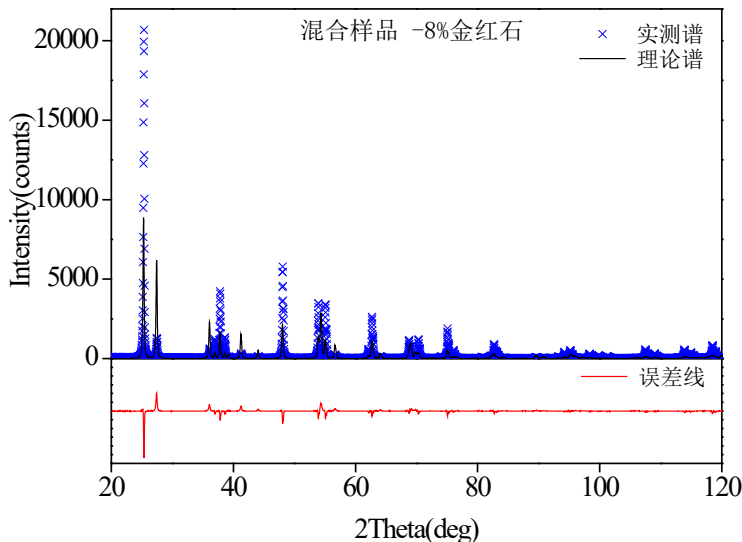


图 6 Rietveld 精修前的理论谱与实测谱（混合样品 -8% 金红石）

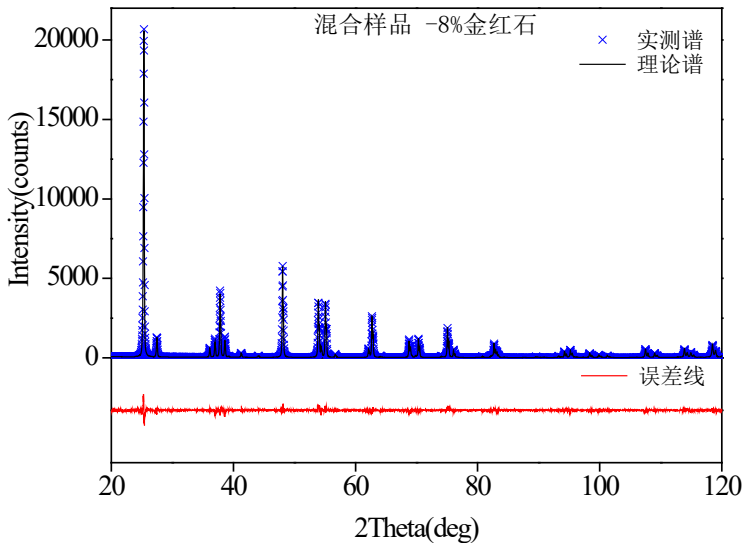


图 7 Rietveld 精修后的理论谱与实测谱（混合样品 -8% 金红石）

同样方法，完成其余两组待测混合样品的精修，如图 8、图 9 所示。

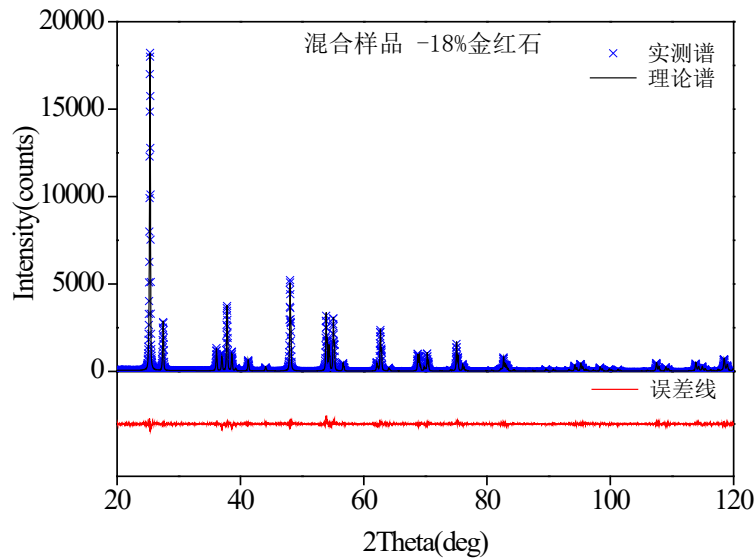


图 8 Rietveld 精修后的理论谱与实测谱（混合样品 -18% 金红石）

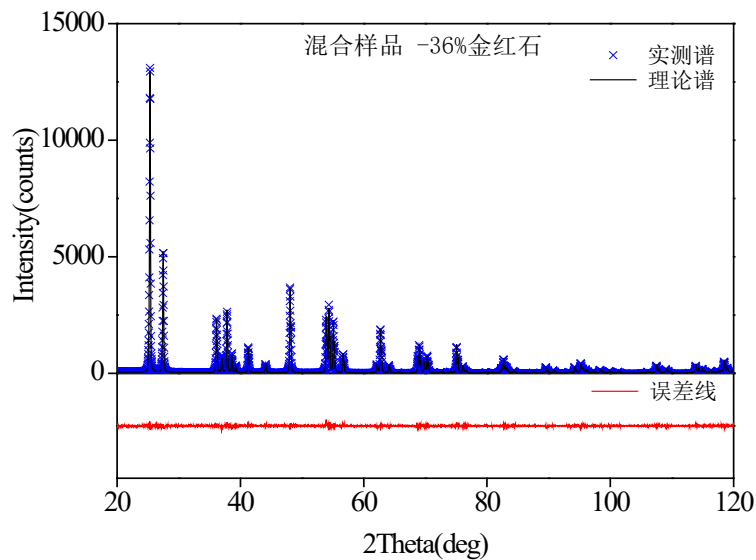


图 9 Rietveld 精修后的理论谱与实测谱（混合样品 -36% 金红石）

Rietveld 精修完成后，可以直接从 MAUD 软件读出各物相的含量，见表 4。

表 4 Rietveld 全谱拟合法测试结果

	金红石含量			锐钛矿含量		
	实际含量	测试含量 ω_r	相对误差	实际含量	测试含量 ω_a	相对误差
8% 金红石	8%	7.8%	-2.5%	92%	92.2%	0.2%
18% 金红石	18%	18.3%	1.7%	82%	81.7%	-0.4%
36% 金红石	36%	36.9%	2.5%	64%	63.1%	-1.4%

由表 4 数据可见，测试结果整体非常理想，高、中、低含量的 3 组样品，相对误差均在 $\pm 3\%$ 以内。对比表 2 及表 4 数据，可见，Rietveld 全谱拟合法定量准确度优于强度比值法。

取锐钛矿含量为 96% 的混合样品，对 Rietveld 全谱拟合法进行重复性验证，图 10、图 11 分别为两次测试精修结果，表 5 为定量计算结果。

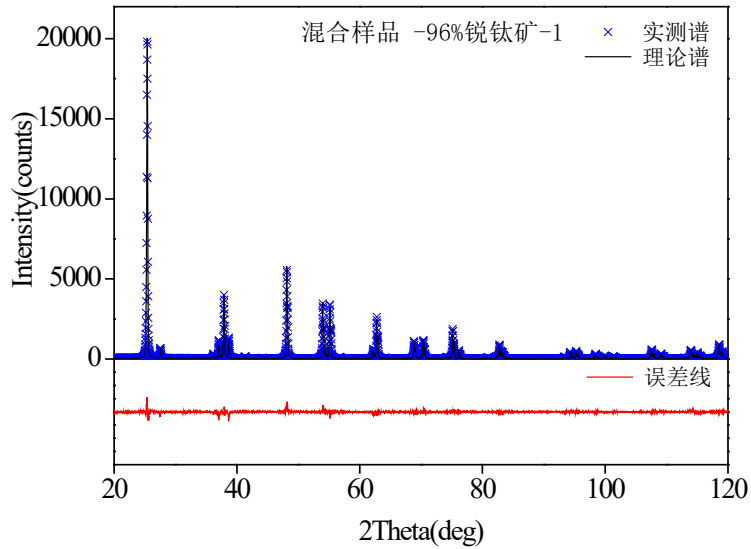


图 10 Rietveld 精修后的理论谱与实测谱 (混合样品 -96% 锐钛矿 -1)

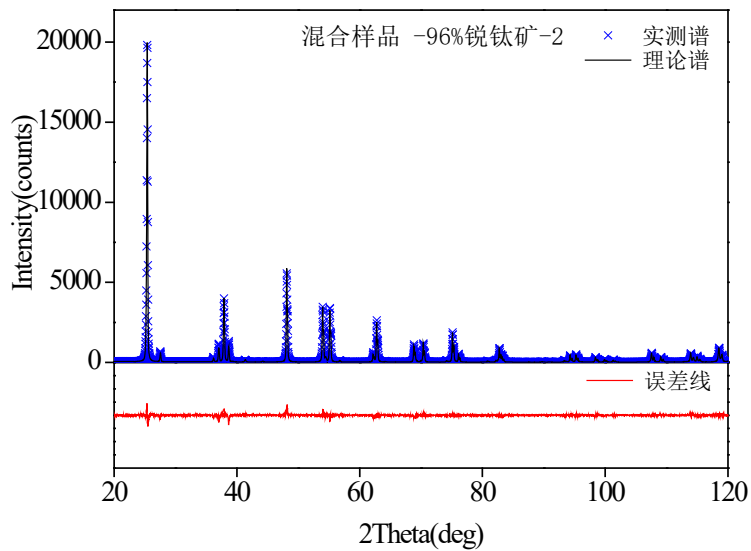


图 11 Rietveld 精修后的理论谱与实测谱 (混合样品 -96% 锐钛矿 -2)

表 5 Rietveld 全谱拟合法重复性验证结果

	锐钛矿含量	
	实际含量	测试含量
4% 金红石 -1	96%	95.96%
4% 金红石 -2	96%	95.88%
两次测试绝对差值	0.08%	

由表 5 数据可见，两次测试绝对差值为 0.08%，完全满足标准要求。

2.4 进一步讨论

《GB/T30893-2014》中使用的方法一通过直接比较两个物相相应衍射峰的强度来获得它们的含量比，这种方法称为直接比较法。这种方法原理简单，很容易理解，但是该方法有很大的局限性。原因在于衍射峰的强度不仅与物相含量有关，还与样品的微吸收、择优取向、晶粒尺寸有很大的关系。如果选中的衍射峰有很强的择优取向，则会导致含量结果严重偏离真实情况。另外，某些同质异晶的情况，不同物相之间物理性质差异巨大，比如金刚石和石墨，硬度差异巨大，而且层状结构的石墨往往存在严重的择优取向，很显然不适合使用直接比较法。本例中氧化钛的金红石相和锐钛矿相使用直接比较法得到了较好的结果，是因为样品中只含有这两个物相，没有其他物相的存在和重叠干扰，并且四方相的金红石和锐钛矿都没有严重的择优取向。

相比较之下，Rietveld 精修从原理上是更好的物相定量方法。Rietveld 精修使用全谱拟合而不是某几个峰来获得物相含量，整个衍射谱的信息都得到了利用，而且精修过程中很容易发现择优取向的存在，并可使用适当的模型对择优取向进行处理。它不但可以处理氧化钛只有两个物相的情况，对于同时存在多个物相的情况，也能给出很好的结果。更为重要的是，即使某些物相的衍射峰重叠比较严重，直接比较法无法处理的情况下，Rietveld 精修也能给出良好的结果。

当然，直接比较法只测试特定的几个峰，测试时间短，效率较高。Rietveld 精修需要高质量的全谱数据，测试时间较长。实际工作中应根据实际情况选用合适的方法。

结论

本文利用电子天平精确称量纯相金红石、锐钛矿样品，配制不同比率的混合样品，参考国标《GB/T30893-2014 X-射线衍射法测定二氧化钛颜料中锐钛矿与金红石比率》，使用岛津 X 射线衍射仪进行测试，分别利用强度比值法及 Rietveld 全谱拟合法对金红石及锐钛矿含量进行了测定，并对两种方法进行了比较及讨论；可为行业从业者进行相关测试时提供指导。

参考文献

[1] L. Lutterotti, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010.