

XRD 定量分析钛白粉物相含量作业指导书 (SOP)

■ 参考标准

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

GB/T 5225-1985 金属材料定量相分析 X 射线衍射 K 值法

■ 方法概述

2.1 方法编制说明

本方法参考《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》、《GB/T 5225-1985 金属材料定量相分析 X 射线衍射 K 值法》制定。

2.2 方法使用范围

本标准适用于测定二氧化钛颜料中锐钛矿相与金红石相的比率。本方法也可用于含二氧化钛的颜料混合物、干涂膜、液体涂料和粉体涂料。其他物相 XRD 定量亦可参照本方法进行。

■ 方法原理

钛白粉 TiO_2 具有金红石相 (R 型)、锐钛矿相 (A 型)、板钛矿相 (B 型) 等多种晶体结构, 板钛矿相不太稳定, 工业上几乎不用。不同结构的晶型具有不同的用途, 比如用于光催化的二氧化钛就要求样品主要为锐钛矿相结构, 而用于抗老化汽车漆中二氧化钛就要求金红石相。对于混合物相的样品, 不同物相在 XRD 谱图上出峰位置不同, 其衍射峰强度和物相含量有关, 如 GB/T 30793-2014 就是采用 XRD 法测定二氧化钛颜料中锐钛矿相与金红石相比率。

本方法采用内标法测定二氧化钛颜料中金红石相 (R 型) 与锐钛矿相 (A 型) 比率, 通过配置不同含量比率的校准样品, 获得样品的衍射谱图, 以 R 型和 A 型的强度比为纵坐标, 以 R 型和 A 型的含量比率为横坐标, 作图拟合得到二者之间的函数关系式。未知试样可以通过该函数关系式获得 R 型和 A 型的含量比率。

■ 校准样品

校准样品需要使用纯相的金红石相 TiO_2 和锐钛矿相 TiO_2 制备。

1. 使用玛瑙研钵研磨纯相粉末并过 300 目筛;
2. 使用 XRD 测定纯相样品, 对得到的谱图进行物相鉴定, 锐钛矿相 TiO_2 应与 ICDD 卡片 PDF#04-002-2750 出峰位置一致, 金红石相 TiO_2 应与 ICDD 卡片 PDF#01-086-0148 出峰位置一致, 确认校准样品中不含有其它杂相。
3. 使用天平称量配制不同含量配比的混合物作为校准样品。本例中所用含量列表及 R/A 比率见表 1。
4. 校准样品使用玛瑙研钵混匀。其含量范围应该覆盖实际工作中常用的含量范围。

表 1 校准样品含量表

	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
金红石相 R 型含量	5%	10%	15%	20%	30%	50%
R/A 比率	0.0526	0.1111	0.1765	0.2500	0.4286	1.0000

■ 仪器设备

本实验使用岛津 XRD-7000。岛津其它 XRD 型号仪器可参照建立，操作方法是一样的。

■ 分析方法的建立操作步骤

6.1 物相鉴定与定量峰的选择

图 1 是某钛白粉的物相鉴定结果，从图中可以看出，TiO₂ 的金红石相 Rutile 和锐钛矿相 Anatase 有不同的衍射峰位，其最强峰分别在 27.4°和 25.3°附近，且互相没有重叠，定量时就以这两个最强峰来定量。

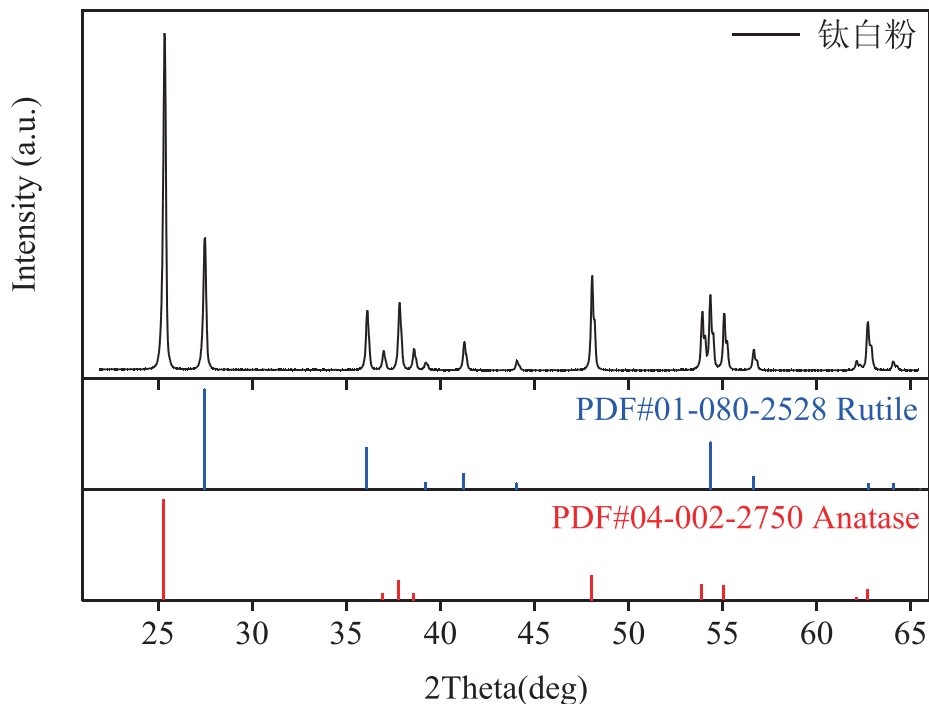


图 1 钛白粉衍射谱图与物相鉴定

6.2 校准样品测试

打开 XRD 主程序（图 2），点击“Right Gonio Condition”按钮，在弹出的窗口中双击蓝条（图 3）。按照图 4 和表 2 设定测试参数，完成六个校准样品的测试。

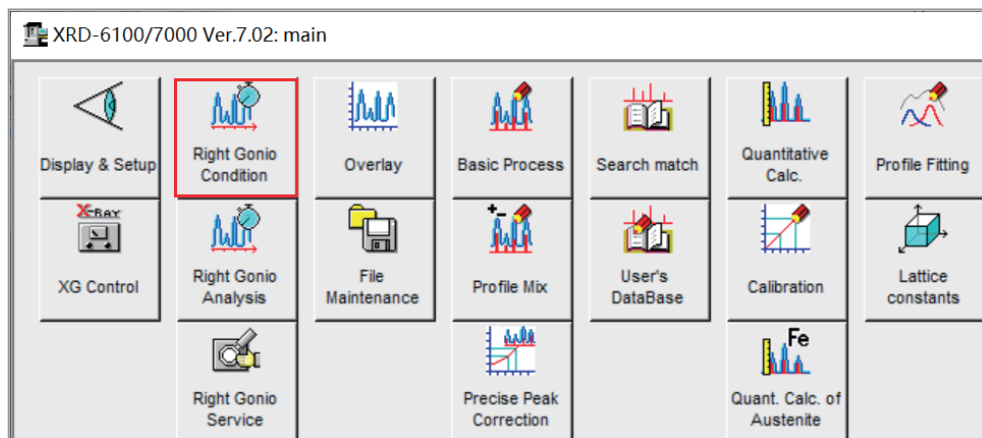


图 2 XRD 主程序界面

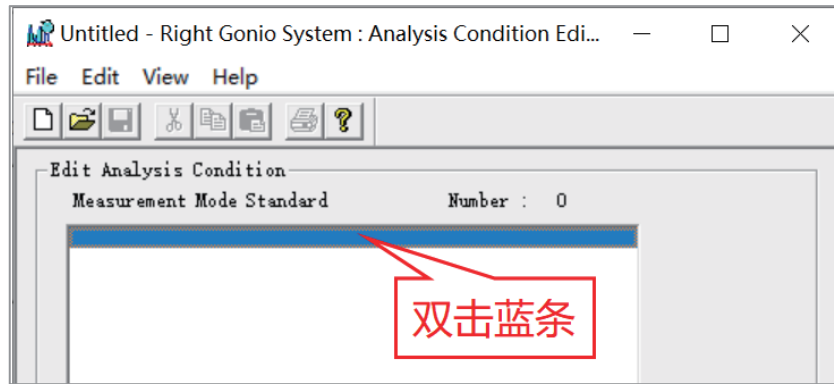


图3 测试参数设定界面 -1

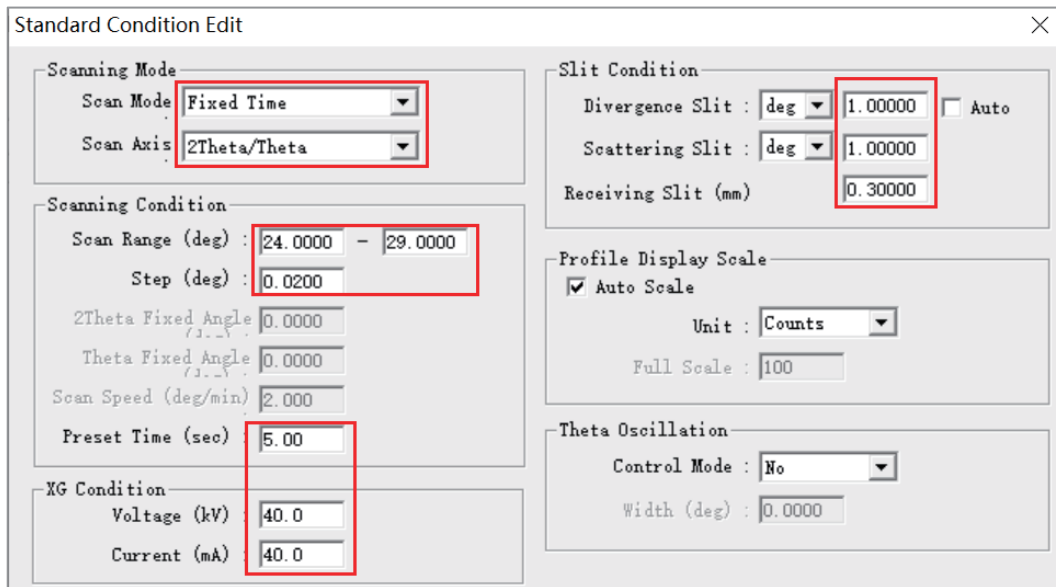


图4 测试参数设定界面 -2

表2 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm
单色化	: 石墨单色器	扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	发散狭缝	: 1°
角度范围	: 24-29°	防散射狭缝	: 1°
步长 / 时间	: 0.02° / 5s	接收狭缝	: 0.3 mm

6.3 校准样品数据处理

测试完成后，获得6组数据。点击主界面上“Overlay”按钮（图5），并将6组数据全部拖入Overlay程序窗口，可以查看得到的谱图（图6）。很明显，不同配比的样品中，金红石相的强度和锐钛矿相的强度不同，随着金红石相的含量上升，其衍射峰的强度逐渐增大。

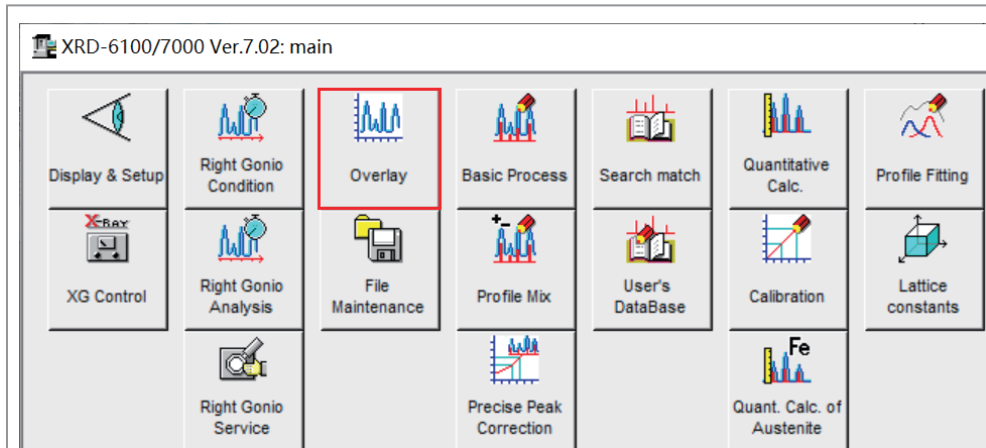


图 5 XRD 主程序界面

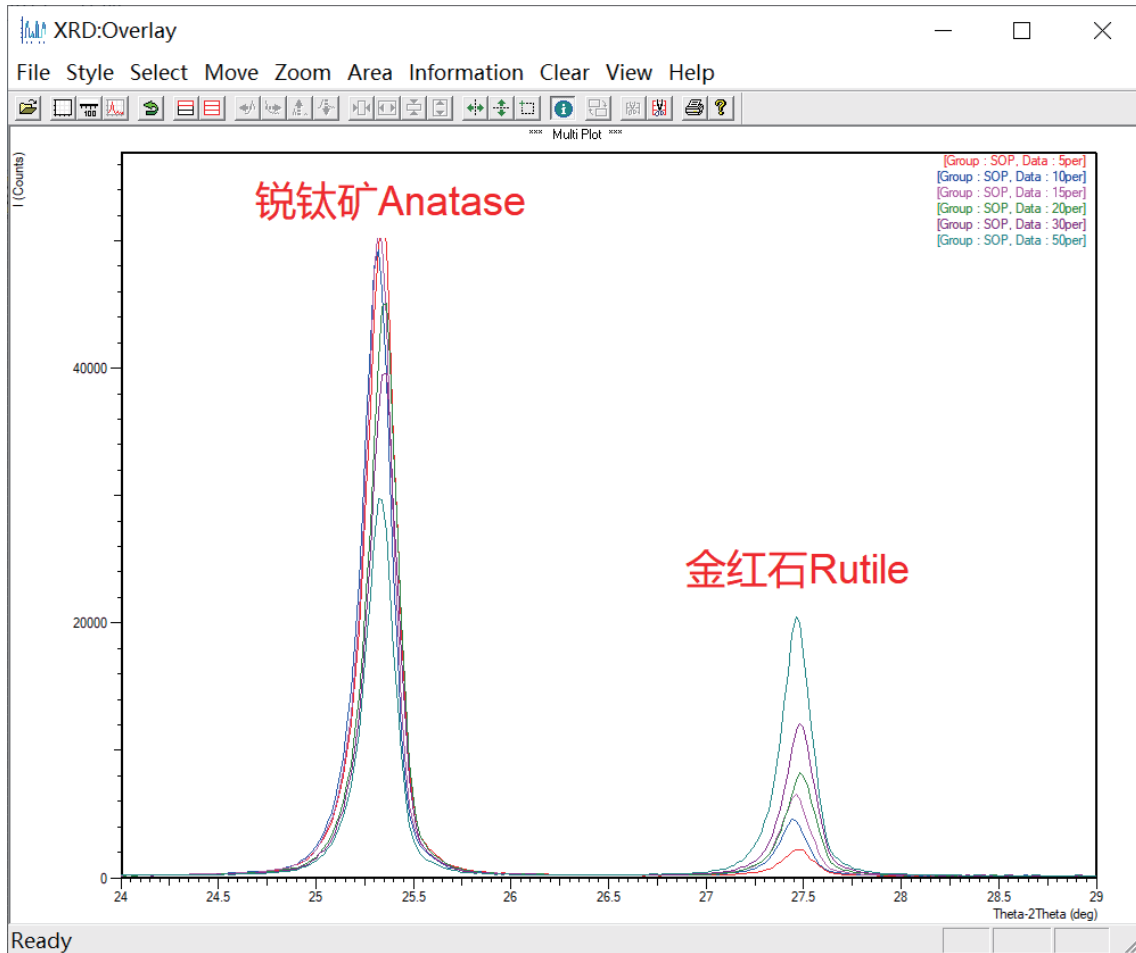


图 6 谱图叠加与查看

点击 XRD 主程序界面上的 Basic Process 按钮（图 7），并将 6 组数据分别拖入 Basic Process 程序界面，点击“Go”按钮（图 8），软件将自动对谱图进行平滑、扣背景、扣除 Ka2、寻峰等处理，并获得衍射峰的峰位与积分强度（图 9），后续的处理将会读取积分强度用于制作定量曲线。

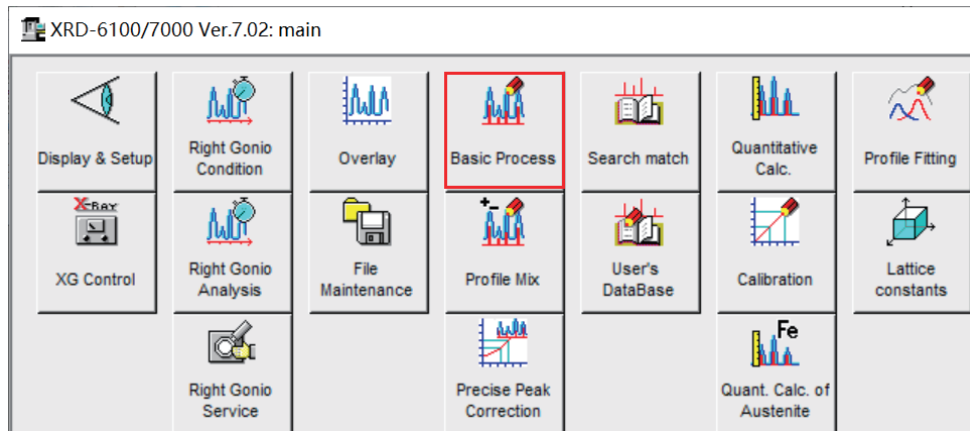


图 7 XRD 主程序界面

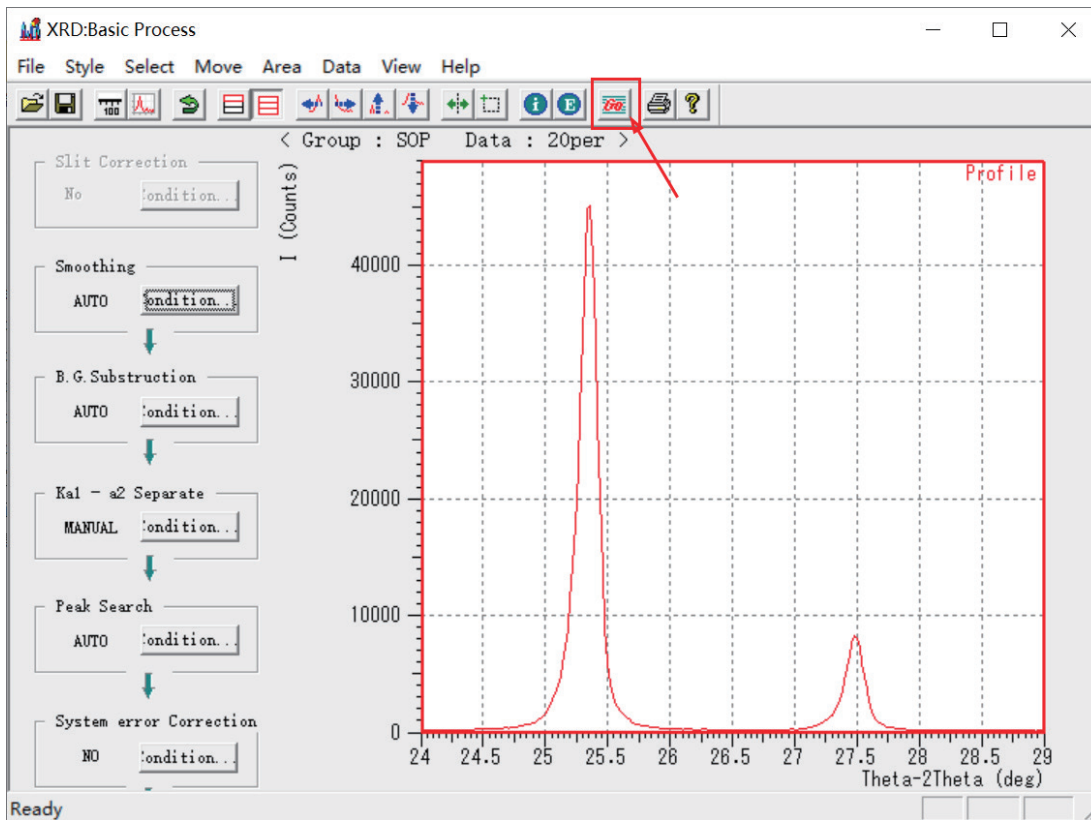


图 8 Basic Process 界面 -1

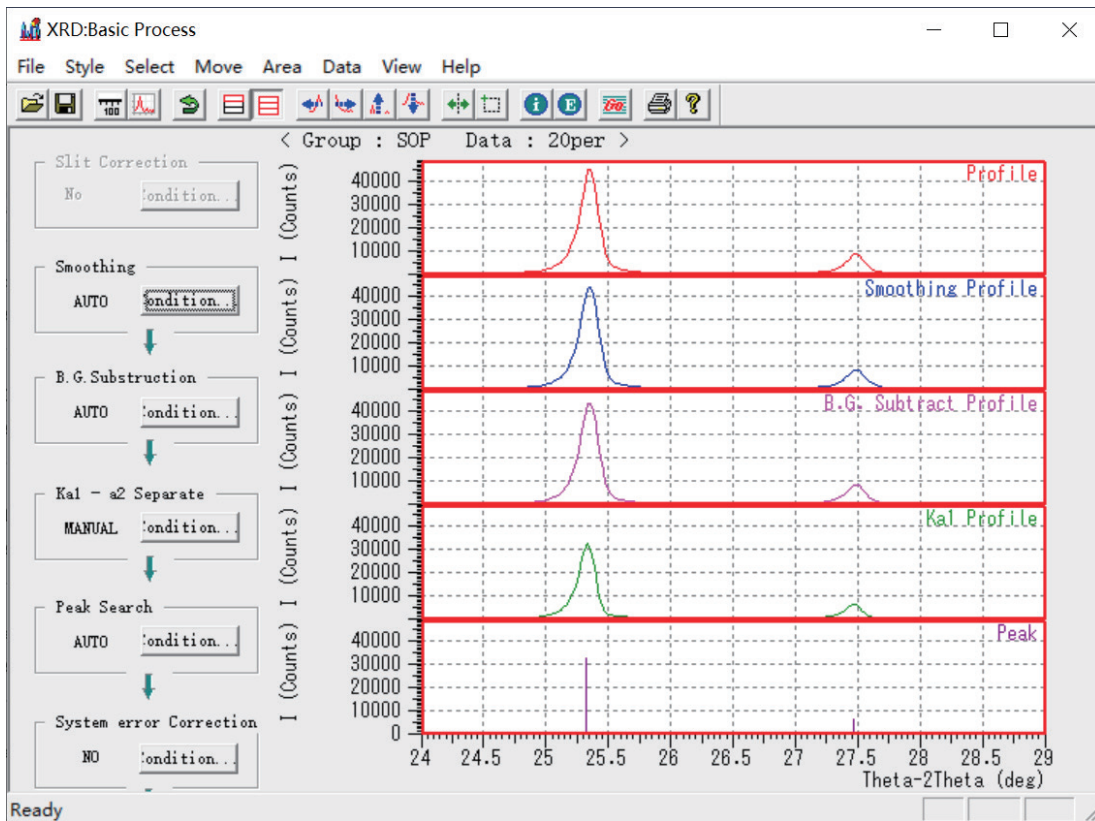


图9 Basic Process 界面 -2

点击菜单“Data” → “peak information”，或者工具栏上的“i”按钮，再点击 Basic Process 窗口最下面一行，即可看到两个谱峰的积分强度（图 10）。

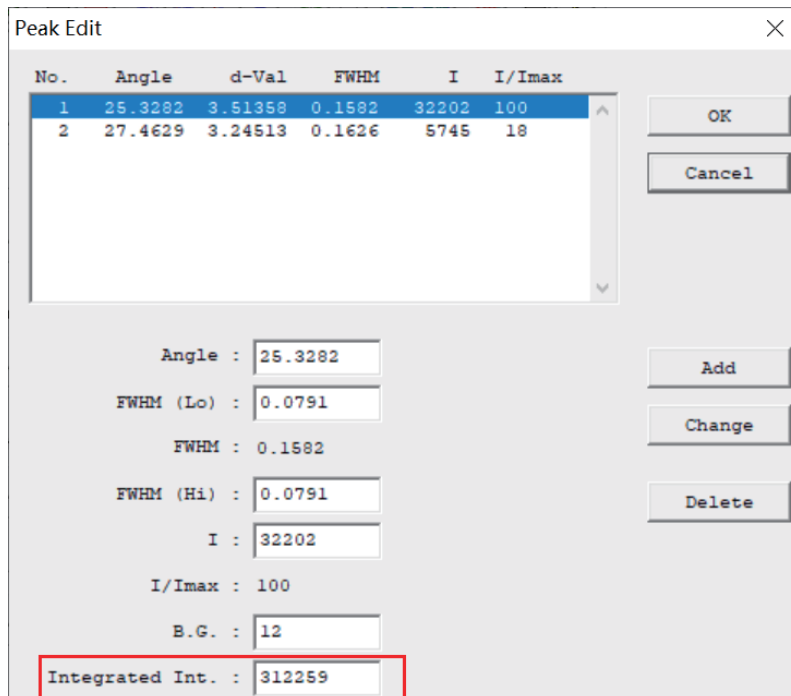


图 10 查看衍射峰的积分强度

依次对 6 个校准样品做同样的处理。如果处理结果中出现了两个以上的峰，将其他峰删除，只保留两个主峰即靠近 27.4°和 25.3°的的强峰（图 11）。如果进行了删除操作，则需要点击 Basic Process 工具栏上的“保存”按钮（图 12）。

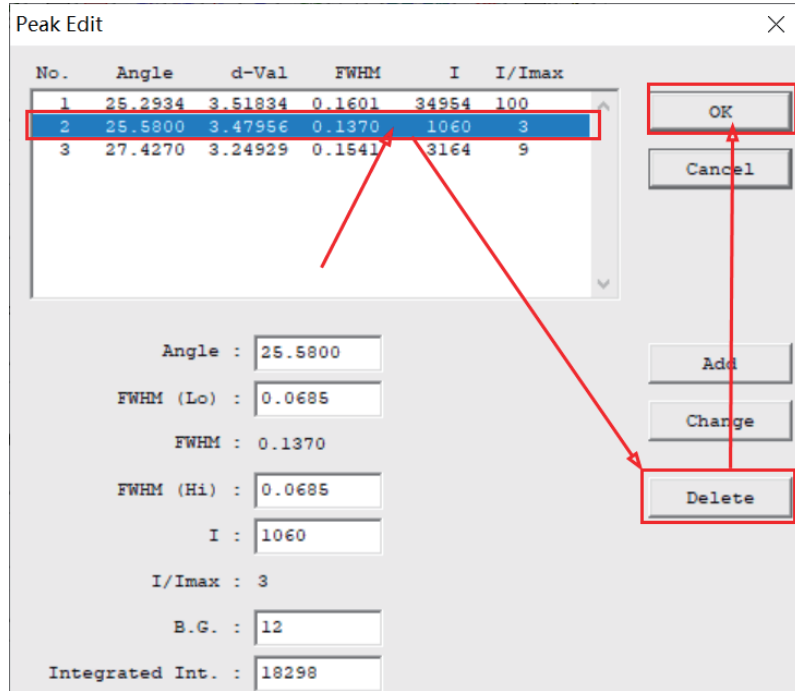


图 11 删除不合适的寻峰结果

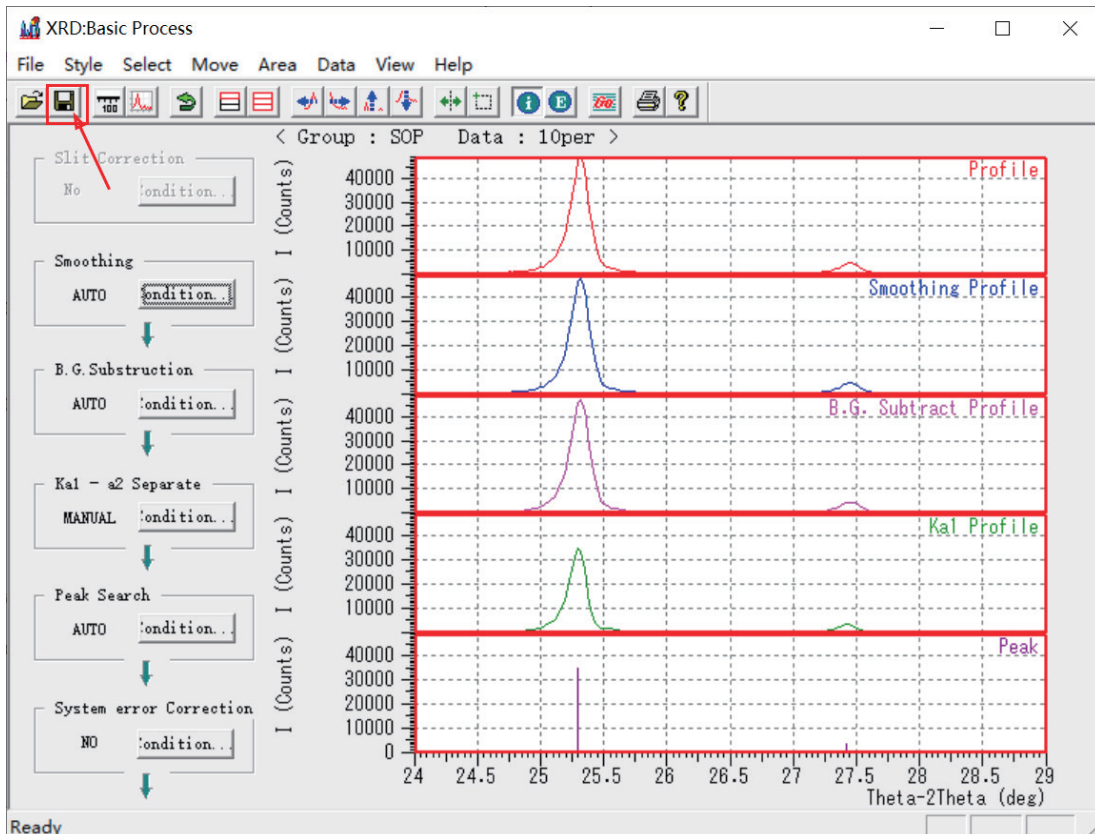


图 12 删峰操作后需要点击保存

6.4 标准曲线制作

关闭所有窗口，打开主程序，点击“Calibration”按钮（图 13）。

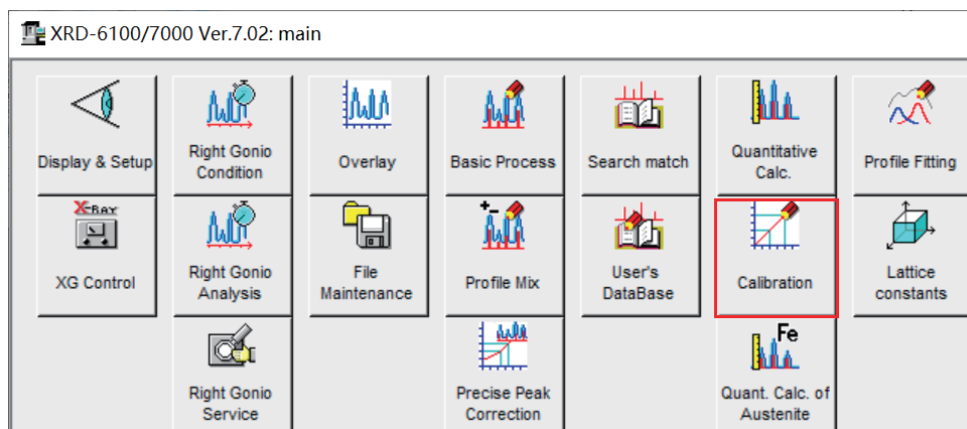


图 13 XRD 主程序界面

点击 Calibration 界面上的菜单 Edit → Analysis Mode → Intergrated I/Is → OK，选择有内标的积分强度模式（图 14）。然后点击 Edit → Data（图 15），在弹出的窗口中输入金红石相和锐钛矿相的出峰位置 27.4° 和 25.3°（图 16）。

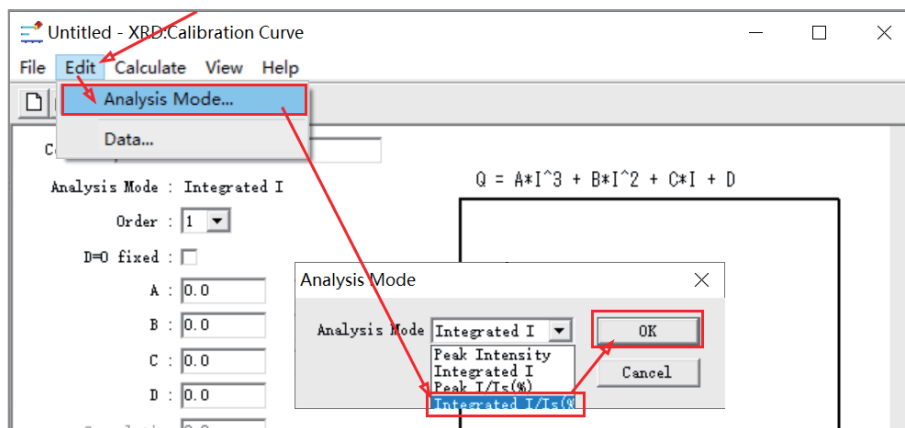


图 14 定量曲线制作界面—分析模式选择

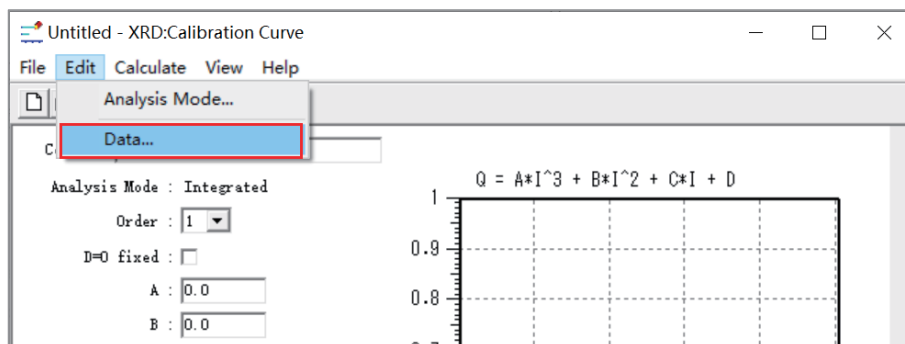


图 15 定量曲线制作界面—读入数据

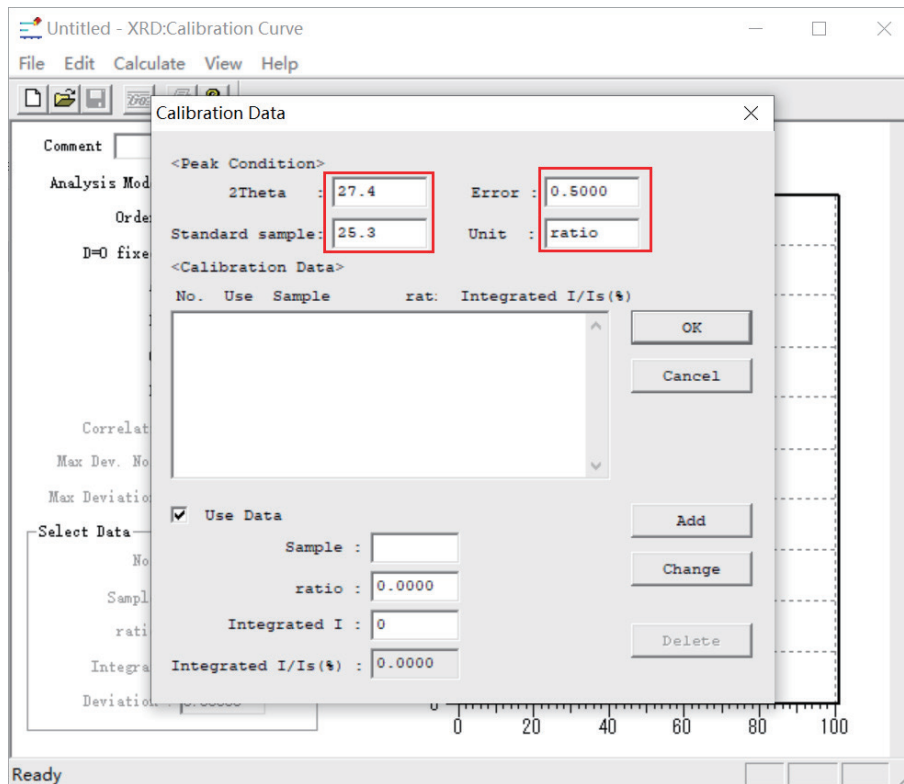


图 16 定量曲线制作界面—设定目标角度

设定好目标角度以后，将经过 Basic Process 处理的 6 组数据，依次拖入 Calibration 界面；在弹出的界面点击“OK”按钮，软件会自动读入 Basic Process 处理的积分强度结果（图 17）。

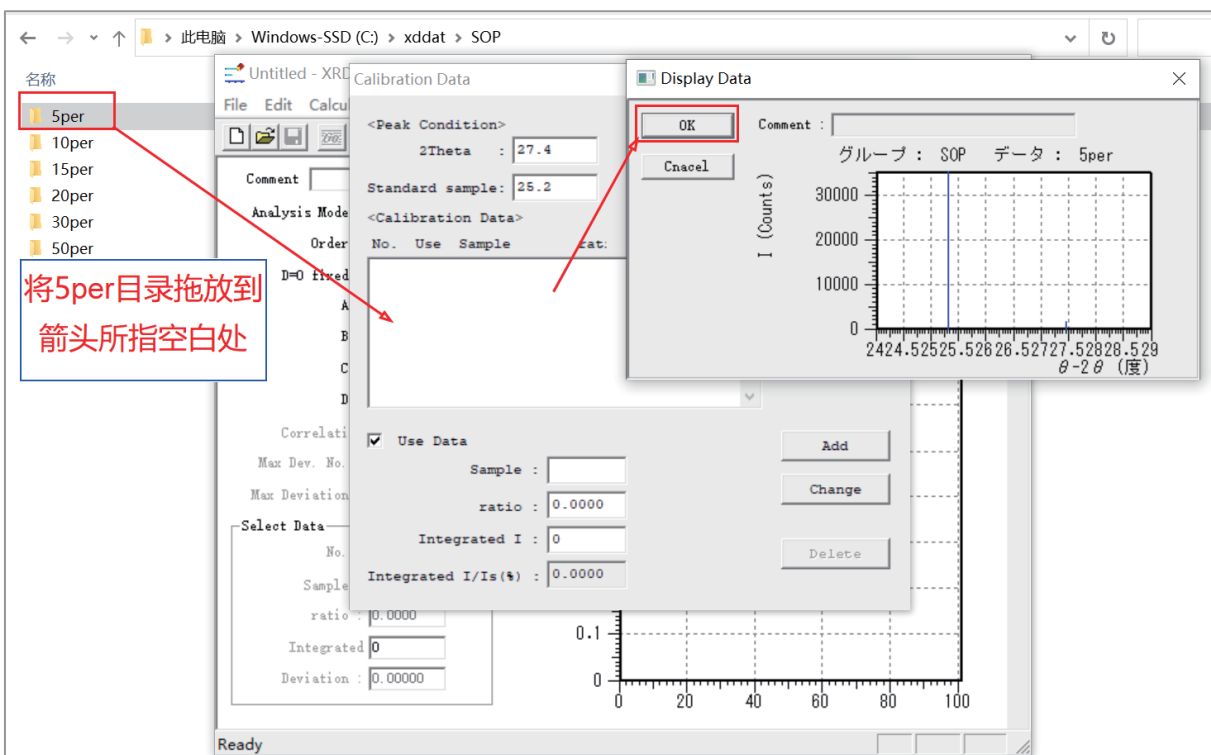
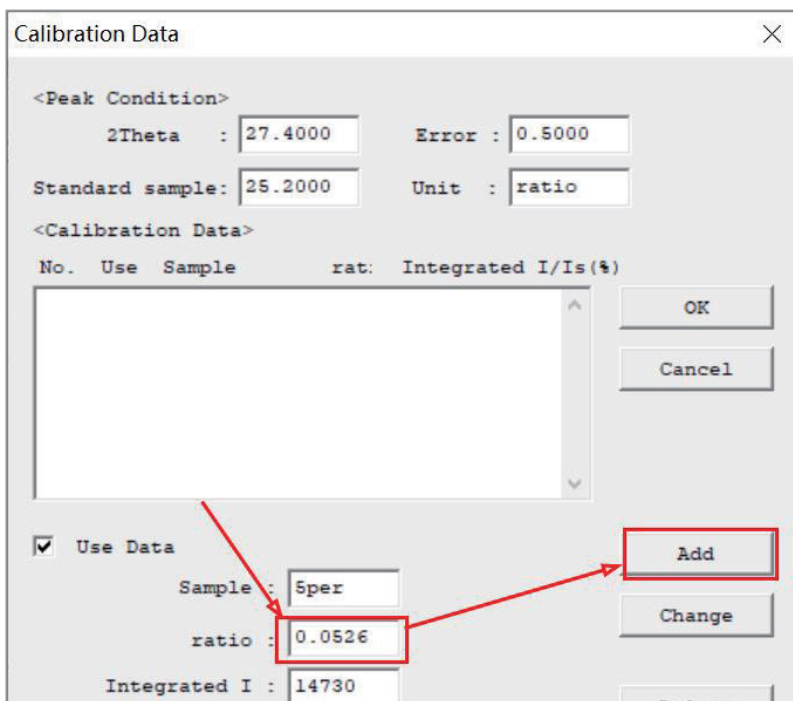


图 17 定量曲线制作界面—读取强度

依次拖入不同的数据时,输入相应的 R/A 比率值,参照表 3 校准样品含量表,然后点击界面上的 Add 按钮(图 18)。六组数据读取完毕后,点击“OK”完成数据读入过程(图 19)。



Calibration Data

<Peak Condition>

2Theta : 27.4000 Error : 0.5000

Standard sample: 25.2000 Unit : ratio

<Calibration Data>

No.	Use	Sample	rat:	Integrated I/Is(%)

Use Data

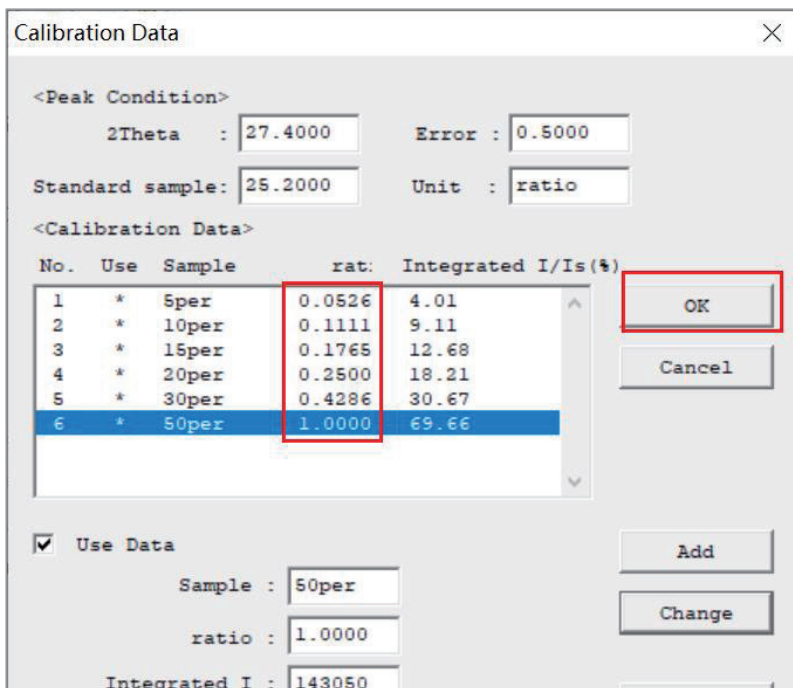
Sample : 5per

ratio : 0.0526

Integrated I : 14730

Buttons: OK, Cancel, Add, Change

图 18 定量曲线制作界面—输入 R/A 比率



Calibration Data

<Peak Condition>

2Theta : 27.4000 Error : 0.5000

Standard sample: 25.2000 Unit : ratio

<Calibration Data>

No.	Use	Sample	rat:	Integrated I/Is(%)
1	*	5per	0.0526	4.01
2	*	10per	0.1111	9.11
3	*	15per	0.1765	12.68
4	*	20per	0.2500	18.21
5	*	30per	0.4286	30.67
6	*	50per	1.0000	69.66

Use Data

Sample : 50per

ratio : 1.0000

Integrated I : 143050

Buttons: OK, Cancel, Add, Change

图 19 定量曲线制作界面—输入 R/A 比率 2

表 3 校准样品含量表

	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
金红石相 R 型含量	5%	10%	15%	20%	30%	50%
R/A 比率	0.0526	0.1111	0.1765	0.2500	0.4286	1.0000

6.5 生成校准曲线

点击 Calibration 界面上“order”处，选择 1 次线，然后点击“Go”按钮（图 20），通过拟合获得定量曲线的方程，然后点击“保存”按钮保存定量曲线（图 21）。

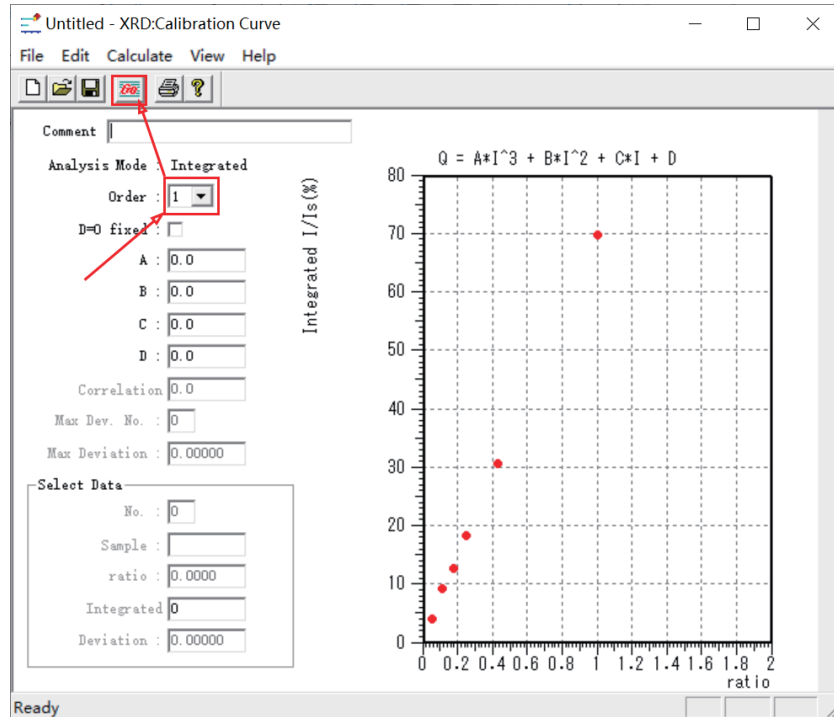


图 20 定量曲线制作界面—拟合曲线

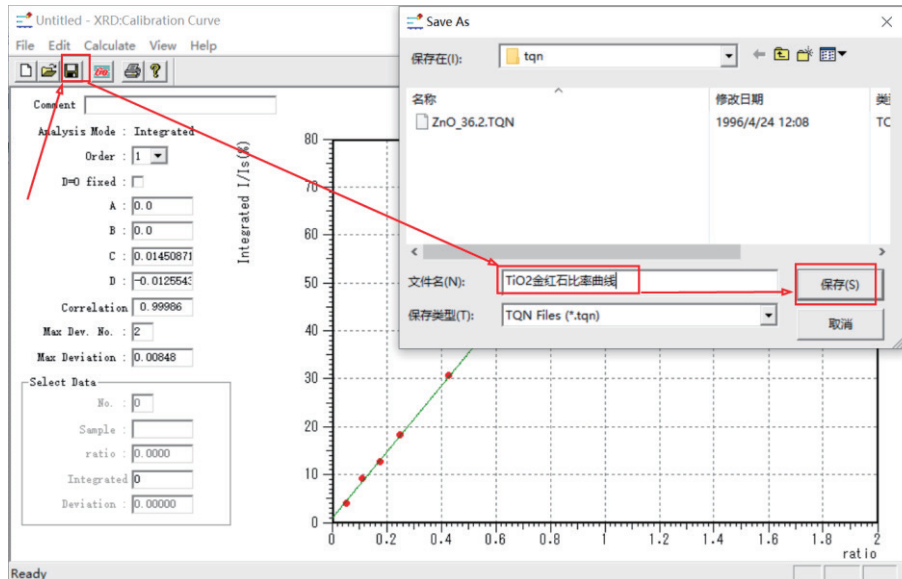


图 21 定量曲线制作界面—保存曲线

6.6 未知试样分析

未知试样分析时，和前述校准样品一样，需要经过研磨过筛等处理，取适量粉末倒入样品池，轻轻压平，保证粉末表面平整且粉末表面与样品池上表面等高。参照前述校准样品测试过程完成未知样品测试。如图 22、图 23、图 24 所示。测试完成后，使用 Basic Process 模块处理数据（图 25）。

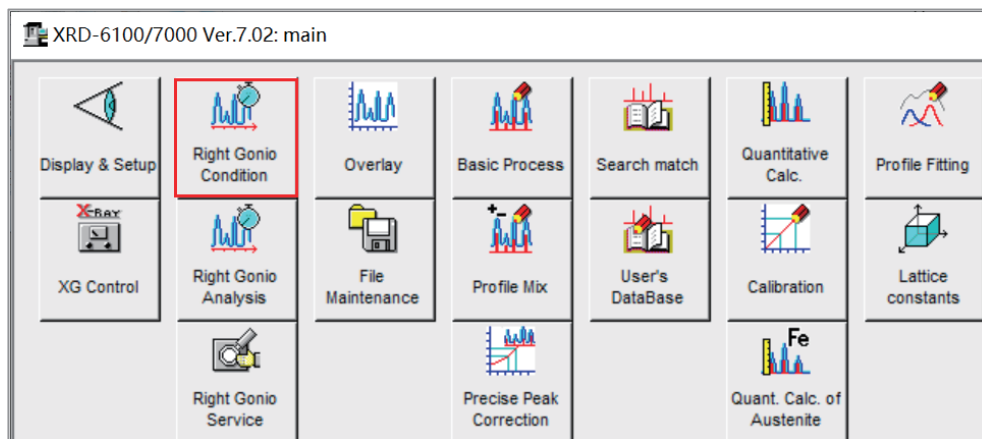


图 22 XRD 主程序界面

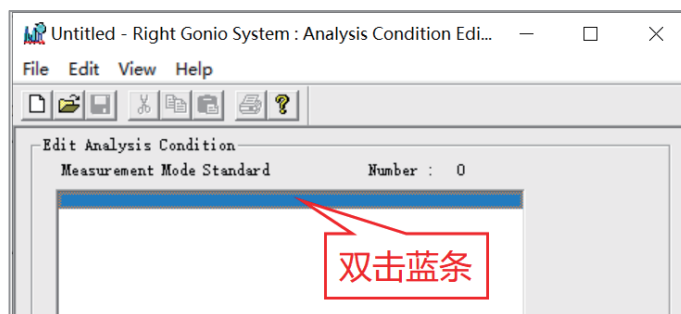


图 23 未知样品测试 -1

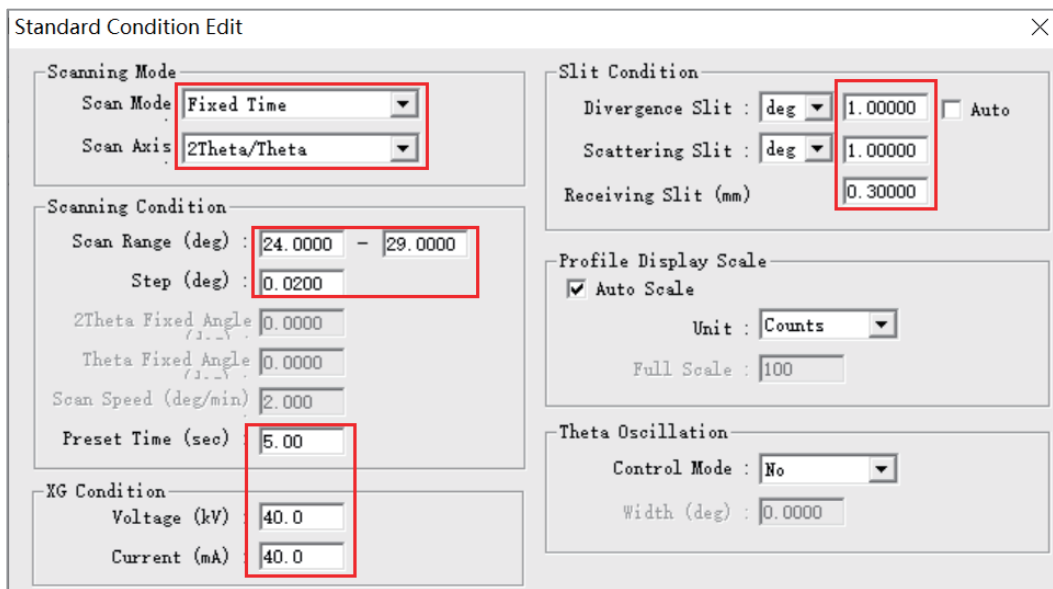


图 24 未知样品测试 - 测试参数

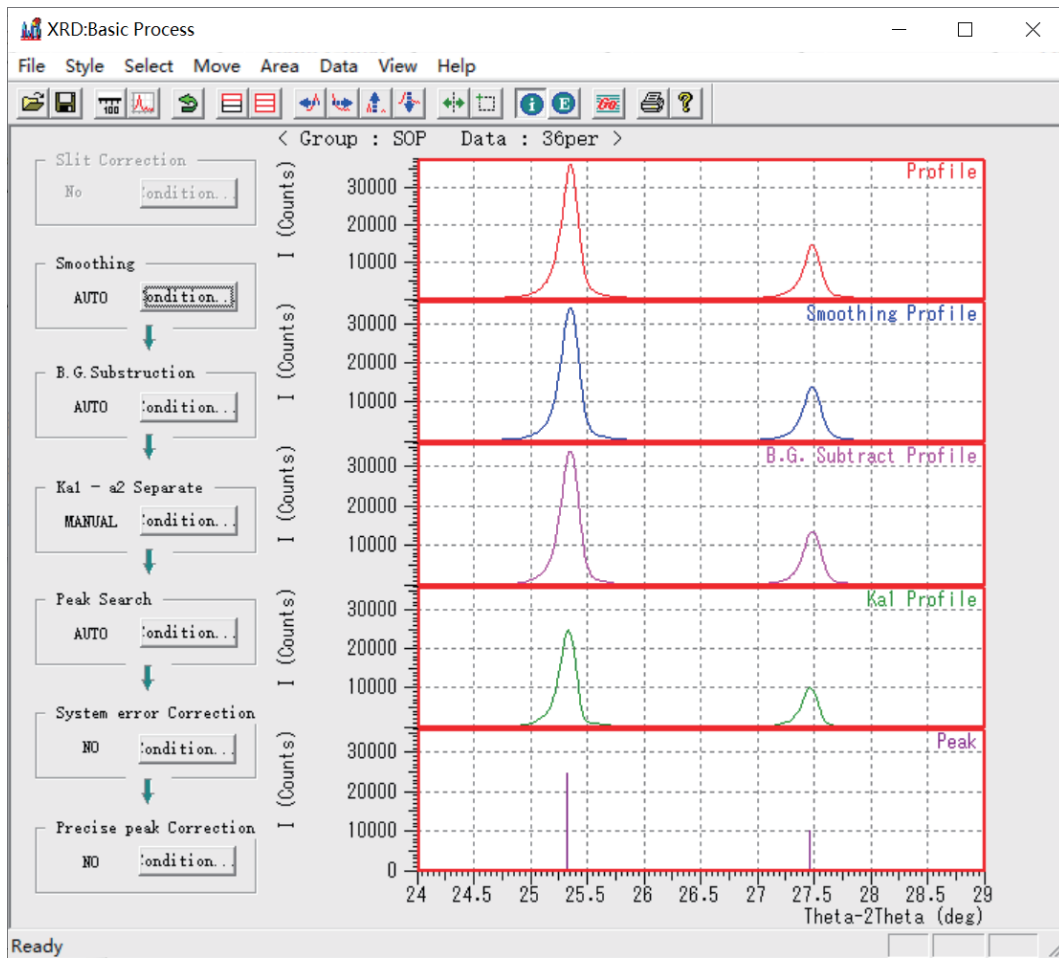


图 25 未知样品测试—谱图处理

点击 XRD 主程序界面上的 Quantitative 模块进行定量计算（图 26）。首先和校准样品一样选择带有内标的积分强度模式（图 27）。

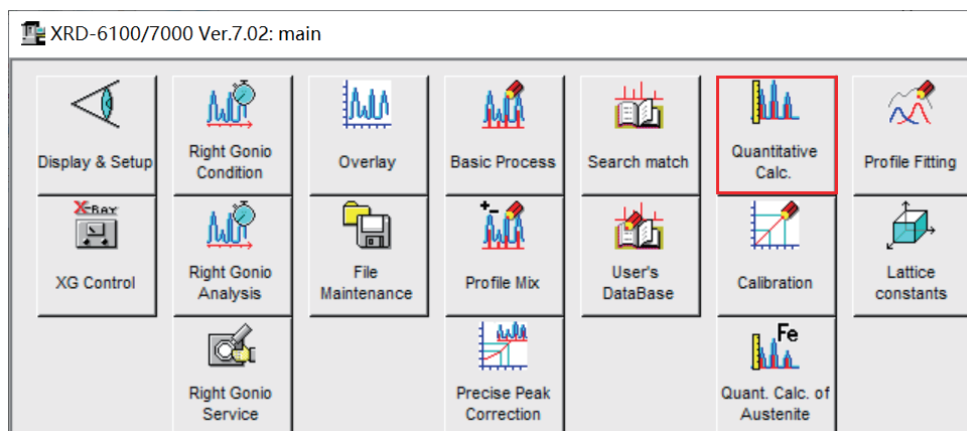


图 26 未知样品定量 - 定量 -1

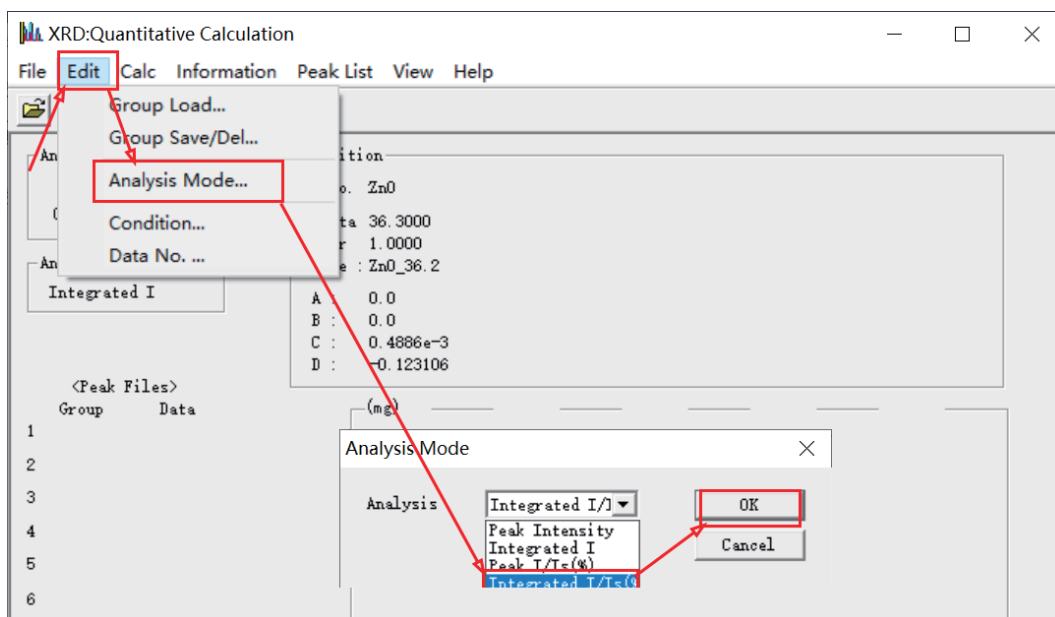


图 27 未知样品定量—选择计算模式

在 Quantitative 模块点击菜单 Edit → Condition，在弹出的窗口中点击“Curve”按钮，选择“TiO₂ 金红石比率曲线”，点击“打开”按钮（图 28），软件会自动读入该曲线的斜率和截距数值，并在该窗口相应位置输入金红石相和锐钛矿相的特征角度位置 27.4°和 25.2°，点击“OK”按钮（图 29）。

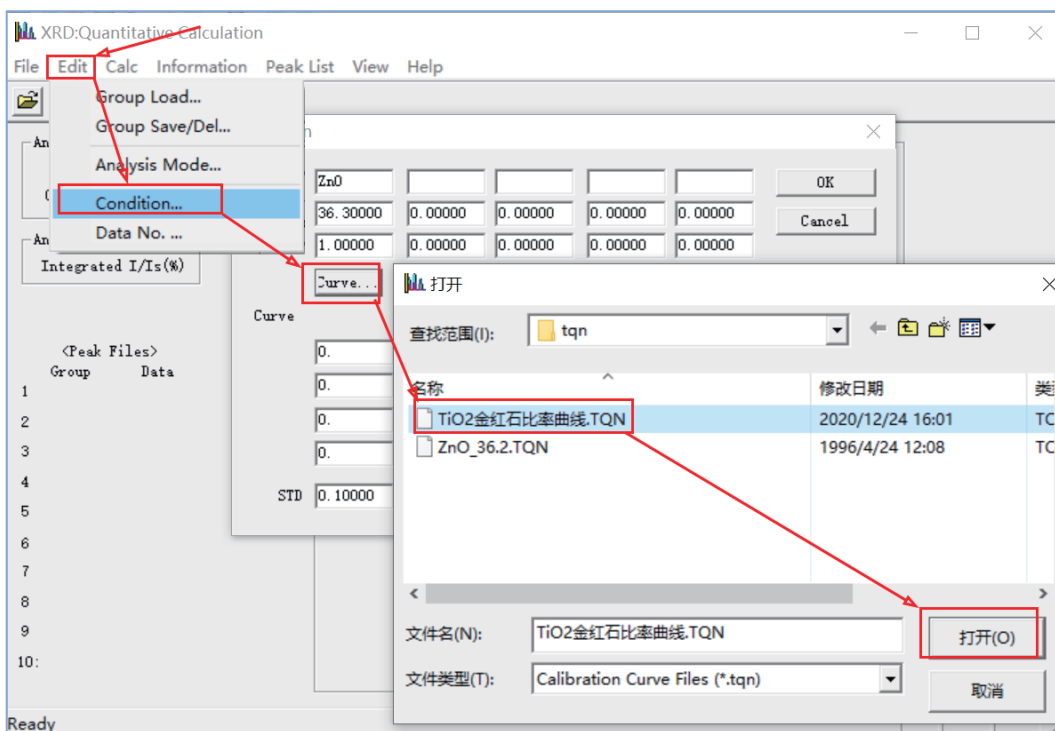


图 28 未知样品定量 -2

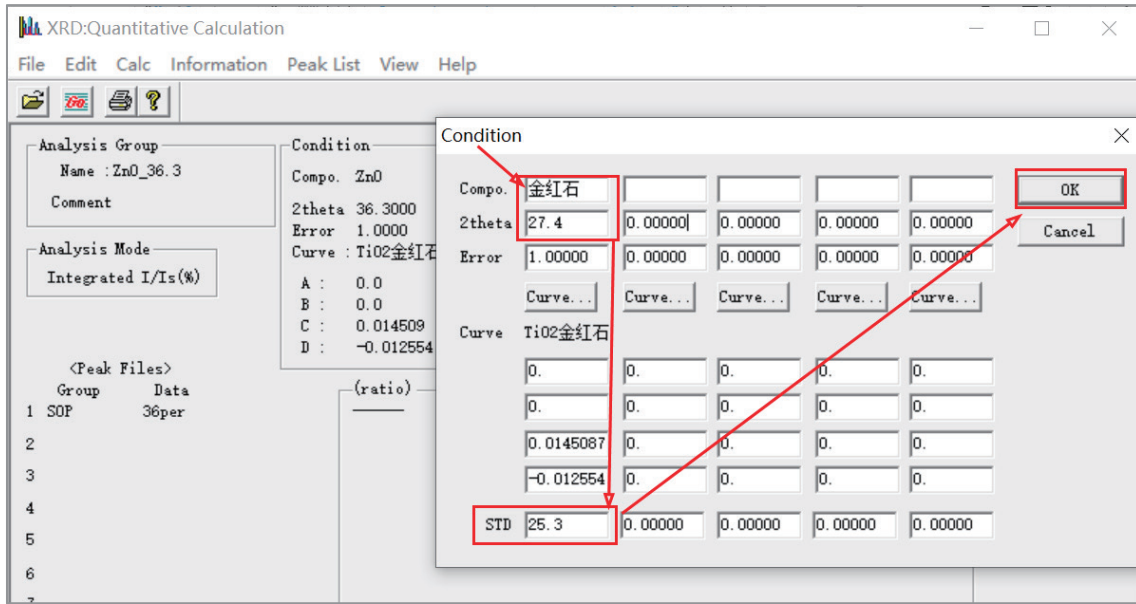


图 29 未知样品定量 -3

将经过 Basic Process 处理的未知样品数据目录拖入到 Quantitative 模块，在弹出的窗口中点击“OK”按钮（图 30），软件会自动读入样品中金红石相和锐钛矿相的强度，点击工具栏上的“Go”按钮，软件会计算出未知样品的 R/A 含量比率（图 31）。

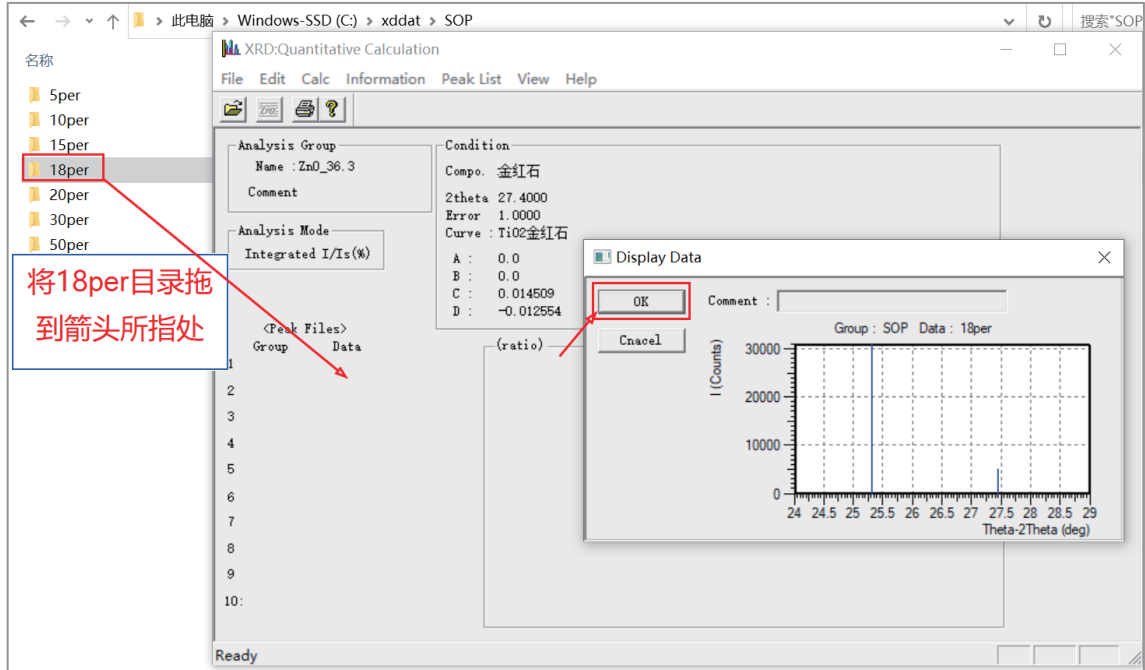


图 30 未知样品定量 -4

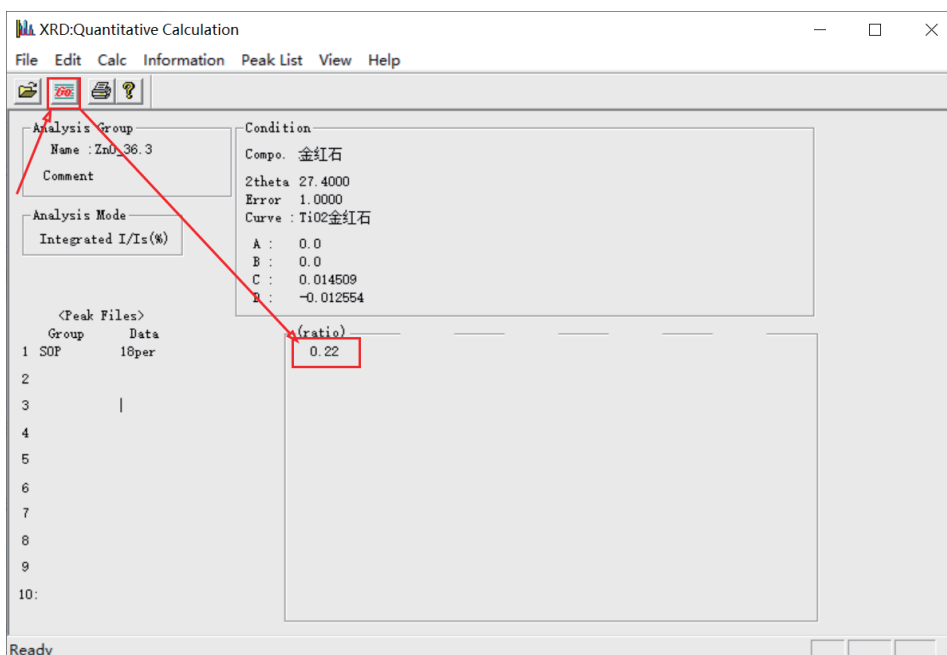


图 31 未知样品定量 -5

即该样品中，金红石相 TiO_2 相对锐钛矿的比率为 0.22，由此很容易推算出，如果样品中只有金红石相和锐钛矿相，那么金红石的含量为 $0.22 / (1+0.22) = 18.03\%$ 。

6.7 重复性测试

同一个样品重复测试 7 次，将获得的谱图叠加（图 32），按照 6.6 流程处理数据，得到每次测试的 R/A 含量比率，由此可以换算得到样品中金红石含量，见表 4。

表 4 重复测试结果

	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	第 7 次
R/A 比率	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24	0.24
金红石相含量	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	19.4%	19.4%	19.4%

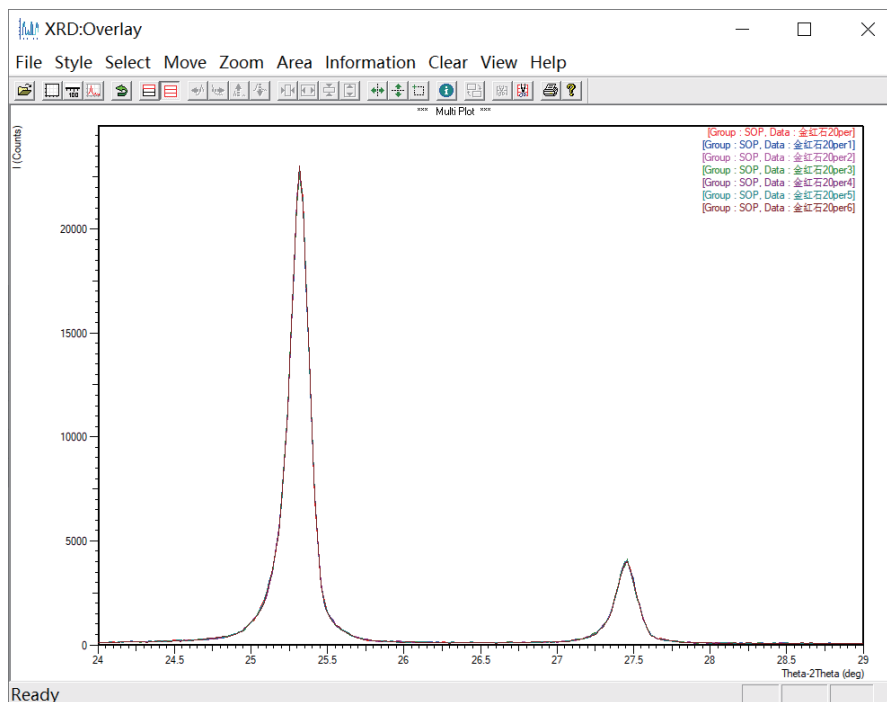


图 32 重复性测试谱图叠加

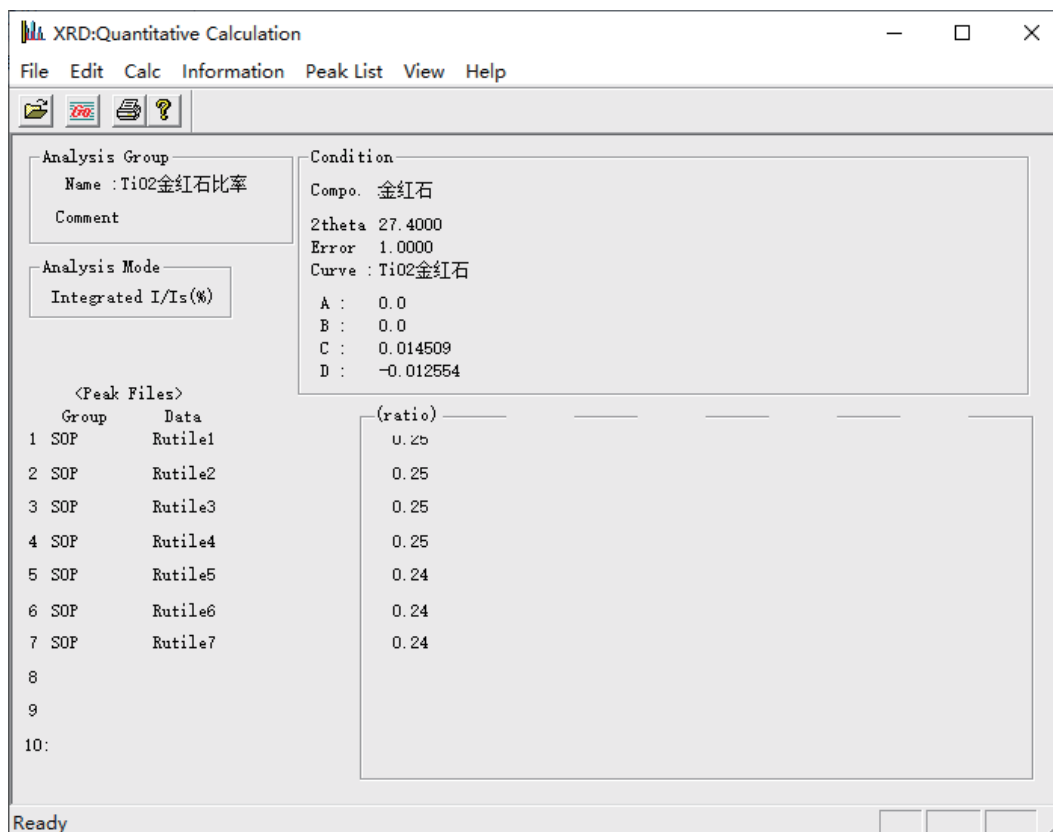


图 33 重复性测试数据定量结果

岛津应用云

