

X 射线全谱图拟合定量相分析铁矿石 X-Ray Quantitative Analysis of Iron Ore Using Rietveld Refinement Method

曾令民, 汪万林, 陆美文

ZENG Ling-min, WANG Wan-lin, LU Mei-wen

(1. 广西大学教育部有色金属及材料制备新技术重点实验室, 广西南宁 530004; 2. 广西大学材料科学研究所, 广西南宁 530004)

(1. Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metal and Materials, Ministry of Education, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Institute of Materials Science, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:应用 X 射线粉末衍射技术和 Rietveld 全谱图拟合法分析铁矿石中所含的物相及其含量。该铁矿石主要由 Fe_2O_3 , FeOOH , SiO_2 , $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 种矿物组成, 它们的含量分别为 86.20%, 9.59%, 3.58%, 0.64%。精修得到铁矿石各物相结构参数与已报道的数据相当接近, 所测试样中铁的百分含量与化学分析法所得结果非常接近。该方法定量相分析铁矿石所获得的结果是可靠的。

关键词: X 射线衍射 Rietveld 全谱图拟合法 定量分析 铁矿石

中图分类号: O657, TD981 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0291-04

Abstract: The weight concentration and the phases for an iron ore has been determined by using XRD technique and the Rietveld refinement method. The results show that the compositions of the iron ore are Fe_2O_3 , FeOOH , SiO_2 , $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ and their contents are 86.20%, 9.59%, 3.58%, 0.64%, respectively. The crystal structure data of each phase obtained from the Rietveld analyses are in consistent with those previously reported in other literatures. The iron weight concentration of sample obtained from this work is close to that attained from chemical analysis. Therefore, X-ray powder diffraction technique combining with the Rietveld refinement method is reliable for measuring the percentage composition of an iron ore.

Key words: X-ray diffraction, Rietveld refinement method, quantitative analysis, iron ore

为了开采和使用天然矿石, 首先必须准确了解矿物的矿物组成、化学成分和物理性能等。由于天然矿物的成矿地质条件较为复杂, 往往同一类矿物, 在不同产地所含的物相是有差异的。如澳大利亚产的铝土矿主要由钙钛矿 TiO_2 , 一水硬铝石 $\text{AlO}(\text{OH})$, 赤铁矿 Fe_2O_3 , 石英 SiO_2 , 三水铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 高岭土 $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 共 6 种物相组成^[1], 而广西平果铝土矿主要由一水铝土 ($\text{AlO}(\text{OH})$), 针铁矿 (FeOOH), 赤铁矿 (Fe_2O_3), 钙钛矿 (TiO_2) 和高岭土 ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) 等 5 种物相组成^[2]。确定矿石化学组成通常采用化学分析法, 此外还可以采用发射光谱、原子吸收光谱、X 射线荧光等方法。化学分析

法获得组成矿石的元素精度高, 但周期长、样品用量大, 因而不适合大量样品的快速分析^[3], 而且它不能获得组成矿石的物相, 即组成矿石的物质存在形式。X 射线粉末衍射法不同于化学分析法。这种分析方法获得的是矿石的物相组成, 其特点是样品用量少、分析快速而且没有破坏性。随着标准粉末衍射数据库 (PDF) 和晶体学结构数据库的不断完善以及衍射技术和计算机技术的不断提高, 一种新发展的 Rietveld 法全谱图拟合定量分析技术正在材料科学领域获得越来越广泛的应用。在我国用 Rietveld 法进行矿物定量分析的研究报道较少^[2,4]。我国钢铁产量目前居世界第一, 自 1981 年开始进口铁矿石, 到 2003 年, 已成为全球排名第一的铁矿石进口国。2008 年, 我国进口铁矿石 4.4366 亿吨, 占全球海运铁矿石的比重约 52%^[5]。快速、准确鉴定进口铁矿

收稿日期: 2010-06-02

作者简介: 曾令民 (1944-), 男, 教授, 主要从事材料物理学科的教学和科研工作。

石所含的物相及其含量无疑有着重要的经济价值。在本文中,我们用 Rietveld 全谱图拟合法对铁矿石进行了定性定量分析。

1 实验部分

1.1 实验方法

铁矿石粉末样品来源于防城港检验检疫局。X 射线衍射图谱采用日本理学 D/max2500V 型 X 射线衍射仪收集。将样品装入标准样品架中并注意减少样品的择优取向。实验条件:采用 CuK α 辐射,带石墨单色器,管压 40kV,管流 150mA,DS=1 $^\circ$,SS=1 $^\circ$,RS=0.15mm,步进扫描,2 θ ,扫描范围 10 $^\circ$ ~110 $^\circ$,步长 0.02 $^\circ$,每步停留时间 2s。

1.2 Rietveld 全谱图拟合定量相分析的原理

对粉末试样进行 X 射线衍射时,每一种物质因其成分不同、晶体结构不同,所以都具有唯一的一组衍射峰和衍射强度,不同物质的某些衍射峰有可能重叠,但不互相干涉。同时每一物相的衍射峰的强度是其含量的函数。当试样含有几种物质时,试样的 X 射线粉末衍射图谱就是这几种物质的衍射图谱的权重叠加。根据 X 射线衍射理论,含有某相试样的衍射图谱在 2 θ 位置时的计算强度由下述公式得到^[6]:

$$Y_i(\text{calc}) = S \sum_H L_H |F_H|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_H)(PO)_{HA} * (\theta) + Y_{bi}, \quad (1)$$

式中 $Y_i(\text{calc})$ 是在 2 θ_i 位置的计算强度, S 是比例因子, H 是代表面指数为 (hkl) 的布拉格衍射, L_H 为面指数 H 衍射的洛伦兹因子、偏正因子和多重性因子三者的乘积, $\phi(2\theta_i - 2\theta_H)$ 是衍射峰形函数, $(PO)_H$ 是择优取向函数, $A * (\theta)$ 是试样吸收系数的倒数, F_H 是 H 面指数布拉格衍射的结构因子(包括温度因子在内), Y_{bi} 是背底强度。

由(1)式可知,各物相在混合物中的体积分数或重量分数与比例因子 S 有关,因而可以通过比例因子 S 与重量分数的关系,求得该物相在混合物中的含量。

表 1 铁矿石样品中各物相晶体结构数据

物相成分	晶系	空间群	点阵常数				数据来源
			a(nm)	b(nm)	c(nm)	$\beta(^{\circ})$	
Fe ₂ O ₃	三方	R $\bar{3}c$	0.5038(2)	0.5038(2)	1.3772(12)		文献[8]
			0.50380(1)	0.50380(1)	1.37585(4)		本文方法
FeOOH	正交	Pbnm	0.45979(2)	0.99510(5)	0.301780(10)		文献[9]
			0.46066(4)	0.46066(4)	0.30212(3)		本文方法
SiO ₂	三方	P3 ₂ 21	0.49128	0.49128	0.54042		文献[10]
			0.49161(1)	0.49161(1)	0.54090(1)		本文方法
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	单斜	C1c1	0.8920(1)	0.5157(2)	1.5684(1)	113.61(3)	文献[11]
			0.8953(2)	0.5159(2)	1.44299(8)	96.67	本文方法

用 Rietveld 法进行定量分析时,首先要了解样品中的物相组成和各物相的晶体结构,输入数据包括空间群、原子坐标、占位因子以及晶胞参数等。每个物相的比例因子及峰形参数根据背景和晶胞参数而变化,混合物中各物相的重量分数(W_α)根据修正计算获得的比例因子计算而得,即

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha(ZMV)_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^n S_\alpha(ZMV)_\alpha}, \quad (2)$$

式中 S_α 、 Z_α 、 M_α 、 V_α 分别代表第 α 相的比例因子、化合式分子单位数、化合式分子质量及晶胞体积。全谱图拟合定量分析的精修结果,通过判别可信度因子 R 的数值来判断。常用的判别因子 R 有如下几种:

图形剩余方差因子:

$$R_p = \frac{\sum |Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})|}{\sum Y_i(\text{obs})}$$

权重图形剩余方差因子:

$$R_{wP} = \left\{ \frac{\sum W_i [Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})]^2}{\sum W_i [Y_i(\text{obs})]^2} \right\}^{1/2}$$

拟合优值:

$$S = \sum W_i [Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})]^2 / (N - P)$$

式中 $Y_i(\text{obs})$ 是在 2 θ_i 位置观察的衍射强度, $Y_i(\text{calc})$ 是在 2 θ_i 位置的计算强度, W_i 为权重因子, N 是实验观察的数目, P 是修正参数的数目。

2 结果与分析

在定量相分析前,先进行定性相分析。图 1 是收集得到的铁矿石的 X 射线衍射图谱,为了方便观察,2 θ 的范围选取 10 $^\circ$ ~60 $^\circ$ 。采用的分析软件为 Jade 5.0^[7],标准粉末衍射数据库为 PDF-2 (2004 版本)。结果表明,该铁矿石主要由 4 种矿物组成:赤铁矿 Fe₂O₃ (PDF 卡片号 89-598)、针铁矿 FeOOH (PDF 卡片号 29-713)、石英 SiO₂ (PDF 卡片号 85-798) 和高岭石 Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ (PDF 卡片号 71-823)。对每个物相进行指标化并用最小二乘法获得每个物相的点阵常数(见表 1)。通过查阅国际无机晶体结构

表 2 铁矿石样品中各物相的晶体结构参数

物相成分	化学式数目	原子坐标					占有率	数据来源
		原子	位置	x	y	z		
Fe ₂ O ₃	6	Fe1	12c	0	0	0.35530(1)	1	文献[8]
				0	0	0.3551(2)	1	本文方法
		O1	18e	0.3059(1)	0	0.25	1	文献[8]
FeOOH	4	Fe1		0.3052(5)	0	0.25	1	本文方法
			4c	0.04893(4)	0.853657(17)	0.25	1	文献[9]
		O1	4c	0.0514(1)	0.8599(6)	0.25	1	本文方法
			0.7057(2)	0.19914(9)	0.25	1	文献[9]	
		O2	4c	0.642(5)	0.205(2)	0.25	1	本文方法
SiO ₂	3	Si1	3a	0.1987(2)	0.05298(9)	0.25	1	文献[9]
				0.221(3)	0.048(2)	0.25	1	本文方法
		O1	6c	0.46987	0	0.6667	1	文献[10]
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2	Al1	4a	0.4141	0.2681	0.7855	1	文献[10]
				0.414(5)	0.265(6)	0.775(6)	1	本文方法
		Al2	4a	0.146(6)	0.327(4)	0.228(2)	1	文献[11]
		Si1	4a	0.489(5)	0.330(3)	0.227(3)	1	文献[11]
		Si2	4a	0.199(4)	0.493(6)	0.047(2)	1	文献[11]
		O1	4a	0.364(6)	-0.001(5)	0.042(2)	1	文献[11]
		O2	4a	0.243(5)	0.778(8)	0.007(3)	1	文献[11]
		O3	4a	0.248(4)	0.268(7)	-0.004(3)	1	文献[11]
		O4	4a	0.013(7)	0.451(4)	0.009(3)	1	文献[11]
		O5	4a	0.272(5)	0.436(5)	0.157(3)	1	文献[11]
		O6	4a	0.428(5)	0.031(7)	0.155(3)	1	文献[11]
O7	4a	0.108(6)	0.007(9)	0.163(3)	1	文献[11]		
O8	4a	0.536(8)	0.649(6)	0.296(4)	1	文献[11]		
O9	4a	0.179(5)	0.645(7)	0.289(3)	1	文献[11]		
			4a	0.368(8)	0.198(7)	0.306(3)	1	文献[11]

数据库 ICSD (2008 年版), 并结合本实验获得这 4 个矿物质的晶体结构数据(见表 2)。

Rietveld 法全谱图拟合采用 DBWS9807a 软件^[12]。对每个物相进行指标化并用最小二乘法获得的每个相的点阵常数和 4 个矿物质的空间群、原子坐标作为初始值, 峰型函数采用 Pseudo-Voigt, 总共精修了比例因子、背底参数、峰型函数、点阵常数、原子位置参数、择优取向和各向同性温度因子等 65 个参数, 精修过程中用 DMPLOT 绘图软件^[13]跟踪精修结果。当 $R_p = 9.32\%$, $R_{wp} = 12.08\%$ 时得到的定量相分析结果见表 3, Rietveld 全谱图拟合的结果见图 2。由表 2 可以看出, 精修得到的各物相结构参数与文献报道的数据相当接近, 图 2 中实验值和计算值拟合残差很小。而根据文献^[14]报道, 当权重图形剩余方差因子 R_{wp} 在 $10\% \sim 20\%$ 之间时拟合结果是可信的。

表 3 铁矿石样品物相定量分析结果

物相成分	百分含量(%)
Fe ₂ O ₃	86.20
FeOOH	9.59
SiO ₂	3.58
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.64

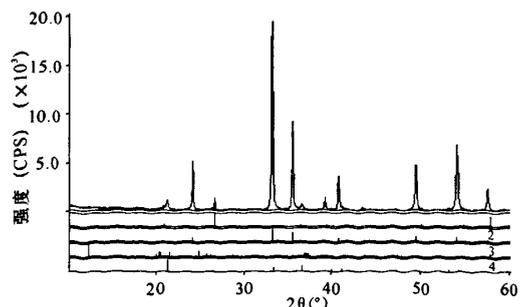


图 1 样品定性相分析结果

1: 85-0798 > Quartz-SiO₂; 2: 79-1741 > Hematite-Fe₂O₃; 3: 71-0823 > Nacrite 2Mz-Al₂Si₂O₅(OH)₄; 4: 29-0713 > Goethite-Fe + 3O(OH).

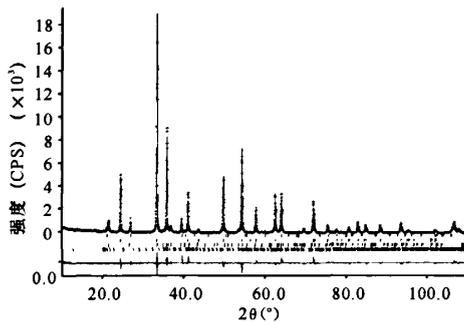


图2 Rietveld全谱图拟合的结果

实验值(圆点)和计算值(连续线)拟合图,图形下方表示两者的残差,图形下方的垂线表示计算出的布拉格反射位置

3 结论

本实验对铁矿石试样的分析获得的 R_{wp} 值为 12.08%, 将所得结果换算成试样中铁的百分含量为 64.13%, 与防城港检验检疫局用化学分析法得到的结果 64.88% 非常接近。所以用 X 射线粉末衍射技术和 Rietveld 全谱图拟合法定量分析获得的结果是可靠的。

致谢:

作者对防城港检验检疫局的刘国文和唐梦奇提供的样品和帮助表示感谢。

参考文献:

- [1] Aylmore M G, Walker G S. The quantification of lateritic bauxite minerals using X-ray powder diffraction by Rietveld method[J]. Powder Diffr, 1998, 13(3): 136-143.
- [2] Yang Xiyang, Zeng Lingmin. Qualitative and quantitative phase analyses of Pingguo bauxite mineral

using X-ray powder diffraction and the Rietveld method [J]. Powder Diffr, 2007, 22(4): 300-302.

- [3] 马洪文. 工业矿物与岩石[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 21-22.
- [4] 李家驹. Rietveld 方法 X 射线粉末衍射分析报告之一[J]. 现代科学仪器, 2007, 1(1): 107-108.
- [5] 孙玲. 铁矿石进口困境[J]. 中国报道, 2009, 12: 78-79.
- [6] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 776-777.
- [7] Materials Data, Inc. Jade 5.0[CP]. Computer Software, Livermore, CA, 1999.
- [8] Blake R L, Hessevick R E, Zoltai T, et al. Refinement of the hematite structure [J]. American Mineralogist, 1966, 51: 123-129.
- [9] Yang Hexiong, Ren Lu, Downs R T, et al. Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data [J]. Powder Diffraction, 2002, 18: 50-55.
- [10] Le Page Y, Donnay G. Refinement of the crystal structure of low-quartz [J]. Acta Crystallographica B, 1976, 32: 2456-2459.
- [11] Toraya H, Iwai S I, Marumo F. The structural investigation of a kaolin mineral by X-ray powder pattern fitting [J]. Mineralogical Journal, 1980, 10: 168-180.
- [12] Young R A, Larson A C, Paiva-Santos C O. User's guide to program DBWS-9807a for rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns with a PC and various other computers [M]. Atlanta, GA: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000.
- [13] Howard S, Preston K D. Profile fitting of powder diffraction patterns [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 20: 217-275.

(责任编辑: 尹 闯)

(上接第 290 页)

选取 3 个钛白粉样品, 按照以上方法进行石墨炉原子吸收测定, 依据实验得到的工作曲线, 测得 Pb 含量分别为 $(3.82 \times 10^{-3})\%$, $(2.37 \times 10^{-3})\%$, $(0.65 \times 10^{-3})\%$ 。采用加标回收方法验证准确度, 回收率达到 97.0%~103.0%; 相对标准偏差 (RSD) 为 2.6%~5.2% ($n=5$)。

3 结束语

采用氢氟酸-硝酸体系溶解样品, 选取磷酸二氢铵作为基体改进剂, 通过石墨炉原子吸收分光光度法测定钛白粉中的微量铅元素, 效果理想, 方法的灵敏度较高, 测量结果令人满意。该方法是可以用于生产和科研中快速测定钛白粉中铅含量的一种较为理想的分析方法。

参考文献:

- [1] 何晓梅, 谢华林, 聂西度, 等. 高分辨等离子体质谱法测定高纯二氧化钛中痕量杂质[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1192-1196.
- [2] 成勇. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定二氧化钛中微量杂质元素[J]. 冶金分析, 2006, 26(2): 57-60.
- [3] 李化全, 庄子栋, 李文波. 催化动力学光度法测定钛白粉中的微量钒[J]. 涂料化工, 2003, 33(7): 26-28.
- [4] 牛新光, 米霞, 李金北. 火焰原子吸收分光光度法测定钛白粉中的钾含量[J]. 化学分析计量, 2006, 15(4): 62-63.
- [5] 肖开提·阿布力孜, 沙尼亚·托乎提, 阿布力孜·伊米提, 等. GF-AAS 法测定处理污水灌溉土壤中铅最佳基体改进剂的选择及其应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1410-1412.

(责任编辑: 韦廷宗)