

文章编号: CN31-1363(1999)-06-1005-06

# 纳米粉末 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的 XRF 分析研究

刘尚华, 陶光仪, 吉 昂

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 本文用粉末压片法制样, XRF 分析纳米粉  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  中主、微量元素, 研究了纳米粉中颗粒度效应对荧光强度的影响. 随着粉碎时间的延长和压力的增大, 元素的荧光强度逐步上升, 最后达到一个坪区. 在相同的压片条件下分析不同温度下煅烧的纳米粉, 其荧光强度却没有明显的差别. 因此认为, 纳米粉的团聚效应是影响元素荧光强度的主要因素.

**关 键 词:** 纳米粉, 荧光强度, 粉末压片, 团聚效应

**中图分类号:** TF 123 **文献标识码:** A

## 1 引言

X 射线荧光光谱法 (XRF) 作为一种比较成熟的分析手段, 在地质、环境、化工等方面应用很广泛. XRF 分析粉末样品主要有熔融和压片两种制样方法, 熔融法较好地消除了颗粒度效应和矿物效应, 粉末压片法的优点则是简单、快速、方便. 但因颗粒度和矿物效应的存在, 只能在特定条件下定量. 自八十年代以来, 纳米材料日益兴起, 已成为材料研究的一大热点. 从理论上说, 纳米级粉末的荧光强度基本不受颗粒度的影响<sup>[1,2]</sup>. 但是, 对于纳米粉的 XRF 分析研究, 目前尚未见有文献报道. 本文对我所用共沉淀法制备的纳米粉  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , 采用粉末压片法分析主、微量元素, 并对纳米粉中影响荧光强度的主要因素进行了讨论.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 仪器及测量条件

所用仪器为 Philips 公司的 PW2400 X 射线荧光光谱仪 (Rh 靶激发), 测定条件见表 1.

### 2.2 试样制备

**熔融法:** 准确称取 6.800g  $\text{LiB}_4\text{O}_7\text{:LiBO}_2(12:22)$  和 0.500g 样品 (浇模前 5min 左右加入约 10mg  $\text{NH}_4\text{I}$  作脱模剂), 小心转入 Pt-Au 坩埚, 经熔融、摇匀、成型、冷却, 制成直径 32mm, 厚约 3mm 的圆片.

**粉末压片法:** 粗称粘结剂约 4g(衬底), 样品 8g, 置于外径 40mm、内径 35mm、高 15mm 的钢环中, 在 Herzog 电动压片机上, 压至 200kN, 保压 30s, 制成总厚 7mm、样品厚约 3mm 的压片. 文献 [3] 认为, 低压聚乙烯是一种较理想的粘结剂, 但我们比较甲基纤维素、低压

收稿日期: 1998-12-02; 收到修改稿日期: 1998-12-30

作者简介: 刘尚华, 男, 1973 年生, 硕士

聚乙烯、微晶纤维素、硼酸后发现,在钢环压片中,前两者在样品的边缘易出现裂纹,后者较好。但硼酸易吸水,且是一种弱酸,在真空状况下可能对晶体有损害,因此我们用微晶纤维素垫底。

表 1 测量条件

Table 1 Measurement parameters

Element	Line	Crystal	Col. <sup>a</sup>	Det. <sup>b</sup>	kV	mA	$2\theta/(\circ)$	Offset <sup>c</sup>	PHD <sup>d</sup>	$\lambda/\text{nm}$
Zr	L $\alpha$	GE111	700	FL	25	100	136.8702	+2.7924	20/80	0.6077
Ce	L $\beta$ 1	LiF200	150	DU	50	50	71.6132	+1.3924	8/80	0.2356
La	L $\alpha$	LiF200	150	FL	50	50	82.9340	+0.8754	8/80	0.2655
Hf	L $\beta$ 2	LiF200	150	SC	50 7 50	38.4316	-0.7972	24/71	0.1327	
Cl	K $\alpha$	GE111	700	FL	25	100	92.8802	-1.0972/ +0.9918	36/71	0.4729

<sup>a</sup> Collimator spacing in  $\mu\text{m}$ ; <sup>b</sup> Detector: FL=gas flow proportional detector; DU=gas flow plus sealed xenon detector; SC=scintillation detector; <sup>c</sup> Offset: the angular difference between peak and background( $2\theta$ ); <sup>d</sup> PHD: pulse height distribution window

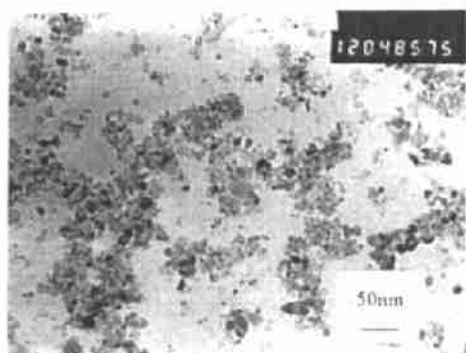


图 1 纳米粉  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  的 TEM 照片  
Fig. 1 TEM micrograph of nanometer powder  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

### 2.3 压力试验

用共沉淀法制得的  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , 在  $500^\circ\text{C}$  煅烧 1h, 经测定比表面约为  $50\text{m}^2/\text{g}$ , 按公式  $D = 6000/(S \times \rho)$  计算出粒径约为 20nm 左右。通过透射电镜 (TEM) 亦可观察粒度的大小、形貌以及分布情况 (见图 1)。

按照上述方法压片, 当压力从 50kN 升至 400kN 时, 粉末样品中各元素的荧光强度不断上升。但是, 若样品放在振动磨中振动粉碎 40s 后压片, 元素荧光强度随压力变化不太显著 (见图 2 和 3)。

可以看出,  $\text{ZrL}\alpha$  荧光强度在粉碎前后差别较大,  $\text{CeL}\beta$ 1 荧光强度在 200kN 前差别较大, 压力 >200kN 后差别较小。我们

认为, 加压过程中, 纳米粉的团聚被破坏, 密度增大<sup>[4]</sup>, 因此荧光强度上升。经过振动后, 团聚程度大大降低, 因此随压力增加荧光强度上升幅度减小, 但对长波谱线仍有一定影响。制样过程中, 压力太大, 制样的成功率降低, 而荧光强度在 200kN 后上升已较平缓, 因此我们选定用 200kN。

### 2.4 粉碎试验

用玛瑙研钵手工研磨后发现,  $\text{ZrL}\alpha$ 、 $\text{ClK}\alpha$  的荧光强度随研磨时间的延长上升幅度较大, 而  $\text{CeL}\beta$ 1、 $\text{LaL}\alpha$  上升幅度较小,  $\text{HfL}\beta$ 2 几乎没有什么变化, 在 30min 后均达到一个坪区 (见图 3)。如果用机械振动磨, 效率较高, 40s 后荧光强度不再发生变化 (图略)。

光透沉降法测定纳米粉在粉碎前后的颗粒度分布见图 5. 其中,  $S_0$ 、 $S_m$ 、 $S_z$  分别表示粉碎前、在玛瑙研钵中研磨 30min 和在机械振动磨中振动 40s 后的粒度分布. 纳米粉在上述情况下的中位粒径 ( $d_{50}$ ) 分别为  $21.2\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $0.31\mu\text{m}$ , 从图中可以看出, 在振动磨中振动 40s 后, 颗粒度均  $<20\mu\text{m}$ , 但是比 20nm 仍然大得多, 这种粒度测定与比表面测定结果的差别反映了纳米粉的团聚.

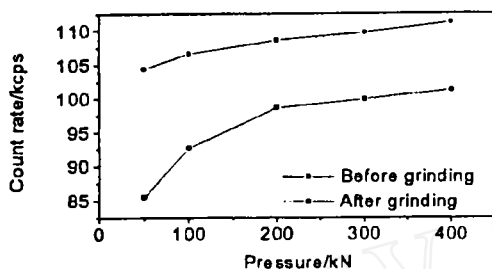


图 2  $\text{ZrL}\alpha$  荧光强度随压力的变化

Fig. 2 Dependence of the XRF intensity on the pressure for  $\text{ZrL}\alpha$

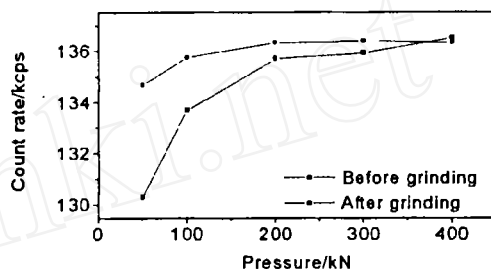


图 3  $\text{CeL}\beta_1$  荧光强度随压力的变化

Fig. 3 Dependence of the XRF intensity on the pressure for  $\text{CeL}\beta_1$

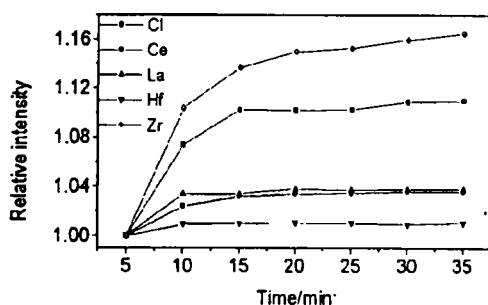


图 4 纳米粉荧光强度随研磨时间的变化

Fig. 4 Ratio of intensities for nanometer powder  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  ground in an agate mortar for between 5 and 35 min

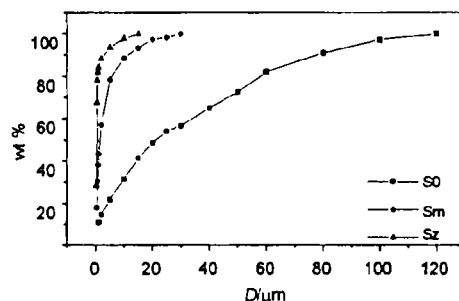


图 5 纳米粉在粉碎前后的粒度分布曲线

Fig. 5 Particle size distribution of nanometer powder before and after grinding

纳米粉在研磨时, 各元素均有不同程度的上升趋势 (波长越长, 上升趋势越大), 这是因为用共沉淀法制得的纳米粉, 由于团聚等原因, 颗粒度仍然存在不均匀性. 粉碎过程是一个破坏团聚的过程. 团聚分为软团聚和硬团聚两种<sup>[5,6]</sup>, 前者可以用机械的办法分开, 而后者是难以通过机械办法分开的, 粉碎、加压过程只能破坏软团聚. 因此, X 荧光强度的变化间接地反映了纳米粉的团聚程度.

由于纳米粉的粒径大小主要取决于煅烧温度, 温度越高, 粒径越大, 我们选取同一试样在  $530\sim 1200^\circ\text{C}$  范围内五个不同温度予以煅烧, 测定比表面, 以相同的取样量在同一压力下压片, 观察粒径大小对荧光强度的影响. 结果见表 2.

表 2 不同粒径的纳米材料的荧光强度 (kcps)

Table 2 X-ray fluorescence intensity of nanometer powder with different particle size(kcps)

Element and line		530°C (20nm)	700°C (50nm)	900°C (100nm)	1100°C (170nm)	1200°C (210nm)
ZrLα	Before grinding	96.646	92.904	93.437	93.114	93.384
	After grinding	106.909	103.664	102.104	103.458	104.298
CeLβ <sub>1</sub>	Before grinding	132.546	132.828	132.540	132.241	132.354
	After grinding	134.602	134.548	135.868	136.291	135.971
LaLα	Before grinding	4.024	4.052	4.072	4.054	4.029
	After grinding	4.093	4.097	4.139	4.156	4.095
HfLβ <sub>2</sub>	Before grinding	1.059	1.078	1.090	1.056	1.077
	After grinding	1.114	1.085	1.087	1.084	1.114
ClKα	Before grinding	13.503	5.089	1.604	0.129	0.021
	After grinding	13.898	5.768	1.751	0.150	0.038

从表 2 可以看出：1. 不同粒径的纳米粉之间，荧光强度没有明显差别，说明荧光强度基本不受纳米粉粒径大小的影响，其中 530°C 下煅烧的纳米粉，ZrLα 线的荧光强度高于其它，这是因为受到氯的增强效应(氯的含量在 530°C 时较高，但随着温度的升高而降低)。2. 不同粒径的纳米粉在粉碎前和粉碎后压片，其荧光强度有一定差别，对长波谱线尤其显著。实际上，颗粒越小，颗粒之间的静电引力、范德华力等弱相互作用越大，即使是纳米粉，团聚后的粒径远远大于纳米级。从图 1(TEM) 也可看出，由于静电引力、范德华力等相互作用，纳米粉团聚程度十分严重。纳米粉中各元素的荧光强度主要取决于团聚后粒径的大小。

2.5 标样的制备

从待测样品中选取几个，用熔融法标定其组分的浓度(制作两个平行片，计算平均值)后作为标样值输入。对所有试样和标样，应采取严格相同的制样方法(包括振动时间、压力、保压时间、取样量等)，以确保标样和试样在粒度等方面的一致性。

2.6 准确度比较

由于 Cl 在熔融过程中因挥发而有损失，所以我们以 Cl 作为平衡组份，用理论系数法进行基体效应的数学校正。测定结果见表 3。

2.7 精密度试验

同一样品制备 10 个样片，测得组份 ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub> 含量的相对标准偏差分别为 0.31%、0.14%、0.46%、0.46%。用一个样片重复测量 10 次，得到仪器测量精度(RSD)分别为 0.10%、0.08%、0.40%、0.39%。由此可以计算出制样精度分别为 0.29%、0.11%、0.23%、0.24%。

表 3 测量结果  
Table 3 Analytical results (wt%)

	$\text{ZrO}_2$		$\text{CeO}_2$		$\text{La}_2\text{O}_3$		$\text{HfO}_2$	
	Fused disk	Pressed powder	Fused disk	Pressed powder	Fused disk	Pressed powder	Fused disk	Pressed powder
I	70.86	70.98	24.97	25.01	1.99	2.00	1.34	1.32
II	58.43	58.10	37.23	37.40	1.99	2.02	0.90	0.89
III	44.98	45.08	50.41	50.19	1.96	1.99	0.79	0.79
IV *	24.49	24.45	71.98	72.27	2.39	2.41	0.42	0.44
V	21.93	22.05	74.52	74.25	1.97	1.96	0.24	0.24

\* The calcination temperature was  $1100^\circ\text{C}$ , others were calcinated at  $900^\circ\text{C}$

### 3 结论

1. 用 XRF 分析  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  体系, 克服了常规化学法一般只可分析 Zr、Hf 含量和稀土总量的缺点, 可以快速、准确测出各元素的百分含量. 此外, 用 XRF 测量元素荧光强度的变化也为表征纳米粉的团聚提供了一种新手段.

2. 用粉末压片制样 XRF 分析纳米粉时, 同样要进行粉碎以破坏团聚, 并选定一个恒定压力, 以减小团聚效应对测量结果的影响.

3. 在分析颗粒度效应的影响时, 对于纳米粉, 可以忽略很多因素 (如形状比较规则, 颗粒分布范围较窄等), 这样便于分析其他最主要的因素. 进一步的研究尚在进行之中.

**致谢** 上海硅酸盐所李包顺研究员、施剑林研究员、吴南春老师提供了样品, 在此表示感谢!

### 参考文献:

- [1] Tertian R, Claisse F. *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden & Son Ltd, London, 1982.
- [2] Claisse F, Samson C. *Adv. X-Ray Anal.* 1962, 5: 335-354.
- [3] Ma G Z, Li G H. *X-Ray Spectrom.* 1989, 18: 199-205.
- [4] Shi J L, Lin Z X, Qian W J, *Journal of the European Ceramic Society*. 1994, 13: 265-273.
- [5] 李懋强. 粉体技术. 1998, 4 (1): 19-24.
- [6] 田明原, 施尔畏, 仲维卓等 (TIAN Ming-Yuan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, 13 (2): 129-137.

## Study on X-Ray Fluorescence Analysis of Nanometer Powder $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

LIU Shang-Hua, TAO Guang-Yi, JI Ang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Major and minor elements of nanometer powder  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  were determined by X-ray fluorescence analysis using powder pellets preparation. The X-ray fluorescence intensities of analytes in nanometer powder increased with the increasing of grinding time or pressure. X-ray fluorescence intensities of nanometer powder calcinated at different temperatures were also analyzed, and no distinct difference between these intensities was found. It is concluded that XRF intensity of nanometer powder depends on the agglomeration effects.

**Key words** X-ray fluorescence analysis, nanometer powder, agglomeration effects