

X-射线法测定合成 L-沸石的结晶度*

陈宜佖 郭士岭 程爱珠 张循良 张润吉

(郑州工学院)

(河南地矿厅测试中心)

摘 要: 本文介绍利用 X-射线粉末衍射法所建立的一套快速、简便、准确测定 L-沸石结晶度的方法。

将无定型强度卡法与八强峰法结合起来,从而用较简便的相对结晶度的方法,而达到测定结晶度的目的。

关键词: X-射线衍射; L-沸石; 结晶度; 无定型强度卡法; 八强峰法。

中图分类号: 0766:0643

分子筛的结晶度是衡量分子筛质量的一项重要指标,因此分子筛结晶度的研究一直是分子筛生产和研究人员十分关注的问题。目前,测定合成分子筛结晶度的方法,主要有环己烷吸附法,低温液氮吸附法,红外光谱法及 X-射线衍射法等,而 L-沸石的结晶度的测试还未见报道。由于 L-沸石对环己烷吸附量太小,环己烷吸附法的测定结果误差太大;低温液氮吸附法需要高真空和液氮,红外光谱法无标样,所测值为相对结晶度。故本文采用 X-射线衍射法测定。其测定方法主要有: X-射线八强峰法和无定型衍射强度卡法。

X-衍射八强峰法是选用衍射图谱中最强的八个峰,测峰面积,从所选定的标样定量工作曲线上,求出相对结晶度。该法简便,快速,但是局限于相对标样的选择。

无定型衍射强度卡法是按选定的无定型样品衍射图绘制强度不同,但是峰型一致的曲线制成强度卡。利用强度卡分离样品衍射图中无定型相和结晶相衍射峰,并测量无定型相和结晶相面积,根据粉末衍射相定量公式,计算沸石的结晶度。该法结果较准确,但方法较繁。

本文所建立的方法是将上述二法结合起来,任选一种结晶度较好的样品利用无定型强度卡法求出其结晶度。然后用该样品作为标样,利用八强峰作工作曲线,将无定型强度卡法得到的结晶度数值代入所配制的一系列组成不同的样品结晶度。这样得到的工作曲线就避免了由于标样选取不合适而出现结晶度大于 100%的不合理结论。在得到合适的工作曲线的基础上,其它待测的样品可用八强峰法直接测定。我们测定了日本制备的 L-沸石结晶度,并用无定型法进行对比。二者结果基本相吻合。即使用测定相对结晶度的简便方法,而测得结晶度。

1 方法原理

1.1 强度卡法定量公式推导

* 石化部科学基金项目

** 收稿日期: 1992-03-27

根据 Klug^[1] 提出的多晶 X-射线定量公式有:

$$I_a = K_a X_a / \rho_a \cdot \mu_m^* \quad (1)$$

$$\sum I_c = (\sum K_c) \cdot X_c / \rho_c \cdot \mu_m^* \quad (2)$$

式中: I_a ——无定型衍射强度;

$\sum I_c$ ——结晶相几个衍射峰强度的和;

K_a , $\sum K_c$ ——与实验条件、样品性质等有关的常数;

ρ_a , ρ_c ——无定型相及结晶相的密度;

μ_m^* ——样品的总质量吸收系数;

X_a ——样品中无定型相所占百分数;

X_c ——结晶相所占百分数, 即结晶度.

式(1)除以式(2)得

$$\frac{I_a}{\sum I_c} = \frac{K_a}{\rho_a \mu_m^*} \cdot \frac{\rho_c \mu_m^*}{\sum K_c} \cdot \frac{X_a}{X_c} = K \frac{X_a}{X_c} \quad (3)$$

$$(\text{式中 } \rho_c \approx \rho_a, K = \frac{K_a}{\sum K_c})$$

$$\text{因 } L\text{-沸石由两相组成, 所以 } X_a + X_c = 1 \quad (4)$$

$$(4)\text{式代入}(3)\text{式整理得: } \frac{1}{X_c} - \frac{1}{K} \frac{I_a}{\sum I_c} = 1 \quad (5)$$

利用无定型强度卡将 I_a 和 $\sum I_c$ 分离, 得到 I_a 和 $\sum I_c$, 用线性回归法计算 X_c , K .

无定型的结构是短程有序的, 所以它的衍射强度不可能象小晶体那样分立的分布在倒易空间的每一个节点周围, 而是连续分布在整個倒易空间. 相应的衍射图为整个衍射区域都有无定型衍射强度的贡献. 因此对无定型衍射强度 I_a 的计算取整个衍射区间.

结晶相衍射峰强度 $\sum I_c$ 选用峰形好, 没有重迭, 且相距 $2^\circ (2\theta)$ 以上, 我们仅选择 $d_{4.604}$, $d_{3.485}$, $d_{3.070}$ 三个峰为测试峰. 选取不同的结晶峰为测试峰时, 求出的 K 值虽不同, 但对同一样品而言其结晶度是一样的.²

1.2 八强峰法工作曲线的绘制及测定合成 L-沸石的结晶度

用 X-射线衍射八强峰法测定结晶度, 主要是利用 L-沸石含量与 X-射线衍射图上 L-沸石的特征强度之间的比例关系, 作定量工作曲线进行测试. 作工作曲线需要有纯样品, 但是没有结晶度为 100% 的 L-沸石样品, 若标样选取不合适, 很可能出现待测样大于 100% 的结晶度不合理的结果. 故本工作曲线选用由无定型强度卡法已知道其结晶度的样品, 扣除无定型部分, 作为标样, 然后根据 X-射线衍射图谱的 d 值为 6.04, 4.60, 3.93, 3.66, 3.49, 3.18, 3.07; 2.91. 等八个强度线峰强度的加和值进行对比. 在此克服了八强峰法标样不易选择的弊端.

2 实验部份

2.1 测试条件

日本理学 Dmax-3X 射线衍射仪,

狭缝: 1:1:0.15; 靶: $\text{CuK}\alpha$,

管压: 40Kv; 管流: 100mA.

2.2 样品的配制及预处理:

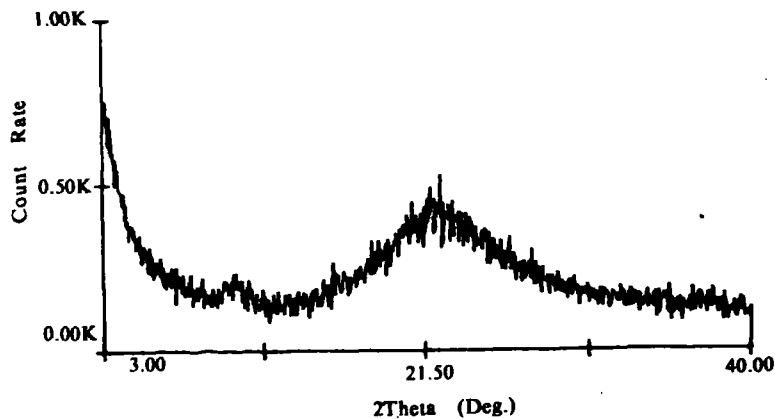


图1 无定型样品 X 衍射图

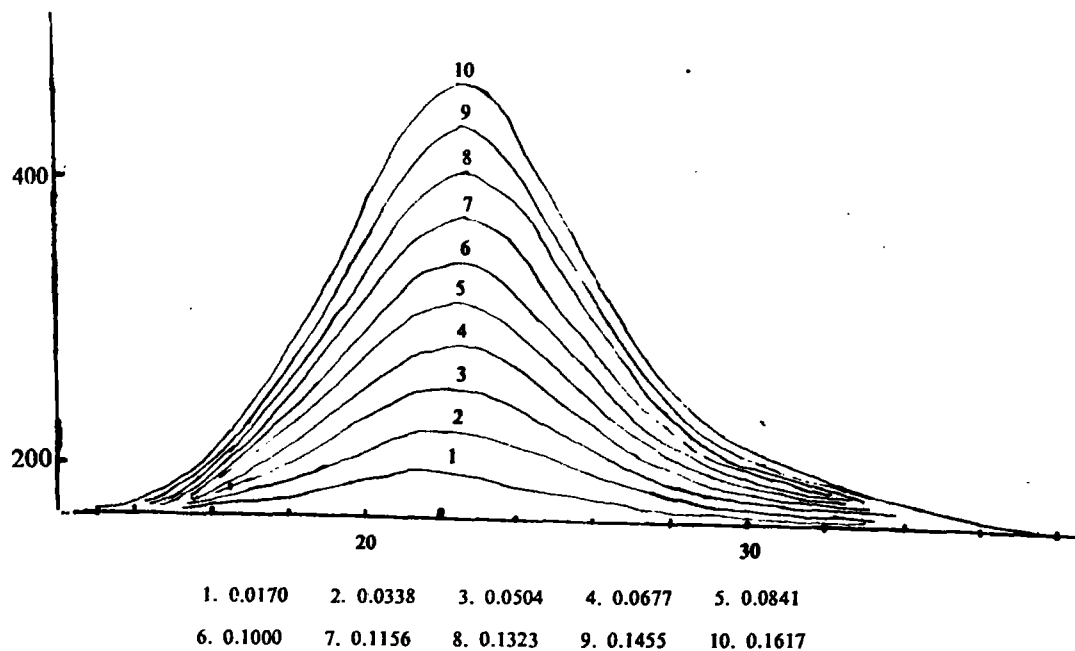


图2 无定型强度卡

选定结晶较好的 L-沸石(本实验室合成^①)与其组成一致的无定型硅酸铝配制样品,

L-沸石含量分别为 40%, 55%, 70%, 85%, 100% 样品编号为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], 样品烘干后, 在饱和 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液恒湿器中饱和 48 小时, 然后压片作 X 射线光谱图。

②无定型硅酸铝, 处理方法同上。

③日本合成 L 沸石, 处理方法同上。

2.3 无定型强度卡的制作及使用

用上述仪器收集纯无定型样品的 X-衍射图, 收图范围 $2\theta: 3^\circ \sim 40^\circ$ 。如图(1), 扣除背景, 无定型衍射图在低角度区和高角度区按其峰形与一基线相交使衍射强度成封闭曲线, 衍射强度用封闭曲线内的面积(用重量表示), 以一定的间隔划出无定型衍射的强度值, 并将各间隔处的强度值等分十等分, 联结对应的点形成强度分布曲线族。将各强度分布曲线所对应的衍射强度(用峰面积的重量表示)标注在相应的曲线上, 形成强度不一样的, 峰形一致的无定型强度卡。见图(2)。用此强度卡来确定样品衍射中的无定型衍射强度。

表 1 L 型无定型强度卡数据

h 20°	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}
17°	0.208	0.416	0.624	0.832	1.04	1.248	1.420	1.664	1.772	2.08
18°	0.304	0.608	0.912	1.216	1.52	1.824	2.128	2.432	2.636	3.04
19°	0.423	0.846	1.269	1.692	2.12	2.538	2.966	3.384	3.807	4.23
20°	0.520	1.04	1.560	2.08	2.60	3.12	3.64	4.16	4.680	5.20
22.7°	0.569	1.138	1.707	2.276	2.85	3.414	3.988	4.552	5.121	5.69
24°	0.519	1.038	1.557	2.076	2.60	3.114	3.638	4.152	4.671	5.19
25.5°	0.390	0.780	1.170	1.560	1.95	2.340	2.730	3.120	3.510	3.90
27°	0.244	0.488	0.732	0.976	1.22	1.464	1.708	1.952	2.196	2.44
28.5°	0.157	0.314	0.470	0.628	0.79	0.942	1.104	1.256	1.413	1.57

X-衍射仪收集 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#] 样品的 XRD 图, 见图 3, 4, 5, 6, 7, 由图可见随着无定型含量的逐渐减少, 其衍射峰谷下的无定型面积逐渐减少。用强度卡分离结晶相衍射峰与无定型衍射峰。首先将样品的 XRD 图基线与强度卡基线对齐, 2θ 角对正背底迭在一起, 然后在强度卡上找出一条样品衍射图, 大多数峰谷都在其上的曲

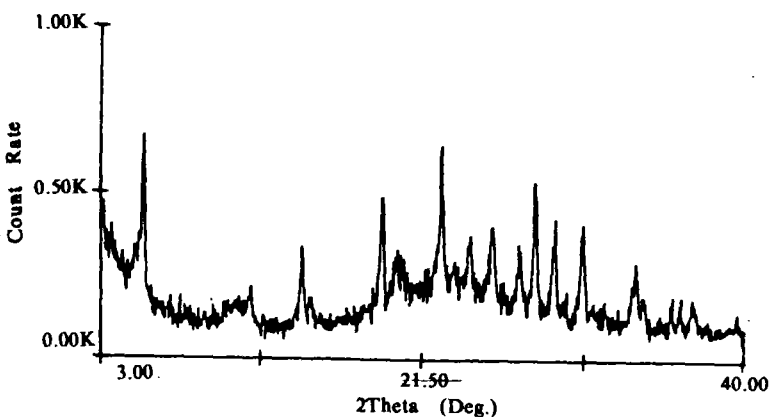


图 3 1[#]样品 XRD 图

线, 则此曲线上的标值即为该样品的无定型相衍射强度 I_a , 曲线上的衍射峰即为该样品结晶相的衍射峰. 选 $d_{4.604}$, $d_{3.485}$, $d_{3.070}$. 三个峰用重量法计算峰面积, 并加和作为结晶相的衍射强度 ΣI_c . 1[#]—5[#]样品的 I_a 及 ΣI_c 值见表 2.

将 $N=0.4, 0.55, 0.70, 0.85$, 1.00 的数值代入公式(5)得到下列方程组:

表 2 样品的衍射强度值

样品	I_a	ΣI_c
1 [#]	0.08649	0.0189
2 [#]	0.07426	0.0282
3 [#]	0.0504	0.0385
4 [#]	0.04376	0.0465
5 [#]	0.02876	0.0532

$$\begin{cases} \frac{1}{0.4} \frac{1}{X_c} - \left(\frac{I_a}{\Sigma I_c} \right)_{1\#} \frac{1}{k} = 1 \\ \frac{1}{0.55} \frac{1}{X_c} - \left(\frac{I_a}{\Sigma I_c} \right)_{2\#} \frac{1}{k} = 1 \\ \frac{1}{0.70} \frac{1}{X_c} - \left(\frac{I_a}{\Sigma I_c} \right)_{3\#} \frac{1}{k} = 1 \\ \frac{1}{0.85} \frac{1}{X_c} - \left(\frac{I_a}{\Sigma I_c} \right)_{4\#} \frac{1}{k} = 1 \\ \frac{1}{1} \frac{1}{X_c} - \left(\frac{I_a}{\Sigma I_c} \right)_{5\#} \frac{1}{k} = 1 \end{cases}$$

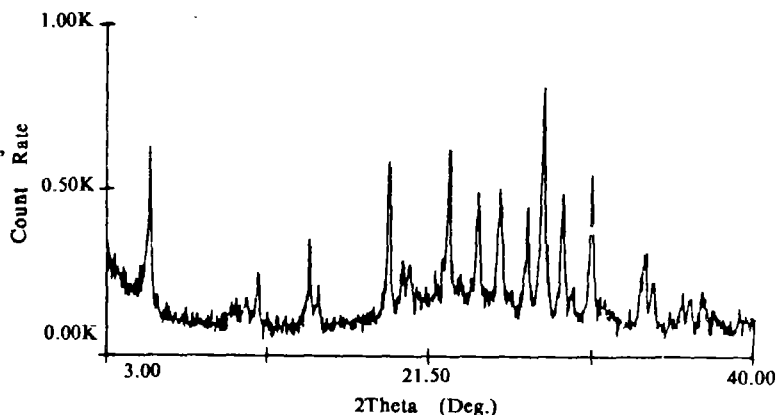


图 4 2[#]样品的 XRD 图

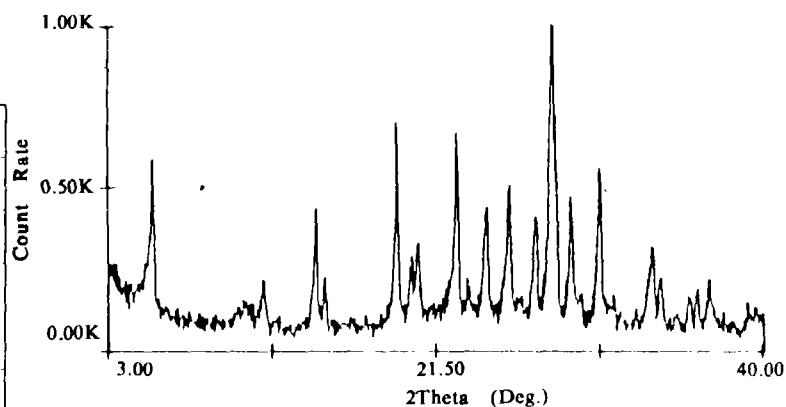


图 5 3[#]样品的 XRD 图

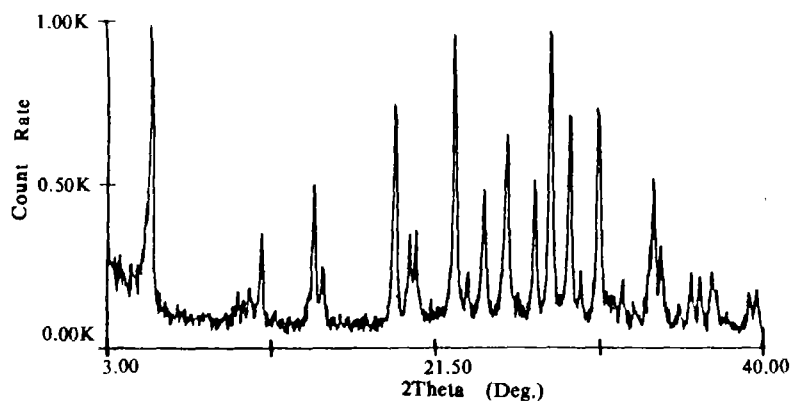


图 6 4[#]样品的 XRD 图

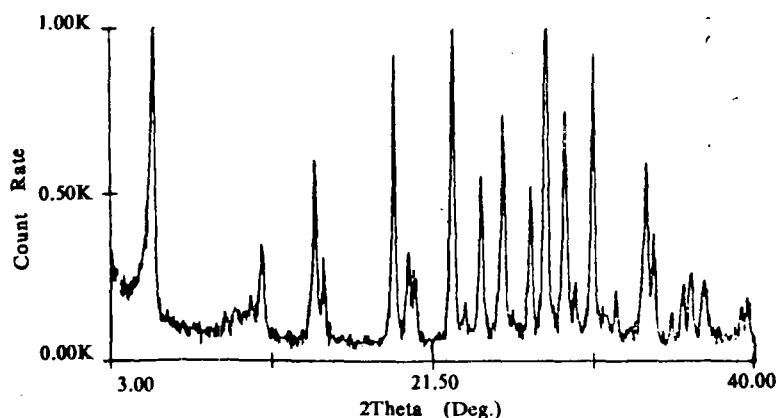


图7 5#样品的 XRD 图

用最小二乘法求出 X_c 及 K 的最适解:

$$\begin{pmatrix} 13.98 & -19.89 \\ -19.89 & 31.03 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{c} \\ \frac{1}{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7.92 \\ -10.10 \end{pmatrix}$$

解得 $X_c = 85.12\%$, $K = 2.345$

2.4 工作曲线的绘制:

从 1#, 2#, 3#, 4#, 5# 样品的 XRD 图选出最强的八个峰: $d_{6.04}$, $d_{4.60}$, $d_{3.93}$, $d_{3.66}$, $d_{3.49}$, $d_{3.18}$, $d_{3.07}$, $d_{2.9}$. 利用积分仪分别积出八强峰面积值见表 2. 各样品的结晶度分别为 $0.4X_c$, $0.55X_c$, $0.70X_c$, $0.85X_c$, X_c , 绘制工作曲线见图(8).

表2 工作曲线数据表

样品	结晶度(%)	无定型(%)	八作峰面积
1#	85.12	14.88	17567
2#	72.35	27.65	14638
3#	59.5	40.5	12135
4#	46.75	53.25	9358
5#	34.00	66.00	6302

2.5 待测样品的测定:

利用上述方法得到的工作曲线, 只需利用 X 衍射得到待测样品的八强峰面积之和即可得到该样品的结晶度

峰面积

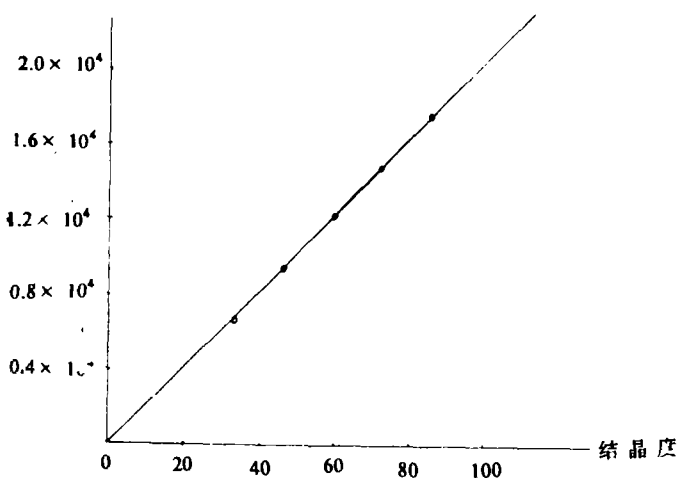


图8 L-沸石工作曲线

日本 L 沸石 XRD 图见图 9, 可见其结晶度高于标准样品 5#, 八强峰总面积为 17970, 由工作曲线得其结晶度为 89.2%. 与无定型卡法进行对比利用无定型强度卡分离 I_a 与 ΣI_c , $I_a = 0.017$ 称重法测 $\Sigma I_c = 0.05632$, 代入公式(1)计算得其结晶度为 88.6%.

可见, 用本文所建立的方法得到的结果与无定型卡法得到的结果基本吻合.

2.6 结果讨论:

本文所建立的 L 沸石结晶度测定方法,是将无定型卡法和八强峰法结合起来,所得的工作曲线优越于单独用八强峰法得到的相对结晶度工作曲线。

(1)因为已由无定型强度卡求出其标样的结晶度,在绘制工作曲线时将无定型部分已扣除,故所得的结果可视为结晶度。

(2)克服了相对标准样品不易选择的弊端.单纯用八强峰法

若标样选不合适,就很可能出现结晶度大于 100%的不妥结果.如本文所测定的日本 L 沸石结晶度大于标样的结晶度就会出现这种现象.而本文所建立的方法就避免于此,得到结晶度为 89.2%的合理结果.该法对标样的选择不苛刻,只是任选一种结晶度较好的沸石即可。

该方法简便,快速,又优越于无定型强度卡法,只需用积分仪测得八强峰的峰面积,就可以得到该样品的结晶度。

本方法是取无定型法,八强峰法二者之长,使得用较简便的测相对结晶度的方法,而达到测定绝对结晶度的效果.如该法测得的日本 L 沸石的结晶度与无定型卡法的结果基本一致.既可用于沸石研制或生产中的常规分析,又可用于合成沸石的结晶度的测定.为沸石结晶度的测试提供了一个快速,准确,简便的方法。

参考文献

- [1] Klug, H.P; Alexander, L.E, "X-Ray Diffraction procedure", P532, 1974.
- [2] 王淑菊, 赵同复.石油炼制, 4, 1982.
- [3] 程爱珠等, 郑州工学院学报, 1, 1992.
- [4] 徐如人等"沸石分子筛的结构与合成"吉林大学出版社.

Determination of Crystallinity of Synthetic L-type Zeolite by X-ray diffraction

Chen Yiliang Guo Shiling Cheng Aizhu Zhang Xunliang

(ZhengZhou Institute of Technology)

Zhang run ji

(Laboratory Center of Geologic Resouress Bureau of Henan)

Abstract: A quick Simple method for accurate determination of crystallinity of L-type zeolite is described . Amorphous intensity card method combined with eight chacteristic peaks method. So we can use a simple method for determing the relative crystsllinity to gain the result for determing the absolute crystallinity.

Keywords: Crystllinity X-ray diffraction, L-type zeolite, Amorphous intensity card method, eight characteristic peaks method .

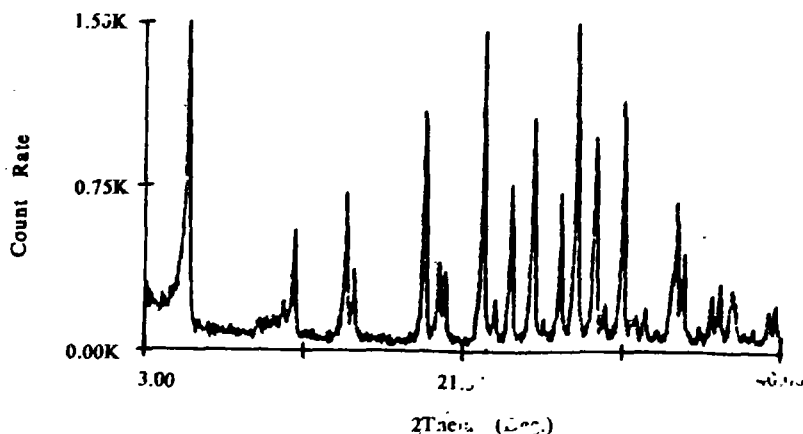


图9 日本 L 沸石 XRD 图