

文章编号:1009 - 0258(2001)05 - 0039 - 04

# 矿山呼吸性粉尘中游离二氧化硅的 X 射线衍射仪测定法

梁东,赵云杰

(山东省地质科学实验研究院,山东 济南 250013)

**摘要:** 本文介绍了应用 X 射线衍射仪测定矿山呼吸性粉尘中游离二氧化硅含量的基本原理、实验条件以及操作过程、方法步骤等。该方法具有简便、准确、样品无损等特点。

**关键词:** 呼吸性粉尘; 二氧化硅; X 射线衍射仪; 矿山

**中图分类号:** R135.2; P575.5      **文献标识码:** A

矽肺病是我国目前尘肺病中最常见且危害最严重的一种,在矿山职业病中占主导地位。许多研究报告已证实,影响矽肺发病的因素主要是粉尘浓度及其游离二氧化硅的含量,尤其是呼吸性粉尘中的游离二氧化硅,更是致病的主要因素<sup>[1]</sup>。目前,我国卫生部门尚未制定出呼吸性粉尘的卫生标准,劳动部门正在推广呼吸性粉尘监测技术。为配合该项工作的开展,尝试利用 X 射线衍射仪测定矿山呼吸性粉尘中的游离二氧化硅,并取得了较好的实验效果。

## 1 测试依据及样品特点

### 1.1 测试依据

(1) X 射线衍射分析是以物质的晶体结构为基础的。在千变万化的物质世界中,没有任何两种物质的晶体结构是完全相同的。当它们受到 X 射线照射时每一种结晶物质都分别产生其本身的特征衍射图谱,并且不受其他物相同在的干扰。因此,它是最有效的物相定性、定量的方法。尤其是对最常见的游离二氧化硅(石英)的分析,灵敏度更高,结果更可靠。

(2) X 射线衍射物相定量方法多样、成熟,可选择不同的定量方法,如直接分析法、主体清洗法等。与测定粉尘中游离二氧化硅的其他常规方法(如焦磷酸化学法、红外吸收光谱法)相比,X 射线衍射法更适合测定呼吸性粉尘中的游离二氧化硅的含量。

(3) 在 X 射线衍射仪上,混合物相定量分析的依据在于,一种物相所产生的衍射线之

收稿日期:2001 - 03 - 08 ; 修订日期:2001 - 08 - 09 ; 编辑: 孟舞平

作者简介:梁东(1966 - ),男,山东肥城人,工程师,主要从事岩石矿物测试工作。

山东省地质科学实验研究院,1997 年,矿山呼吸性粉尘游离 SiO<sub>2</sub> 含量测定方法研究。

强度,是与其在混合物样品中的含量相关的,这种相关的关系可以用一定的函数表示,亦可以用工作曲线的方式直观地表示出来,在实际工作中常常用标准工作曲线,比较直观,方便。在被测物相质量吸收系数与混合物质量吸收系数相同的情况下,该工作曲线为一直线;当被测物相的质量吸收系数大于混合物质量吸收系数时,直线下端会向上弯曲。对于混合物中被测物相含量低的样品,测量精度会更高,反之,情况相反。这样,更适合于测量样品量少,绝对含量较少的呼吸性粉尘样品。

## 1.2 样品特点

(1) 矿山呼吸性粉尘样品是由矿山工人在作业现场用个体呼吸性粉尘采样器直接采集的,样品量很少,一般一件样品只有零点几毫克至几毫克,样品粒度极细,粒径一般小于 $7\mu\text{m}$ ,因而可以近似地看作粉尘颗粒,既微细又互不叠加,它基本上不存在对X射线的质量吸收问题,可以不必对衍射强度进行修正。

(2) 呼吸性粉尘样品收集在过氯乙烯滤膜上,更适合用X射线衍射直接分析法,样品无损,可以用作其他分析或作副样使用。

(3) 游离二氧化硅在自然界的不同存在形态,构成了石英族矿物,共有10种,其中 $\alpha$ -石英可以出现在几乎所有的矿山围岩和矿体中,其他种属则极少见,且大多与矿山无关。因此,对绝大多数矿山来说, $\alpha$ -石英是其粉尘中游离二氧化硅的最主要或唯一存在形态<sup>[1]</sup>。

## 2 工作条件及方法步骤

### 2.1 实验器材

- (1) X射线衍射仪(PW1710型,最大功率2kw);
- (2) 个体呼吸性粉尘采样器(宝葫芦牌FGC-93X型);
- (3) 电子分析天平(10万分之一);
- (4) 天然石英标样,纯度大于99.9%,粒度小于 $10\mu\text{m}$ 。

### 2.2 仪器工作条件的选择

根据呼吸性粉尘样品以及X射线衍射仪的特点,为了提高分析结果的精度,获取较大的衍射强度,必须选择大功率的X光管,使用高管压、大管流,提高入射线强度;选择分析物质中最强的特征衍射峰—— $\alpha$ -石英(101)衍射峰,相对应的衍射角为 $13.34^\circ$ ;提高样品的衍射能力;选择较大的发散狭缝、较宽的接收狭缝,增大样品的受照面积并使衍射光束能全部进入探测器,提高仪器的读数;选择较慢的扫描速度并配以较大的时间常数,提高仪器的精度。

根据上述原则及本实验室的具体条件,选择的仪器工作条件如下:

- (1) 射线:CuK $\alpha$ ,滤波镍片;
- (2) 扫描方式:连续扫描或步进扫描;
- (3) 速度:2 $\theta$  0.01 $^\circ$ /s;记录速度:20 mm/1 $^\circ$ (2),时间常数:5秒;
- (4) 狭缝组合:发散狭缝:2 $^\circ$ ;接收狭缝:0.3 mm;防散射狭缝:1 $^\circ$ 。

## 2.3 标准曲线的绘制

### 2.3.1 标准样品的制备

用符合标样要求的石英,纯度大于 99.9%,粒度小于 10  $\mu\text{m}$ ,模拟矿山作业现场采样方式,通过控制采样时间,制备一系列载有不同质量的纯石英粉尘的滤膜样品,称其质量,减空白,得净质量。

### 2.3.2 标准样品的测量

以选定的实验条件,调整仪器,待仪器稳定半小时后,将标准样品放入衍射仪样品室内,固定位置中心线对齐,保证样品获取最大的照射面积。每一样品重复测量五次,取平均值,为该样品的衍射峰强度,测量结果见表 1。

表 1 标准样品测量结果

Table 1 Determination result of standard samples

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
质量 (mg)	0.10	0.30	0.35	0.52	0.94	2.00	2.29	6.01
强度	76	202	234	342	606	1274	1457	3790

### 2.3.3 标准曲线的绘制

以标准样品游离二氧化硅(石英)含量为横坐标(mg),以样品衍射强度为纵坐标(仪器脉冲读数),经拟合做标准工作曲线(图 1)。

应用标准数据进行数据回归,可以得回归方程,经整理得样品游离二氧化硅含量计算公式: $X = (I - 13.3) / 630.7$ , $X$ 为游离二氧化硅质量(mg); $I$ 为衍射峰强度(仪器读数)。

在标准曲线上查得或用回归方程计算样品中游离二氧化硅(石英)的绝对质量(mg),再计算样品中游离二氧化硅的相对含量:

$$Q(\%) = X / X_0 \times 100$$

式中: $Q$ 为粉尘样品中游离二氧化硅的百分含量;

$X$ 为粉尘样品中游离二氧化硅的绝对质量(mg);

$X_0$ 为粉尘的总质量。

## 2.4 测定方法的技术指标

### 2.4.1 空白试验

检查该方法技术指标能满足实际工作的要求,按照样品的测量步骤对空白样品进行了多次测量,经计算检出限为 0.038 mg,空白测量结果见表 2。

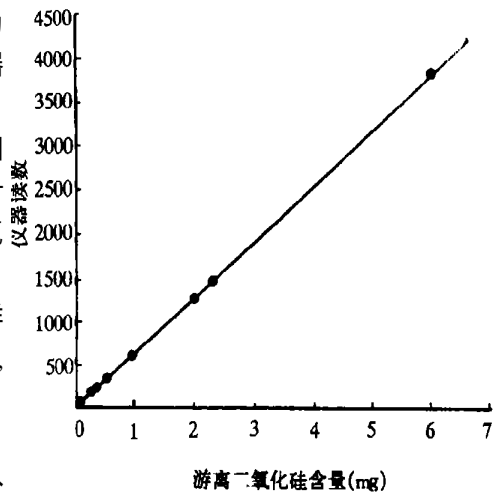


图 1 游离  $\text{SiO}_2$  测试标准曲线

Fig. 1 Standard curve of free silica determination

表2 空白滤膜测量结果

Table 2 Determination result of blank filter film

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
强度	12.4	1.4	0.2	-3.4	6.4	14	0.3	9.4	1.1	10.9	13.2	7.0	1.9	-4.9	-0.4	8.9	1.2	8.6	5.6	16.6

#### 2.4.2 精密度试验

选择游离二氧化硅含量不同的样品, A - 18 和 B - 5 进行精密度试验, 测量结果见下表 3, 由试验可知该方法精密度较高。

表3 精密度测量结果(mg)

Table 3 Determination result of precision (mg)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A - 18	0.23	0.2	0.22	0.21	0.23	0.22	0.2	0.19	0.23	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.23	0.2	0.21	0.23	0.21
B - 5	3.36	3.4	3.36	3.36	3.35	3.34	3.38	3.36	3.39	3.37	3.36	3.35	3.37	3.37	3.36	3.38	3.37	3.36	3.37	3.36

注:A - 18 的平均值为 0.22 mg, 标准偏差为 0.0126; B - 5 的平均值为 3.37 mg, 标准偏差为 0.0128。

### 3 结语

由以上实验可知, 该方法具有简便、快速的特点, 无需其他处理即可直接分析, 测试一个样品只需 20 ~ 30 分钟; 样品无损, 还可以作为副样或作其他分析; 方法的检出限、精密度等指标均达到技术要求, 完全可以满足矿山呼吸性粉尘中游离二氧化硅的测定工作。另外, 应引起注意的是游离二氧化硅在自然界的存在形态虽然以 - 石英最为常见, 但在个别样品中仍可能存在其他形态如 - 方石英、磷石英、柯石英等, 所以在测试中还可能碰到这样或那样的问题, 这些还都待在今后工作中进一步探索、完善。

### 参考文献:

[1] 宋马俊, 等. 呼吸性粉尘危害及监测技术[M]. 北京: 地震出版社, 1994.

## X - ray Diffraction Method to Determine Free Silica Content in Mine Respirable Dust

LIANG Dong

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong, Jinan 250013, China)

**Abstract:** Basic principle, experiment condition, operating process, method and steps of X - ray diffraction method to determine free silica content of respirable dust in mines are introduced in this paper. This method has many advantages as simple, accurate and undamage to samples.

**Key word:** Respirable dust; silica; X - ray diffraction; mine