

文章编号:1672-058X(2011)05-0524-03

X 射线衍射法检测磷化铝磷化锌

马 健, 王力春, 郭东东, 罗敬锋, 张 忠

(重庆市公安局 物证鉴定中心, 重庆 400021)

摘 要:用 X 射线衍射仪检测磷化铝和磷化锌, 并对磷化铝和磷化锌粉末进行分析, 发现较之传统检测方法, 其结果更可靠, 操作更简便, 且能得到样品的某些晶体参数, 是仅有的几个无损分析技术之一。

关键词:X 射线衍射; 晶体; 磷化铝; 磷化锌

中图分类号:0657.34

文献标志码:A

磷化铝(AlP)、磷化锌(Zn_3P_2)等金属磷化物, 是我国 20 世纪 60 年代初期开始应用的仓库杀虫剂, 由于价廉、杀虫效果好, 已成为我国主要的熏蒸杀虫剂。磷化物在酸、碱、水或光的作用下, 均能产生有毒的气体——磷化氢(PH_3), 磷化氢是一种无色气体, 相对分子质量小, 沸点低, 易挥发, 扩散性及渗透性强。对于人的毒性主要作用于神经系统, 抑制中枢神经, 刺激肺部, 引起肺水肿和使心脏扩大, 其中以神经系统受害最严重。食入磷化铝片剂可导致磷化铝从胃吸收而引起严重的胃肠症状。

检测磷化物的传统方法有气体溶出吸收钼兰比色法、顶空气相色谱法等, 都是先将磷化物在水和酸中离解, 放出磷化氢气体, 再对磷化氢气体处理后, 进行检测。这些方法前处理过程繁琐, 气体离解后吸收过程中, 由于连接不紧密, 放出的气体对人体有伤害, 并且引入操作误差^[1]。

使用 X 射线衍射法对磷化铝、磷化锌样品进行检测, 不需化学预处理, 操作简便、快速、无损样品且未造成任何污染, 并得到了准确的检验结果。

1 实验部分

1.1 仪器及条件

D8-ADVANCE 型 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司 Bruker AXS); JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) 编纂的《粉末衍射卡片集》PDF 文件; 无背景高纯硅样品平台; 发散狭缝 0.6 mm; 防散射狭缝 8 mm; X 光管电压 40 kV; 管电流 40 mA; 角度扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$; 扫描步长 0.02° ; 每步扫描时间 0.1 s。

1.2 样品的制备

取少量工业用磷化铝、磷化锌粉末在玛瑙研钵中研细并均匀平铺于无背景样品平台表面, 将制备好的采样板插入 XRD 多功能样品台进行分析。

2 X 射线衍射分析原理

X 射线是波长在 $10 \sim 0.001$ nm 之间的一种电磁辐射, 当 X 射线沿某一方向入射到晶体物质上的时候, 晶体中每个原子的核外电子受迫振动产生相干波并彼此发生干涉^[2]。当每两个相邻波源在某一方向的光程差等于波长的整数倍时, 它们的波峰与波峰将互相叠加而得到最大限度的加强, 得到该晶体物质的衍射波。在 X 射线衍射分析中, 分析晶体可以作为 X 射线衍射光栅。晶体的衍射基本原理如图 1。

收稿日期: 2011-04-10; 修回日期: 2011-04-25.

* 基金项目: 公安部应用创新计划项目(2011YYCXCQSJ084).

作者简介: 马健(1979-), 男, 湖北十堰人, 硕士研究生, 法医, 从事理化检验研究.

从图1可以看出,平行晶面2与1之间,入射和反射X射线的光程差为: $DB + BF = 2d\sin\theta$,根据衍射条件,只有当光程差为波长的整数倍时,衍射光才能相互加强,即 $2d\sin\theta = n\lambda$,其中 d 为晶面间距(也称为晶格常数), θ 为衍射角, n 为衍射级数,这就是布拉格方程。

不同物相的物质具有不同的晶体结构,因而会有不同的衍射波谱,它们的衍射波在线条数目、角度位置、强度上呈现出差异,即衍射峰的位置 2θ 或对应的面间距 d 与衍射强度 I 不会完全相同^[3]。衍射波谱的三要素:峰位,峰强与线形,其中峰位和峰强反应样品的性质和含量,线性反应样品的结晶性和微晶尺寸。将样品的衍射波谱与标准谱图库中已知物质的衍射波谱进行匹配,从而确定该样品由哪些成分构成。物相分析是X射线衍射最被广泛使用的一种应用。

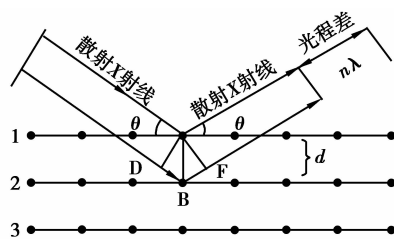


图1 晶体的衍射图

3 结果与讨论

3.1 XRD 检测结果

利用标准粉末X射线衍射谱图库进行物相匹配分析,得到了磷化铝、磷化锌的衍射数据和谱图。见表1、表2,图2、图3。

表1 磷化铝样品数据列表

	主要峰位(2θ)	峰高(计数)	晶面间距/nm
匹配结果	31.241	2 474	0.286 072
PDF 卡片号:01-071-4035	32.750	359	0.273 232
化学式:AlP	47.105	4 310	0.192 772
晶体结构参数:Face-centered cubic	55.816	552	0.164 575
	68.663	100	0.136 583
	75.914	165	0.125 238

表2 磷化锌样品数据列表

	主要峰位(2θ)	峰高(计数)	晶面间距/nm
	23.570	130	0.380 344
	25.901	357	0.343 713
	27.070	522	0.329 136
	29.309	604	3.044 75
	31.403	1 393	0.284 685
	32.322	892	0.276 747
	34.221	631	0.261 816
匹配结果	36.947	268	0.243 100
PDF 卡片号:01-073-4212	44.881	3 816	0.201 793
化学式: Zn_3P_2	53.108	227	0.172 310
晶体结构参数:Tetragonal lattice	55.737	254	0.164 790
	56.370	151	0.163 090
	57.538	144	0.160 053
	61.335	281	0.151 023
	62.406	254	0.148 687
	64.109	275	0.145 140
	65.278	199	0.142 822
	79.054	247	0.121 033

3.2 检测过程的防护

磷化铝、磷化锌在酸、碱、水或光的作用下,均能产生剧毒的磷化氢(PH_3)气体。因此检测过程必须配戴胶皮手套和口罩,做好个人防护。

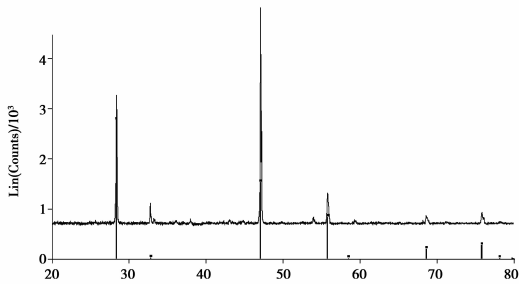


图 2 磷化铝样品的 XRD 图

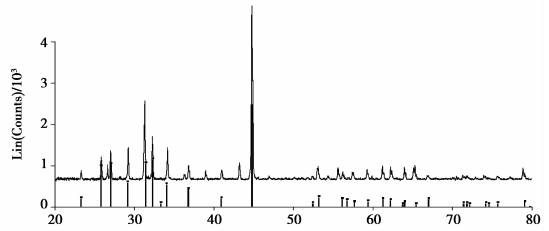


图 3 磷化锌样品的 XRD 图

3.3 制样的要求

X 射线衍射法要求被测样品为结晶态,含有水分或者已经发生潮解的样品检测结果不够准确,需要在通风条件下用氮气吹干后再进行分析。

3.4 样品制备的影响

X 射线衍射法检验晶体粉末非常灵敏,若样品中混有大量非晶态的物质可能会导致基线升高甚至掩盖被测物质的响应信号。制备好的样品如果颗粒过大、分布不均匀或者不平整会影响数据的采集以及出现峰位偏差。

3.5 仪器条件的影响

仪器条件的设置很重要,不恰当的扫描范围和狭缝宽度将导致数据采集不全或灵敏度下降。扫描步长和扫描时间的选择也会影响检测结果和检测效率。

4 结 论

X 射线衍射法检测磷化铝、磷化锌,具有样品处理简单、分析时间短、灵敏度高以及对环境无污染等特点,该检测方法更加准确、直接、高效,具有很高的推广应用价值。

参考文献:

- [1] 宋秀娟,张红海,李旭冉. 对磷化物测定方法的探讨[J]. 黑龙江粮油科技,2000(1):48
- [2] 杨新萍. X 射线衍射技术的发展和应[J]. 山西师范大学学报:自然科学版,2007,21(1):72-76
- [3] 马礼敦. X 射线粉末衍射仪[J]. 上海计量测试,2003,30(5):41-46

Detection of Aluminium Phosphide and Zinc Phosphide by X-Ray Diffraction

MA Jian, WANG Li-chun, GUO Dong-dong,
LOU Jing-feng, ZHANG Zhong

(Physical Evidence Identification Center, Chongqing Public Security Bureau, Chongqing 400021, China)

Abstract: Aluminium phosphide and zinc phosphide are detected by X-ray diffractometer and the powder of aluminium phosphide and zinc phosphide is analyzed. Compared with traditional methods, the x-ray diffraction method has many advantages such as simplicity, high precision and reliability and is one of several nondestructive analysis techniques.

Key words: x-ray diffraction; crystal; aluminium phosphide; zinc phosphide