

通用无标样X射线衍射定量相分析的新方法

郭常霖 姚公达

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984年8月26日收到

提 要

本文提出了通用的无标样X射线衍射定量相分析的新方法。它克服了 Zevin 无标样定量分析方法要求参考试样与待测试样相组成完全相同的限制条件的缺点。参考试样相对于待测试样相组成而言,可以缺相,也可以多相(不纯)。因而本文的方法具有普遍性和适用性。对物相质量吸收系数已知和未知两种情况分别作了讨论。实例定量分析表明,无标样定量新方法简便实用,通用性强,并可得到精确满意的定量结果。

一、引 言

传统的内标法X射线定量相分析需要制备一系列标准纯化合物与待测物相的纯相标样的均匀混合物以获得定量分析工作曲线,过程相当复杂和麻烦,工作量大。许多化合物难以取得数量多的纯相标样,性质不同特别是硬变差别大的化合物也不易混合均匀,因此X射线定量相分析长期以来都被视为一项困难的工作。近年来,X射线定量相分析的理论与方法有了两个重要的发展。一是 Chung 提出的基体冲洗法(K值法)^[1]和封闭系统法(“绝热”法)^[2],另一是 Zevin 提出的无标样法^[3]。然而,这两种理论仍然存在缺点。基体冲洗法仍需纯标样和混样,封闭系统法也需有试样中各相的纯相标样和混样以便得到各相可靠的K值。Zevin 的无标样法方法简单、不需标样,故应用上十分方便。但是,Zevin 认为该法要求有与含 n 相的待测试样具有相同相组成但含量不同的另外 $(n-1)$ 个试样作为参考试样,且待测试样不能含有非晶态组分。这样的条件对多相或复杂物相和含有非晶态组分的许多待测试样来说是难以满足的。为了使无标样法推广成为普遍适用的定量分析方法,本文提出一种参考试样的相数可不等于待测试样相数且待测试样可以含有非晶态组分的通用无标样X射线定量相分析的新方法。

二、通用无标样定量方法原理

当试样各相的吸收系数已知时,无标样法可以不需混样而直接分别测定待测试样和参考试样中各相的衍射强度来求得各相含量。这样大大减少了工作量和避免了因混样不均匀而造成的误差。通常的化合物都是定比化合物,各元素含量比已知,可从元素的吸收系数计算化合物的吸收系数,所以化合物吸收系数一般可以认为是已知的。然而,亦有些矿

物和复杂的多元素化合物其元素比随产地和合成工艺而有所变化,如铝蛇纹石 ($\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{K}$)_{2.91}(Si, Al)₂ $\text{O}_5(\text{OH})_4$, 电气石 ($\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$) $\text{Mg}_3(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{OH})_3(\text{BO}_3)\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 等,这时化合物的吸收系数就难以计算,只能用需混样的无标样法。

1. 吸收系数已知时参考试样缺相的无标样法

根据多晶试样的衍射强度公式可知

$$I_{ij} = K_i x_{ij} / \mu_i^* \quad (1)$$

其中 x_{ij} 和 I_{ij} 为第 j 个样品第 i 相的组分含量和某特定衍射线的强度, K_i 为与第 i 相性质及特定衍射线有关的常数, μ_i^* 为第 j 个样品对所用 X 射线波长的质量吸收系数。

设待测试样含 n_0 个物相。这时需要有 $(n_0 - 1)$ 个参考试样, 每个参考试样的相数 n_i 可以小于 n_0 , 即 $1 \leq n_i \leq n_0$, 但要求待测试样中的 $(n_0 - 1)$ 个相必须在 $(n_0 - 1)$ 个参考试样中出现过, 在参考试样中未出现过的那个待测试样中的相可以是已知化学成分的非晶态。以待测试样含四相为例, 这时要有三个参考试样

待测试样 0 [#]	A	B	C	D	$n_0 = 4,$
参考试样 1 [#]	A	B			$n_1 = 2,$
参考试样 2 [#]	A		C		$n_2 = 2,$
参考试样 3 [#]		B	C		$n_3 = 2$

从(1)式可导出参考试样 1[#] 与待测试样各相的强度比

$$\frac{I_{A0}}{I_{A1}} = \frac{x_{A0}}{x_{A1}} \cdot \frac{\mu_1^*}{\mu_0^*} \quad \text{及} \quad \frac{I_{B0}}{I_{B1}} = \frac{x_{B0}}{x_{B1}} \cdot \frac{\mu_1^*}{\mu_0^*} \quad (2)$$

其中 x_{A0} 和 I_{A0} 表示第 0[#] 号试样中 A 相的组分含量和特定衍射线的强度, μ_0^*, μ_1^* 表示第 0[#], 1[#] 号试样的质量吸收系数, 依此类推。同理可得到参考试样 2[#], 3[#] 与待测试样各相的强度比:

$$\begin{aligned} \frac{I_{A0}}{I_{A2}} &= \frac{x_{A0}}{x_{A2}} \cdot \frac{\mu_2^*}{\mu_0^*} \quad \text{及} \quad \frac{I_{C0}}{I_{C2}} = \frac{x_{C0}}{x_{C2}} \cdot \frac{\mu_2^*}{\mu_0^*}; \\ \frac{I_{B0}}{I_{B3}} &= \frac{x_{B0}}{x_{B3}} \cdot \frac{\mu_3^*}{\mu_0^*} \quad \text{及} \quad \frac{I_{C0}}{I_{C3}} = \frac{x_{C0}}{x_{C3}} \cdot \frac{\mu_3^*}{\mu_0^*}. \end{aligned} \quad (2')$$

从每个试样各相的组分含量及质量吸收系数 $\mu_A^*, \mu_B^*, \mu_C^*, \mu_D^*$ 可以求出各试样的质量吸收系数 $\mu_0^*, \mu_1^*, \mu_2^*, \mu_3^*$ 。

$$\begin{aligned} \mu_0^* &= x_{A0}\mu_A^* + x_{B0}\mu_B^* + x_{C0}\mu_C^* + x_{D0}\mu_D^*; \\ \mu_1^* &= x_{A1}\mu_A^* + x_{B1}\mu_B^*; \\ \mu_2^* &= x_{A2}\mu_A^* + x_{C2}\mu_C^*; \\ \mu_3^* &= x_{B3}\mu_B^* + x_{C3}\mu_C^*. \end{aligned} \quad (3)$$

对(2),(3)式进行整理并考虑到存在待测试样各相组分含量的归一化方程, 可得到下列联立方程组:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{I_{A1}}{I_{A0}}\right) \mu_A^* x_{A0} + \left(1 - \frac{I_{B1}}{I_{B0}}\right) \mu_B^* x_{B0} + \mu_C^* x_{C0} + \mu_D^* x_{D0} &= 0; \\ \left(1 - \frac{I_{A2}}{I_{A0}}\right) \mu_A^* x_{A0} + \mu_B^* x_{B0} + \left(1 - \frac{I_{C2}}{I_{C0}}\right) \mu_C^* x_{C0} + \mu_D^* x_{D0} &= 0; \end{aligned}$$

$$\mu_A^* x_{A0} + \left(1 - \frac{I_{B1}}{I_{B0}}\right) \mu_B^* x_{B0} + \left(1 - \frac{I_{C1}}{I_{C0}}\right) \mu_C^* x_{C0} + \mu_D^* x_{D0} = 0;$$

$$x_{A0} + x_{B0} + x_{C0} + x_{D0} = 1. \quad (4)$$

可见只要测出各参考试样与待测试样各对应相的衍射强度比 I_{A1}/I_{A0} , I_{B1}/I_{B0} , I_{C1}/I_{C0} 等, 则可从(4)式求出待测试样各相含量 x_{A0} , x_{B0} , x_{C0} , x_{D0} 。显然, 进一步还可从(2), (3)式求出各参考试样中各相的含量 x_{A1} , x_{B1} , x_{C1} , x_{D1} 。

2. 吸收系数已知时参考试样不纯的无标样法

矿物中的共生、合成试样中部分非晶态的存在、同素异形体在试样中的并存等都易造成参考试样的不纯。为了使定量分析具有最大的适用性, 对参考试样含物相的限制条件应尽可能小, 如参考试样可以不纯, 即参考试样可以含有待测试样中不存在的相组分。分析结果表明, 若待测试样含 n_0 相, 参考试样至少含其中 $(n_0 - 1)$ 个相并多含有待测试样中所没有的 m 个相, 则共需 $(n_0 - 1 + m)$ 个参考试样, 且要有一个参考试样 1# 含有所有 $(n_0 - 1 + m)$ 个相, 除 1# 外其他 $(n_0 - 1 + m - 1)$ 个参考试样必须分别含有 $(n_0 - 1 + m - 1)$ 个相。与前一方法相同, 参考试样中未出现过的待测试样中的那个相及多余相中的一个相可以是已知化学成份的非晶态。以 n_0 为 3, m 为 2 为例, 可见需 4 个参考试样

待测试样 0#	A	B		E	$n_0 = 3$
参考试样 1#	A	B	C	D	$m = 2$
参考试样 2#	A	B			
参考试样 3#	A		C		
参考试样 4#		B	C		

不难看出, 就参考试样 1# 至 4# 本身而言, 用参考试样 2# 至 4# 作参考, 可以求出 1# 的各物相含量, 因为这种情况与上一方法的例子完全相同, 可直接利用联立方程组(4)式求出本例之 x_{A1} , x_{B1} , x_{C1} , x_{D1} 。由(2)式可得

$$\frac{x_{B0}}{x_{A0}} = \frac{x_{B1}}{x_{A1}} \cdot \frac{I_{A1}}{I_{A0}} \cdot \frac{I_{B0}}{I_{B1}}. \quad (5)$$

利用

$$\mu_0^* = \frac{x_{A0}}{x_{A1}} \cdot \frac{I_{A1}}{I_{A0}} \cdot \mu_1^*,$$

又有

$$\mu_A^* \left(1 - \frac{I_{A0}}{I_{A1}}\right) x_{A1} + \mu_B^* \left(1 - \frac{I_{B0}}{I_{B1}}\right) x_{B1} + \mu_C^* x_{C1} + \mu_D^* x_{D1} - \mu_E^* \frac{I_{A0}}{I_{A1}} \frac{x_{E0}}{x_{A0}} x_{A1} = 0. \quad (6)$$

因已知 x_{A1} , x_{B1} , x_{C1} 故从(6)式可求出 x_{E0}/x_{A0} , 从(5)式可求出 x_{B0}/x_{A0} 。利用待测试样含量归一化条件:

$$1 + \frac{x_{B0}}{x_{A0}} + \frac{x_{E0}}{x_{A0}} = \frac{1}{x_{A0}} \quad (7)$$

就可求得 x_{A0} , 代入(5), (6)式则得 x_{B0} 和 x_{E0} 。

3. 吸收系数未知时参考试样缺相的无标样分别混样法

这时要求待测试样中的 $(n_0 - 1)$ 个相必须分别在 $(n_0 - 1)$ 个参考试样中出现过, 而参

考试样中未出现的那相可以是未知成份的杂质或非晶态, 以方法 1 中的四相待测试样和三个参考试样为例, 从(2)式及各试样相含量归一化条件可得

$$\begin{aligned} \frac{I_{A1}}{I_{A0}} \frac{\mu_1^*}{\mu_0^*} x_{A0} + \frac{I_{B1}}{I_{B0}} \frac{\mu_1^*}{\mu_0^*} x_{B0} + 0 + 0 &= 1; \\ \frac{I_{A2}}{I_{A0}} \frac{\mu_2^*}{\mu_0^*} x_{A0} + 0 + \frac{I_{C2}}{I_{C0}} \frac{\mu_2^*}{\mu_0^*} x_{C0} + 0 &= 1; \\ 0 + \frac{I_{B3}}{I_{B0}} \frac{\mu_3^*}{\mu_0^*} x_{B0} + \frac{I_{C3}}{I_{C0}} \frac{\mu_3^*}{\mu_0^*} x_{C0} + 0 &= 1; \\ x_{A0} + x_{B0} + x_{C0} + x_{D0} &= 1. \end{aligned} \quad (8)$$

这样只要知道各样品吸收系数比即可求出待测试样各相含量. 以重 W_0 的待测试样 0[#] 与重 W_1 的参考试样 1[#] 相混所得到的混合样 (0 + 1)[#] 中 A 相含量为

$$x_{A(0+1)} = \frac{W_0}{W_0 + W_1} x_{A0} + \frac{W_1}{W_0 + W_1} x_{A1}. \quad (9)$$

混合样 (0 + 1)[#] 的吸收系数为

$$\mu_{(0+1)}^* = \frac{W_0}{W_0 + W_1} \mu_0^* + \frac{W_1}{W_0 + W_1} \mu_1^*. \quad (10)$$

混合样 (0 + 1)[#] 与参考试样 1[#] 的 A 相强度比为

$$\frac{I_{A1}}{I_{A(0+1)}} = \frac{x_{A1}}{x_{A(0+1)}} \cdot \frac{\mu_{(0+1)}^*}{\mu_1^*} \quad (11)$$

将(2),(9),(10)式代入(11)式后整理得

$$\frac{\mu_1^*}{\mu_0^*} = \frac{1}{\alpha_1} \frac{I_{A0} - I_{A(0+1)}}{I_{A(0+1)} - I_{A1}} \quad (12a)$$

其中

$$\alpha_1 \equiv \frac{W_1}{W_0}.$$

同理分别将重 W_0 的待测试样与重 W_2, W_3 的参考试样 2[#], 3[#] 相混, 令

$$\alpha_2 \equiv \frac{W_2}{W_0}, \quad \alpha_3 \equiv \frac{W_3}{W_0},$$

则有

$$\begin{aligned} \frac{\mu_2^*}{\mu_0^*} &= \frac{1}{\alpha_2} \frac{I_{A0} - I_{A(0+2)}}{I_{A(0+2)} - I_{A2}}; \\ \frac{\mu_3^*}{\mu_0^*} &= \frac{1}{\alpha_3} \frac{I_{A0} - I_{A(0+3)}}{I_{A(0+3)} - I_{A3}}. \end{aligned} \quad (12b)$$

将(12a)式代入(8)式得

$$\begin{aligned} \frac{1 - (I_{A(0+1)}/I_{A0})}{(I_{A(0+1)}/I_{A1}) - 1} x_{A0} + \frac{1 - (I_{B(0+1)}/I_{B0})}{(I_{B(0+1)}/I_{B1}) - 1} x_{B0} + 0 + 0 &= \alpha_1; \\ \frac{1 - (I_{A(0+2)}/I_{A0})}{(I_{A(0+2)}/I_{A2}) - 1} x_{A0} + 0 + \frac{1 - (I_{C(0+2)}/I_{C0})}{(I_{C(0+2)}/I_{C2}) - 1} x_{C0} + 0 &= \alpha_2; \\ 0 + \frac{1 - (I_{B(0+3)}/I_{B0})}{(I_{B(0+3)}/I_{B3}) - 1} x_{B0} + \frac{1 - (I_{C(0+3)}/I_{C0})}{(I_{C(0+3)}/I_{C3}) - 1} x_{C0} + 0 &= \alpha_3; \\ x_{A0} + x_{B0} + x_{C0} + x_{D0} &= 1. \end{aligned} \quad (13)$$

其中系数为零的项对应于该参考试样缺相项。

4. 吸收系数未知时参考试样缺相的无标样连续混样法

在上例(方法 3)中将 0[#] 与 1[#] 相混并测出衍射强度 $I_{A(0+1)}$ 后, 再将重 W_2 的参考试样 2[#] 与重 $W_{(0+1)}$ 的混合试样 (0 + 1)[#] 相混, 则

$$\mu_{(0+1+2)}^* = \frac{W_0}{W_0 + W_1} \cdot \frac{W_{0+1}}{W_2 + W_{0+1}} \mu_0^* + \frac{W_1}{W_0 + W_1} \frac{W_{0+1}}{W_2 + W_{0+1}} \mu_1^* + \frac{W_2}{W_2 + W_{0+1}} \mu_2^* \quad (14)$$

$$x_{A(0+1+2)} = \frac{W_0}{W_0 + W_1} \cdot \frac{W_{0+1}}{W_2 + W_{0+1}} x_{A0} + \frac{W_1}{W_0 + W_1} \frac{W_{0+1}}{W_2 + W_{0+1}} x_{A1} + \frac{W_2}{W_2 + W_{0+1}} x_{A2} \quad (15)$$

令

$$\alpha'_1 \equiv \alpha_1 = \frac{W_1}{W_0}$$

及

$$\alpha'_2 \equiv \frac{W_2}{W_0} \frac{W_0 + W_1}{W_{0+1}},$$

将(14)、(15)式代入(1)式并化简后有

$$I_{A(0+1+2)} = \frac{I_{A0}\mu_0^* + \alpha'_1 I_{A1}\mu_1^* + \alpha'_2 I_{A2}\mu_2^*}{\mu_0^* + \alpha'_1 \mu_1^* + \alpha'_2 \mu_2^*} \quad (16)$$

因此

$$\frac{\mu_2^*}{\mu_0^*} = \frac{(I_{A0} - I_{A(0+1+2)}) + \alpha'_1(I_{A1} - I_{A(0+1+2)})}{\alpha'_2(I_{A(0+1+2)} - I_{A2})} \frac{\mu_1^*}{\mu_0^*} \quad (17)$$

其中 μ_1^*/μ_0^* 与(12)式相同。再将重 W_3 的参考试样 3[#] 与重 W_{0+1+2} 的混合试样 (0 + 1 + 2)[#] 相混, 按类似前面的推导可得

$$I_{B(0+1+2+3)} = \frac{I_{B0}\mu_0^* + \alpha'_1 I_{B1}\mu_1^* + 0 + \alpha'_3 I_{B3}\mu_3^*}{\mu_0^* + \alpha'_1 \mu_1^* + \alpha'_2 \mu_2^* + \alpha'_3 \mu_3^*} \quad (18)$$

其中

$$\alpha'_3 \equiv \frac{W_3}{W_0} \frac{W_0 + W_1}{W_{0+1}} \frac{W_2 + W_{0+1}}{W_{0+1+2}},$$

同理可得

$$\frac{\mu_3^*}{\mu_0^*} = \frac{(I_{B0} - I_{B(0+1+2+3)}) + \alpha'_1(I_{B1} - I_{B(0+1+2+3)})}{\alpha'_3(I_{B(0+1+2+3)} - I_{B3})} \frac{\mu_1^*}{\mu_0^*} + \alpha'_2 \frac{\mu_2^*}{\mu_0^*} \quad (19)$$

(18)式右边分子上有一项为零及(19)式右边分子上有一项没有强度差项是因为参考试样 2[#] 缺 B 相而没有强度 I_{B2} 的数据。因此, 若未缺该相可在(19)式补上该相对应的强度差项, 依此类推。将吸收系数比关系式(12)、(17)、(19)代入(8)式即可得到求待测试样各相含量的联立方程组。

连续混样法对待测试样的需要量比分别混样法少, 还可增加试样中少量相的检测灵

敏度,但缺点是不断混样造成了误差积累的问题。而且在求吸收系数比的方程中有许多强度相减的数据,各强度的不大误差有时会造成计算结果较大的误差。因而一般情况下分别混样法比连续混样法好些。

三、测定实例

选择多晶标样氧化锌(ZnO , $\mu_A^* = 47.33$ 厘米²/克)、刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\mu_B^* = 30.45$ 厘米²/克)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\mu_C^* = 31.36$ 厘米²/克)、石英玻璃(SiO_2 , $\mu_D^* = 33.66$ 厘米²/克)、钽酸锂(LiTaO_3 , $\mu_E^* = 124.28$ 厘米²/克)作为配制待测试样和参考试样的物相。根据实验结果选出不被干扰和重叠的各相主要衍射: ZnO (002), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (113), 莫来石(121), LiTaO_3 (202) 作为测量强度的衍射线。石英玻璃为非晶态相,不测定衍射强度。

用日本理学电机的 RAX-10 型 12 千瓦旋转靶 X 射线衍射仪测定衍射强度。光阑系统为 $1/2^\circ, 1/2^\circ, 0.15$ 毫米,闪烁计数管前加石墨单色器。用慢扫描方法由计算机程序控制直接给出扣除背景后的衍射线积分强度。每组实验的管电压、电流等实验条件严格保持一致。测量强度的每个试样均经 5 至 10 次分别制样,每次制样测定一次强度,对每个试样的各次测定值进行平均得到实验强度值。

对上节方法 1 至 3 的已知吸收系数参考试样缺相和不纯的无标样法及未知吸收系数的分别混样法进行了实例检验和分析。实验结果如表 1, 2 所示。表中列出了各试样中各相特定衍射线强度的测定值 I_{ij} 及各试样物相含量的配制值 $x_{\text{理论}}\%$ 和按本文不同方法的定量计算值 $x_{\text{实验}}\%$ 。

吸收系数已知时的参考试样缺相无标样法待测试样 0[#] 含三相 $\text{ZnO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 用两个参考试样, 试样 1[#] 缺 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 试样 2[#] 缺 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。参考试样不纯的无标样法待测试样 0[#] 含三相 $\text{ZnO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (非晶态), 用前例的 0[#], 1[#], 2[#] 三试样作为本例的三个参考试样 1[#], 2[#], 3[#], 参考试样含待测试样中所没有的 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相。

吸收系数未知时的参考试样缺相无标样分别混样法待测试样 0[#] 含三相 $\text{ZnO} + \text{LiTaO}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 用分别缺 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 LiTaO_3 的两个参考试样 1[#] 和 2[#]。分别混样时的 $c_1 = c_2 = 1$, 即等量混合。

从实验结果可知,吸收系数已知时的两种方法定量实验结果与配制含量十分符合,效果很好。吸收系数未知时的定量结果因混样而略有误差,除个别相含量外一般尚能满足。

四、讨 论

1. 普遍情形下的各定量方法联立方程组形式

上述各方法的定量联立方程组都是从具体例子推出的,但可十分容易地根据联立方程组的强度项系数的规律推广到待测试样含 n_0 相及参考试样各种缺项形式的普遍情形。如从方法 1 的联立方程组 (4) 式可知,对应于三个参考试样的前三个方程中,凡是变量

表 1 已知吸收系数时参考试样缺相或不纯的无标样法定量结果

物相			ZnO			3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂			α-Al ₂ O ₃			SiO ₂ (非晶态)		
定量方法	试样号	强度值及相含量	<i>I_{ij}</i>	<i>x_{理论}%</i>	<i>x_{实验}%</i>	<i>I_{ij}</i>	<i>x_{理论}%</i>	<i>x_{实验}%</i>	<i>I_{ij}</i>	<i>x_{理论}%</i>	<i>x_{实验}%</i>	<i>x_{理论}%</i>	<i>x_{实验}%</i>	
参考试样不纯无标样法	0#	参考试样缺相法	67816	33.3	32.9				39008	33.4	33.7		33.3	33.4
			53910	25.0	24.8				30584	25.0	25.0			
			53742	25.0	24.8				45845	75.0	75.2			
			79211	40.0	38.2				71698	60.0	61.8			

表 2 吸收系数未知时参考试样缺相的无标样分别混样法定量结果

物相		ZnO			LiTaO ₃			α-Al ₂ O ₃		
		<i>I_{ij}</i>	<i>x_{理论}%</i>	<i>x_{实验}%</i>	<i>I_{ij}</i>	<i>x_{理论}%</i>	<i>x_{实验}%</i>	<i>I_{ij}</i>	<i>x_{理论}%</i>	<i>x_{实验}%</i>
试样号	强度及含量									
	待测试样 0#	59495	20.0	22.4	33342	30.0	29.6	34401	50.0	48.0
	参考试样 1#	81706	30.0	30.8	47373	70.0	69.2			
	参考试样 2#				51440	70.0	70.6	13793	30.0	29.3
	混合样 0#+1#	70605			42068			13613		
	混合样 0#+2#	22772			44334			21959		

x_{i0} 前不含强度项 $1 - (I_{ij}/I_{i0})$ 而仅含吸收系数 μ_i^* 者均为该参考试样缺 i 相。同样地,方法 3 的联立方程组(8)或(13)中系数为 0 项亦对应缺相情形。例如,(4)式可写为

$$\sum_{i=1}^{n_0} [1 - (I_{ij}/I_{i0})] \mu_i^* x_{i0} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, (n_0 - 1);$$

$$\sum_{i=1}^{n_0} x_{i0} = 1. \quad (20)$$

(8)式可写为

$$\sum_{i=1}^{n_0} \frac{I_{ij}}{I_{i0}} \frac{\mu_i^*}{\mu_0^*} x_{i0} = 1 \quad j = 1, 2, \dots, (n_0 - 1);$$

$$\sum_{i=1}^{n_0} x_{i0} = 1. \quad (21)$$

对(6)式,则如前所设,令待测试样中 A 相为参照相, N 相为多余相时,(6)式普遍式为

$$\sum_{i=1}^{n_0-1} \mu_i^* \left(1 - \frac{I_{i0}}{I_{iN}}\right) x_{iN} = \mu_N^* \frac{I_{A0}}{I_{N0}} \frac{x_{N0}}{x_{A0}} x_{A1}. \quad (22)$$

2. 定量方法的条件和缺相规则

本文方法均用联立方程组求解,因此首先要求对应于各参考试样的方程要相互独立且需得到有物理意义的解。这意味着不能有两个参考试样完全相同。而且待测试样中的 $(n_0 - 1)$ 个相必须在参考试样中出现过,即待测试样中最多只能有一相在参考试样中没有出现过。若有两相未出现过,则(4)式将为

待测试样 0 [#]	A	B	C	D	$\Rightarrow \begin{cases} x_{A0} + x_{B0} + x_{C0} + x_{D0} = 1 \\ J_{A1}\mu_A^* x_{A0} + J_{B1}\mu_B^* x_{B0} + \mu_C^* x_{C0} + \mu_D^* x_{D0} = 0 \\ J_{A2}\mu_A^* x_{A0} + J_{B2}\mu_B^* x_{B0} + \mu_C^* x_{C0} + \mu_D^* x_{D0} = 0 \\ J_{A3}\mu_A^* x_{A0} + J_{B3}\mu_B^* x_{B0} + \mu_C^* x_{C0} + \mu_D^* x_{D0} = 0 \end{cases}$
参考试样 1 [#]	A	B			
参考试样 2 [#]	A	B			
参考试样 3 [#]	A	B			

式中 $J_{Ai} = 1 - (I_{Ai}/I_{A0})$ 。根据克莱姆法则,该方程组的解为 $x_{A0} = \Delta_A/\Delta$, 其中 Δ 为系数矩阵的行列式, Δ_A 为

$$\Delta_A = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & J_{B1}\mu_B^* & \mu_C^* & \mu_D^* \\ 0 & J_{B2}\mu_B^* & \mu_C^* & \mu_D^* \\ 0 & J_{B3}\mu_B^* & \mu_C^* & \mu_D^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} J_{B1}\mu_B^* & \mu_C^* & \mu_D^* \\ J_{B2}\mu_B^* & \mu_C^* & \mu_D^* \\ J_{B3}\mu_B^* & \mu_C^* & \mu_D^* \end{vmatrix} = 0$$

故 $x_{A0} = 0$, 同理 $x_{B0} = 0$ 。组分含量的这种零解没有物理意义。

对于吸收系数未知的情况,由于参考试样缺相时联立方程组(8)式对应项为零,因此还要求待测试样中的 $(n_0 - 1)$ 个相必须分别在参考试样中出现过。也就是说,参考试样排列图或(8)式中除归一化方程外对应于参考试样的各方程中按一定排列方式时起码要在行列式对角线上各元素项不为零。否则行列式 Δ 或 Δ_A, Δ_B 等均为零,联立方程组解没有意义。

由此可知,虽然(20),(21)式与 Zevin 方程式的形式相似,但却有重要差别。本文提

出并证明了参考试样可以缺相但又不是可任意地缺相,必须符合一定的缺相规则,且待测试样中可以有一相为非晶态。这样就使无标样法大大地实用化了。本来因难于找到多个与待测试物相完全相同的参考试样而难以应用的多相化合物无标样定量法用本文方法完全可以解决。本文的参考试样不纯的无标样法(方法 3)更进一步扩大了无标样法的应用范围和适用性。

3. 吸收系数已知的无标样法中元素质量吸收系数表的选择

准确地测定吸收系数是比较困难的。到目前为止已发表有数十种系统的质量吸收系数表数据^[4-8]。有的通过实验测定,还有的根据其他实验值内插和外推或者根据经验公式计算得出。各种数据相互间的差别还是相当大的。我们的实验发现,一组实验若采用一种吸收系数表数据比混用不同表数据的结果要好得多,因为计算中同一表的吸收系数系统误差有相消的趋势。此外,Thanh 和 Leroux^[9]的吸收系数表最好。因为该文综合了大量已发表的吸收系数实验值,用数学统计的办法求出吸收系数随波长变化的经验公式中的经验常数值,因而最接近真实值,误差小。

参 考 文 献

- [1] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 519; 526.
- [2] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **8** (1975), 17.
- [3] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, **10** (1977), 147; **12** (1979), 582.
- [4] K. Lonsdale (Gener. Edi.), *International Tables for X-Ray Crystallagraphy*, Vol. III, The Kynoch Press, England, (1974), p. 162.
- [5] R. D. Dewey, *Handbook of X-Ray and Microprobe Data*, Pergamon Press, (1969).
- [6] H. A. Liebhafsky *et al.*, *X-Rays, Electrons and Analytical Chemistry*, (1972), p. 526.
- [7] E. P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, (1970), p. 638.
- [8] W. J. Veigele, *Handbook of Spectroscopy*, Vol. 1, (Editor: J. W. Robinson), (1974), p. 155.
- [9] T. P. Thanh and J. Leroux, *X-Ray Spectrometry*, **8** (1979), 85.

NEW GENERAL METHOD OF X-RAY DIFFRACTION QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS WITHOUT STANDARDS

GUO CHANG-LIN YAO GONG-DA

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, a new general method of X-ray quantitative phase analysis without standards is presented. The limit conditions that the phase composition of each of the reference samples and the analysis sample must be equal in Zevin's method are no more to be required. When the analysis sample contains n_0 phases, each of the reference samples could contain less or more phases than n_0 . Hence, our new method is more general. The quantitative methods in both cases of known and unknown mass absorption coefficients are discussed. Practical quantitative analysis have proved that, the new method is quite explicit and applicable as well as gives quite precise and satisfactory quantitative analysis results.