

用非纯物相增量的 X 射线定量测定方法

姚 公 达 郭 常 霖

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984 年 8 月 28 日收到

提 要

通常的增量法 X 射线衍射定量相分析需用纯相作增量剂, 条件苛刻。本文提出用非纯物相作增量剂的 X 射线定量相分析方法。当被测试样含 n 个物相时, 只需 $(n-1)$ 个非纯相增量试样而每个增量试样所含相数不多于 $(n-1)$ 且符合缺相条件时即可求出待测试样各相含量。本方法也能用到只需测定待测试样部分相含量的情形。实验结果表明, 非纯物相增量法的适用性强, 可以得到精确满意的定量结果。

一、引 言

用被测相作为增量剂的增量法有简单易行和检测灵敏度较高的特点, 已成为 X 射线定量测定的较常用方法之一。Copeland 和 Bragg 首先提出了增量图解法^[1], 对试样中的某一物相数次增量后, 作出 X 射线强度比与增量的关系曲线, 直线外推后可求出原组分的含量。Bezjak 等人提出了增量算法^[2], 通过两次对某物相增量就可计算出该物相组分含量。Popović 等人提出了多物相一次增量法^[3], 对含 n 个物相的试样, 一次将已知重量关系的 $(n-1)$ 个物相增到待测试样中, 通过测量增量前后强度值可计算试样 n 个相的含量。现有的各种增量法均要求满足两个条件, 一是增量相必须为纯物相(或在多物相一次增量法中的已知重量关系的多物相增量剂), 二是试样中必须存在一个参考相, 在增量时不增这个相。

然而, 实际定量测定中试样或增量相常常不满足上述条件, 特别是找不到待测物相的纯相。本文提出一种适用于普遍情况的用非纯物相进行增量而能直接测定出试样中各物相含量的定量测定方法。

二、非纯物相增量法原理

从多晶试样的衍射强度公式可知

$$I_{ij} = K'_i \frac{x_{ij}}{\rho_i \mu_j^*} = K_i \frac{x_{ij}}{\mu_j^*} \quad (1)$$

其中 I_{ij} 为第 j 个样品中第 i 相某特定衍射线的强度, K'_i 及 K_i 为与第 i 相性质及特定衍射线有关的常数, μ_j^* 为第 j 个样品对所用 X 射线波长的质量吸收系数, ρ_i 为第 i 相的密度, x_{ij} 为第 j 个样品中第 i 相组分含量。

从(1)式可知, μ_j^* 可通过测定同一样品中任意两相的衍射强度相比而消去, K_i 可通过测定不同样品中相同物相的衍射强度相比而消去. 可以根据不同的需要选择强度比的方式来计算组份含量 X_{ij} .

一般定量工作希望知道样品中所含的全部物相的含量, 但实际定量工作中有时只需了解其中数相的含量.

1. 求主相含量的非纯物相分别增量法

设待测试样含 n 个物相, 而希望测定的仅为 m 个物相, $m < n$. 如果我们能找到含上述 m 个物相中若干个物相的试样 m 个且该 m 个物相在这 m 个试样中至少出现过一次时, 测定增量前后各相特定衍射线的含量即可求出该 m 个相的含量.

以待测试样含 6 个物相而希望测定 3 个物相为例:

待测试样 0[#] A B C D E F

增量试样 1[#] A B C

增量试样 2[#] A B C

增量试样 3[#] A B C

其中增量试样里的 A, B, C 相含量不必知道且可缺少某些相. 由(1)式可知, 待测试样中各相特定衍射线强度比

$$\frac{I_{A0}}{I_{D0}} = K_D^A \frac{X_{A0}}{X_{D0}}, \quad \frac{I_{B0}}{I_{D0}} = K_D^B \frac{X_{B0}}{X_{D0}}, \quad \frac{I_{C0}}{I_{D0}} = K_D^C \frac{X_{C0}}{X_{D0}}. \quad (2)$$

其中 $K_D^A \equiv K_A/K_D$, $K_D^B \equiv K_B/K_D$, $K_D^C \equiv K_C/K_D$. 将重量为 W_1 的试样 1[#] 增加到重 W_0 的待测试样 0[#] 中去, 则有

$$\frac{I_{A(0+1)}}{I_{D(0+1)}} = K_D^A \left(X_{A0} \frac{W_0}{W_0 + W_1} + X_{A1} \frac{W_1}{W_0 + W_1} \right) / X_{D0} \frac{W_0}{W_0 + W_1} \quad (3)$$

令 $W_1/W_0 = \alpha_1$, 由(2)和(3)式可知

$$\frac{I_{A(0+1)}}{I_{D(0+1)}} / \frac{I_{A0}}{I_{D0}} = 1 + \alpha_1 \frac{X_{A1}}{X_{A0}} \equiv C_{A1}. \quad (4a)$$

同理有

$$\begin{aligned} \frac{I_{B(0+1)}}{I_{D(0+1)}} / \frac{I_{B0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_1 \frac{X_{B1}}{X_{B0}} \equiv C_{B1}; \\ \frac{I_{C(0+1)}}{I_{D(0+1)}} / \frac{I_{C0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_1 \frac{X_{C1}}{X_{C0}} \equiv C_{C1}. \end{aligned} \quad (4b)$$

类似地, 将 2[#] 号试样与待测试样按重量比 α_2 相混, 将 3[#] 号试样与待测试样按重量比 α_3 相混, 同理可得

$$\begin{aligned} \frac{I_{A(0+2)}}{I_{D(0+2)}} / \frac{I_{A0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_2 \frac{X_{A2}}{X_{A0}} \equiv C_{A2}; \\ \frac{I_{B(0+2)}}{I_{D(0+2)}} / \frac{I_{B0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_2 \frac{X_{B2}}{X_{B0}} \equiv C_{B2}; \\ \frac{I_{C(0+2)}}{I_{D(0+2)}} / \frac{I_{C0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_2 \frac{X_{C2}}{X_{C0}} \equiv C_{C2}. \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}\frac{I_{A(0+3)}}{I_{D(0+3)}} / \frac{I_{A0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_3 \frac{X_{A3}}{X_{A0}} \equiv C_{A3}; \\ \frac{I_{B(0+3)}}{I_{D(0+3)}} / \frac{I_{B0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_3 \frac{X_{B3}}{X_{B0}} \equiv C_{B3}; \\ \frac{I_{C(0+3)}}{I_{D(0+3)}} / \frac{I_{C0}}{I_{D0}} &= 1 + \alpha_3 \frac{X_{C3}}{X_{C0}} \equiv C_{C3}.\end{aligned}\quad (6)$$

由(4), (5), (6)式及增量试样各相含量的归一化关系 $X_{A1} + X_{B1} + X_{C1} = 1$, $X_{A2} + X_{B2} + X_{C2} = 1$, $X_{A3} + X_{B3} + X_{C3} = 1$, 可得

$$\begin{aligned}(C_{A1} - 1)X_{A0} + (C_{B1} - 1)X_{B0} + (C_{C1} - 1)X_{C0} &= \alpha_1; \\ (C_{A2} - 1)X_{A0} + (C_{B2} - 1)X_{B0} + (C_{C2} - 1)X_{C0} &= \alpha_2; \\ (C_{A3} - 1)X_{A0} + (C_{B3} - 1)X_{B0} + (C_{C3} - 1)X_{C0} &= \alpha_3.\end{aligned}\quad (7)$$

从(4), (5), (6)式可知, 若某增量试样中缺少 A, B, C 中的任何一相(例如 2[#] 号样中的 B 相), 则对应该相的参数 $C_{B2} = 1$, 因此方程组 7 中对应项系数 $C_{B2} - 1 = 0$, 即退化掉了该相应项。同时可知, 每个增量试样必须至少含有 A, B, C 中的一个物相且不可含 A, B, C 之外的物相(否则不能利用归一化条件)。此外要求 A, B, C 三个物相至少在三个增量试样中出现一次且各增量试样不能完全相同, 即必须是独立的。

用上述方法可容易导出适用于含 n 个物相而希望测定其中 m 个物相含量的普遍情况下对应于(7)式的联立方程组

$$\sum_{i=1}^m (C_{ij} - 1)X_{i0} = \alpha_j \quad 1 \leq j \leq m. \quad (8)$$

这是 m 元一次方程组, 共 m 个方程, 每个方程左边含 m 项。其中

$$\alpha_j \equiv W_j / W_0, \quad C_{ij} \equiv 1 + \alpha_j (X_{ij} / X_{i0}) = \frac{I_{i(0+j)}}{I_{D(0+j)}} / \frac{I_{i0}}{I_{D0}}.$$

强度项下标的 D 表示 D 相, 此相为待测试样中含有而增量试样中不含有的任一参照对比相。

2. 求主相含量的非纯物相连续增量法

在上例中将增量试样 1[#] 增入待测试样 0[#] 并测定此混合试样各相特定衍射线强度比以后, 再将增量试样 2[#] 增入到混合试样 (0+1)[#] 中并测定强度比。不断往混合试样中增量并测定强度比的方法优点是提高了待测相的检测灵敏度。

如前例增量至(4)式后, 将重 W_2 的试样 2[#] 增加到重 $W_{(0+1)}$ 的混合试样 (0+1)[#] 中去, 新混合试样 (0+1+2)[#] 的强度比

$$\begin{aligned}\frac{I_{A(0+1+2)}}{I_{D(0+1+2)}} &= K_D^A \\ &\times \frac{X_{A0} \frac{W_0}{W_1 + W_0} \cdot \frac{W_{0+1}}{W_{0+1} + W_2} + X_{A1} \frac{W_1}{W_1 + W_0} \cdot \frac{W_{0+1}}{W_{0+1} + W_2} + X_{A2} \frac{W_2}{W_{0+1} + W_2}}{X_{D0} \frac{W_0}{W_1 + W_0} \cdot \frac{W_{0+1}}{W_{0+1} + W_2}}.\end{aligned}\quad (9)$$

令

$$\alpha'_1 \equiv \alpha_1 \equiv \frac{W_1}{W_0}, \quad \alpha'_2 \equiv \frac{W_2}{W_0} \cdot \frac{W_0 + W_1}{W_{0+1}},$$

从(2)和(9)式显然有

$$\frac{I_{A(0+1+2)}}{I_{D(0+1+2)}} \bigg/ \frac{I_{A0}}{I_{D0}} = C_{A1} + \alpha'_2 \frac{X_{A2}}{X_{A0}} \equiv C'_{A2}. \quad (10a)$$

同理有

$$\begin{aligned} \frac{I_{B(0+1+2)}}{I_{D(0+1+2)}} \bigg/ \frac{I_{B0}}{I_{D0}} &= C_{B1} + \alpha'_2 \frac{X_{B2}}{X_{B0}} \equiv C'_{B2}; \\ \frac{I_{C(0+1+2)}}{I_{D(0+1+2)}} \bigg/ \frac{I_{C0}}{I_{D0}} &= C_{C1} + \alpha'_2 \frac{X_{C2}}{X_{C0}} \equiv C'_{C2}. \end{aligned} \quad (10b)$$

再以重 W_3 的试样 3[#] 增加到重 W_{0+1+2} 的混合试样 $(0+1+2)^{\#}$ 中, 类似(9)式的推导可知

$$\frac{I_{A(0+1+2+3)}}{I_{D(0+1+2+3)}} = \frac{K_D^A}{X_{D0}} \cdot \left[X_{A0} + \alpha'_1 X_{A1} + \alpha'_2 X_{A2} + \frac{W_3}{W_0} \cdot \frac{W_0 + W_1}{W_{0+1}} \cdot \frac{W_{0+1} + W_2}{W_{0+1+2}} X_{A3} \right] \quad (11)$$

令

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

由(2)和(11)式可得

$$\frac{I_{A(0+1+2+3)}}{I_{D(0+1+2+3)}} \bigg/ \frac{I_{A0}}{I_{D0}} = C'_{A2} + \alpha'_3 \frac{X_{A3}}{X_{A0}} \equiv C'_{A3}. \quad (12a)$$

同理有

$$\begin{aligned} \frac{I_{B(0+1+2+3)}}{I_{D(0+1+2+3)}} \bigg/ \frac{I_{B0}}{I_{D0}} &= C'_{B2} + \alpha'_3 \frac{X_{B3}}{X_{B0}} \equiv C'_{B3}; \\ \frac{I_{C(0+1+2+3)}}{I_{D(0+1+2+3)}} \bigg/ \frac{I_{C0}}{I_{D0}} &= C'_{C2} + \alpha'_3 \frac{X_{C3}}{X_{C0}} \equiv C'_{C3}. \end{aligned} \quad (12b)$$

由(4),(10),(12)式以及各增量试样含量归一化条件可得

$$\begin{aligned} (C'_{A1} - 1)X_{A0} + (C'_{B1} - 1)X_{B0} + (C'_{C1} - 1)X_{C0} &= \alpha'_1; \\ (C'_{A2} - C'_{A1})X_{A0} + (C'_{B2} - C'_{B1})X_{B0} + (C'_{C2} - C'_{C1})X_{C0} &= \alpha'_2; \\ (C'_{A3} - C'_{A2})X_{A0} + (C'_{B3} - C'_{B2})X_{B0} + (C'_{C3} - C'_{C2})X_{C0} &= \alpha'_3. \end{aligned} \quad (13)$$

其中

$$C'_{A1} \equiv C_{A1}, \quad C'_{B1} \equiv C_{B1}, \quad C'_{C1} \equiv C_{C1}.$$

用类似方法可以容易地推出含 n 个物相而希望求其中 m 个相含量的普遍的联立方程组

$$\sum_{i=1}^m (C'_{ij} - C'_{i(j-1)})X_{i0} = \alpha'_j \quad 1 \leq j \leq m. \quad (14)$$

其中

$$C'_{i0} \equiv 1, \quad C'_{ij} \equiv C'_{i(j-1)} + \alpha'_j (X_{ij}/X_{i0}),$$

而

$$\alpha'_j \equiv \frac{W_j}{W_0} \cdot \frac{W_0 + W_1}{W_{0+1}} \cdot \frac{W_{0+1} + W_2}{W_{0+1+2}} \cdot \dots \cdot \frac{W_{0+1+2+\dots+(j-2)} + W_{(j-1)}}{W_{0+1+2+\dots+(j-1)}} \quad (15)$$

与上一方法相同, 只要测得 C'_{ij} 所代表的强度比即可解方程(13)或(14)。

3. 求全部物相含量的非纯物相分别增量法

从上述两个方法的推导可知, 用非纯物相增量的一个主要条件就是增量试样的相数要少于待测试样, 这样待测试样多余的一相或数相中的某一相才可作为参照对比相(如前两例的 D 相)。

因此, 含 n 个物相的待测试样要求出全部物相含量时, 需要 $(n-1)$ 个增量试样, 每个增量试样所含的物相数 m_i 需少于 n , 即 $1 \leq m_i \leq n-1$, 但待测试样中的 $(n-1)$ 个物相至少需分别在增量试样中出现过一次。显然各增量试样必需是独立的, 即不能有两个增量试样的组分含量完全相同。以含四个物相的待测试样为例, 需要三个增量试样

待测试样 0 [#]	A	B	C	D	$n = 4$
增量试样 1 [#]	A	B	C		$m_1 = 3$
增量试样 2 [#]		B	C		$m_2 = 2$
增量试样 3 [#]	A			D	$m_3 = 2$

先测出 I_{A0} , I_{B0} , I_{C0} 和 I_{D0} , 然后分别以 W_1 , W_2 , W_3 重量的增量试样 1[#], 2[#], 3[#] 与重 W_0 的待测试样 0[#] 相混, 得混合样 $(0^{\#} + 1^{\#})$, $(0^{\#} + 2^{\#})$, $(0^{\#} + 3^{\#})$ 。

对增量试样 1[#] 而言, 可用待测试样 D 相作参照相; 对增量试样 2[#], 可选 A 或 D 相作参照相; 对增量试样 3[#], 则选 B 或 C 相作参照相。类似于方法 1 中的推导, 可以得到与 (4) 式完全一样的方程, 但 (5), (6) 式形略有变化(因为参照对比相不同了)

$$\frac{I_{B(0+2)}}{I_{A(0+2)}} \bigg/ \frac{I_{B0}}{I_{A0}} = 1 + \alpha_2 \frac{X_{B2}}{X_{B0}} \equiv C_{B2};$$

$$\frac{I_{C(0+2)}}{I_{A(0+2)}} \bigg/ \frac{I_{C0}}{I_{A0}} = 1 + \alpha_2 \frac{X_{C2}}{X_{C0}} \equiv C_{C2}. \quad (16)$$

$$\frac{I_{A(0+3)}}{I_{B(0+3)}} \bigg/ \frac{I_{A0}}{I_{B0}} = 1 + \alpha_3 \frac{X_{A3}}{X_{A0}} \equiv C_{A3};$$

$$\frac{I_{D(0+3)}}{I_{B(0+3)}} \bigg/ \frac{I_{D0}}{I_{B0}} = 1 + \alpha_3 \frac{X_{D3}}{X_{D0}} \equiv C_{D3}. \quad (17)$$

利用 0[#], 1[#], 2[#], 3[#] 四个试样的物相含量归一化条件可得

$$X_{A0} + X_{B0} + X_{C0} + X_{D0} = 1;$$

$$(C_{A1} - 1)X_{A0} + (C_{B1} - 1)X_{B0} + (C_{C1} - 1)X_{C0} + 0 = \alpha_1;$$

$$0 + (C_{B2} - 1)X_{B0} + (C_{C2} - 1)X_{C0} + 0 = \alpha_2;$$

$$(C_{A3} - 1)X_{A0} + 0 + 0 + (C_{D3} - 1)X_{D0} = \alpha_3. \quad (18)$$

用 (4), (16), (17) 式的强度比实验数据求得各个 C_{ij} 值代入方程 (18) 即可求得待测试样各物相含量。

对于待测试样含 n 相的普遍情形, 联立方程式将为

$$\sum_{i=1}^n X_{i0} = 1;$$

$$\sum_{i=1}^{m_j} (C_{ij} - 1)X_{i0} = \alpha_j \quad 1 \leq j \leq n-1. \quad (19)$$

表 1 求主相含量的非纯物相分别增量法实验结果

样品号	物相 强度及含量	ZnO			LiTaO ₃			α -Al ₂ O ₃		非晶态 SiO ₂
		衍射强度	配制含量	实测含量	衍射强度	配制含量	实测含量	衍射强度	配制含量	配制含量
待测试样 0*		84638	20.0%	19.7%	60843	35.0%	35.7%	27470	30%	15%
参考试样 1*			40.0%			60.0%				
参考试样 2*			80.0%			20.0%				
混合样(0+1)*		111764			68839			11744		
混合样(0+2)*		225740			48943			14368		

表 2 求主相含量的非纯物相连续增量法实验结果

样品号	物相 强度及含量	ZnO			α -Al ₂ O ₃			3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂		杂质相
		衍射强度	配制含量	实测含量	衍射强度	配制含量	实测含量	衍射强度	配制含量	配制含量
待测试样 0*		60296	19.7%	17.0%	33352	19.2%	19.2%	54376	~60%	少量
参考试样 1*			30.1%			69.9%				
参考试样 2*			58.0%			42.0%				
混合样(0+1)*		60322			57334			30657		
混合样(0+1+2)*		90586			61664			21842		

表 3 求全部物相含量的非纯物相分别增量法实验结果

样品号	物相 强度及含量	ZnO			LiTaO ₃			α -Al ₂ O ₃		
		衍射强度	配制含量	实测含量	衍射强度	配制含量	实测含量	衍射强度	配制含量	实测含量
待测试样 0*		98722	20.0%	19.6%	52952	30.0%	29.2%	52232	50.0%	51.2%
参考试样 1*			30.0%			70.0%			40.0%	
参考试样 2*						60.0%				
混合样(0+1)*		95214			69853			20162		
混合样(0+2)*		42073			67851			40231		

增量试样缺相时,对应的 $(C_{ij} - 1) = 0$, 但缺相应符合前述条件。

三、测定实例

用多晶标样 ZnO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiTaO_3 , 莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 以及石英玻璃(非晶态 SiO_2)作为已知物相配制待测试样和各参考试样。根据各物相混合物的四重聚焦照相实验选择各相的不被其他衍射线干扰或重叠的较强衍射线作为该相特定的测量强度的衍射线,它们分别为 $\text{ZnO}(002)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(113)$, $\text{LiTaO}_3(202)$, 莫来石(121)。

实验仪器及条件与文献[4]相同。每个试样亦均经多次制样并测定扣除背景后衍射线的积分强度加以统计平均。三种方法的实验结果如表1—3所示。

求主相含量的非纯物相分别增量法待测试样四相,即 $\text{ZnO} + \text{LiTaO}_3 + \alpha\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{石英玻璃}$,仅希望测定 ZnO 和 LiTaO_3 两相含量。两个参考试样为含量不同的 $\text{ZnO} + \text{LiTaO}_3$ 。待测试样与参考试样相混合的 $(0+1)^*$, $(0+2)^*$ 样比例 $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ 。

求主相含量的非纯物相连续增量法待测试样四相,即 $\text{ZnO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{莫来石} + \text{杂质相}$,仅希望测定 ZnO 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两相。两个参考试样为含量不同的 $\text{ZnO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。混合样 $(0+1)^*$, $(0+1+2)^*$ 配比比例为 $\alpha'_1 = 0.524$, $\alpha'_2 = 0.631$ 。

求全部物相含量的非纯物相分别增量法待测试样三相 $\text{ZnO} + \text{LiTaO}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 混合样比例为 $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ 。

四、讨 论

从表1,2,3的实验结果可知,两种分别增量法的实验测定含量与实际配制的含量十分符合。连续增量法中一个实验结果($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)很好,但另一个实验结果(ZnO)误差偏大些。这与不断混样所可能引致的样品不易均匀及晶粒度变化有关。可见分别增量法的效果要比连续增量法一般说来略好些。但若某些拟测定的物相在待测试样中含量很少时,由于连续增量这些物相有助于提高它们的检测灵敏度,可考虑用连续增量法。

通用的无标样定量相分析新方法^[4]中,吸收系数未知时参考试样缺相的无标样分别混样法以及连续混样法都需用非纯物相的参考试样与待测试样相混合来求得各物相的含量。这种类型的参考试样在这里可以看作为增量试样,这两种方法亦可以看作是“非纯物相增量法”。

参 考 文 献

- [1] L. E. Copeland and R. H. Bragg, *Anal. Chem.*, **30** (1958), 196.
- [2] A. Bezjak and I. Jelenic, *Croat. Chem. Acta*, **43** (1971), 193.
- [3] S. Popović and B. Gržeta-Plenković, *J. Appl. Cryst.*, **12**(1979), 205; **16** (1983), 505.
- [4] 郭常霖、姚公达,物理学报, **34**(1985), 1451.

MULTIPHASE DOPING METHOD IN QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION PHASE ANALYSIS

YAO GONG-DA GUO CHANG-LIN

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The pure doping samples of single phase are necessary to the common doping methods in quantitative X-ray diffraction phase analysis. In this paper, the new multiphase doping method in X-ray quantitative analysis is presented. If the analysis sample contains n phases, $(n-1)$ suitable multiphase reference doping samples are required to determine the amounts of each phase in the analysis sample, but each doping sample would not contain more than $(n-1)$ phases. This method can also be applied to determine only the amounts of several of the phases in the analysis sample. Practical quantitative analysis have proved that, the new method is quite applicable and gives quite precise and satisfactory quantitative analysis results.