

含非晶相样品的X射线衍射无标 定量相分析方法

储 刚

(抚顺石油学院应用化学系, 抚顺 113001)

(1994年7月12日收到)

提出一种以各物相的X射线衍射系数 K 为未知量组成的方程组求解 K 值, 进而求解各物相含量的无标定量相分析方法。该方法不需加入参比物相, 允许待测样品含有一个非晶相。采用了最小二乘方程组的抛弃平均法处理数据求其最优解。

PACC: 6110F; 6140; 0250

1 引 言

近年来发展了一系列X射线无标定量相分析方法, 分为待测样品中不含非晶相和含有非晶相两类^[1-4]。第二类方法虽然能测定含非晶相的待测样品, 但需加入一个与样品无关的参比物相, 增加了衍射谱线的互相干扰; 它是在基体冲洗法^[5]基础上的联立方程组回归求解方法。文献[6]提出的方法, 可不需加入参比物相, 并解决了参考样品相对待测样品多相、缺相时的定量问题, 但由于实验和数据处理繁琐, 导出的表达式无法进行最小二乘法回归分析, 影响了实际应用。本文提出一种以各物相的X射线衍射系数 K 为未知量组成的方程组求解 K 值, 进而求解各物相含量的无标定量相分析方法。该方法不需混入其它物相。允许参考样品相对待测样品缺相、多相及待测样品中含有一个已知化学成份的非晶相。采用最小二乘方程组的抛弃平均法处理数据^[7], 来解决病态方程组的问题, 得到较精确的定量相分析结果。

2 原 理

根据多晶衍射谱线强度公式可知

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

$$\mu_i^* = \sum_{j=1}^n X_{ij} \mu_j, \quad (2)$$

其中 X_{ij} 和 I_{ij} 为第 i 个样品第 j 相的组分含量和待测衍射线的强度, K_i 为与第 j 相性质及待测衍射线有关的常数, μ_i^* 为第 i 个样品的质量吸收系数, μ_j 为 j 相的质量吸收系数。

设有 n 个互相独立的样品, 包含 n 个不同的物相. 令 $K_i = 1/R_i$, 由(1)式有

$$\mu_i^* I_{ij} R_j = X_{ij}. \quad (3)$$

因 $\sum_{j=1}^n X_{ij} = 1$, 由(3)式等号两边求和得

$$\mu_i^* \sum_{j=1}^n I_{ij} R_j = 1. \quad (4)$$

由(3),(4)式得

$$X_{ij} = I_{ij} R_j / \sum_{j=1}^n I_{ij} R_j. \quad (5)$$

将(3)式代入(2)式得

$$\sum_{j=1}^n \mu_j I_{ij} R_j = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6)$$

解(6)式联立方程组得到 n 个 $R_j (j = 1, 2, \dots, n)$, 将其代入(5)式, 即可得到全部物相的组分含量.

由方程组(6)看, R_j 的系数是乘积形式, 允许各参考样品间及待测样品与参考样品间相互缺相, 只要符合一定的缺相规则. 而 Zevin 法^[1]方程组中 X_{ij} 的系数为除商形式, 分母中有 I_{ij} , 不允许缺相, 即 $I_{ij} = 0$ 时无解.

如果某一待测含有一已知成份的非晶相或在各参考样品中均未出现的相, 如 s 样品的第 n 相为非晶相, 此时系数矩阵中的除 s 行 n 列外其余的 $(n-1)$ 行的 n 列均为零, 故由矩阵法可知, I_{in} 可设定任何一个不为零的值. 由(6)式得到的 R_n 代入(5)式得到 X_{in} .

当样品数 $m > n$ 时, 按最小二乘法原理, 可得到如下方程组:

$$\sum_{i=1}^m \mu_p I_{ip} \sum_{j=1}^n \mu_j I_{ij} R_j = \sum_{i=1}^m \mu_p I_{ip} \quad 1 \leq p \leq n. \quad (7)$$

为进一步提高结果的精度, 可采用最小二乘法方程组的抛弃平均法处理数据, 即由 m 个样品中任取 $n+1, n+2, \dots, m-1, m$ 个样品分别代入(7)式, 对 N 个解出的 R_j 值取平均得 $\bar{R}_{j1}$, 将 $|R_j - \bar{R}_{j1}| > q\bar{R}_{j1}$ 的 R_j 抛弃, 剩余的 N_1 个 R_j 的平均值为 $\bar{R}_{j2}$, 重复进行上面的过程. q 的初始值为 100%, 以后每次按 10% 缩小, 直至抛弃到偏差 q 为 20% 为止. 将最终的 $\bar{R}_j$ 代入(5)式, 求得全部试样较精确的相含量 X_{ij} .

3 实 验

选择多晶标样 $\text{MoO}_3 (\mu^* = 111.81 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$, $\text{ZnO} (\mu^* = 50.48 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 (\mu^* = 31.14 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$, $\alpha\text{-SiO}_2 (\mu^* = 34.45 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$, $\text{NaCl} (\mu^* = 76.14 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 作为配制待测试样和参考试样的物相. 根据实验结果选择不被干扰和重叠的各相主要衍射谱线; $\text{MoO}_3(110)$, $\text{ZnO}(101)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(113)$, $\alpha\text{-SiO}_2(101)$ 做为测量强度的衍射线. NaCl 的主要衍射线在混合样品中与其它物相的衍射线重叠严重, 被假定为非晶相, 不测定衍射强度.

用日本理学电机公司的 D/max-RB 转靶衍射仪测定衍射强度, CuK_α 辐射, 40 kV, 50mA, 狭缝系统为 $DS = 1^\circ$, $RS = 0.15\text{mm}$, $SS = 1^\circ$, 后置石墨单色器。采用步进扫描, 步长 $0.02^\circ(2\theta)$, 时间常数 2s, 扫描速度 $0.5^\circ(2\theta)/\text{min}$, 由计算机采集和处理数据, 给出扣除背景后的衍射线积分强度。每个试样均经 3 至 5 次分别制样及测定, 取每个试样的各次测定值的统计平均值为实验强度值。

表 1 列出待测样品及参考样品的物相含量的配比值和特定衍射线积分强度的测定值。

表 1 相组成与实验数据

样品	相	含量/%	积分强度	样品	相	含量/%	积分强度
1	MoO_3	20.0	64221	6	MoO_3	15.0	51834
	ZnO	8.0	44465		ZnO	38.0	237618
	Al_2O_3	18.0	17533		SiO_2	47.0	280698
	SiO_2	20.0	105870	7	MoO_3	20.0	75522
	NaCl	34.0			ZnO	45.0	274848
2	MoO_3	38.0	107605	8	SiO_2	35.0	217062
	ZnO	30.0	129356		MoO_3	32.0	103033
	SiO_2	32.0	155996	9	ZnO	40.0	191843
3	MoO_3	40.0	130497		Al_2O_3	28.0	29463
	Al_2O_3	25.0	26127	10	MoO_3	25.0	95834
	SiO_2	35.0	190420		Al_2O_3	40.0	47550
4	MoO_3	30.0	95738	10	SiO_2	35.0	233629
	ZnO	30.0	159036		MoO_3	20.0	65078
	Al_2O_3	40.0	41735		ZnC	30.0	180253
5	MoO_3	25.0	95560		Al_2O_3	50.0	319436
	Al_2O_3	25.0	35433				
	SiO_2	50.0	327021				

实验数据用 FORTRAN77 语言编制的程序分别进行 K_i 值的最小二乘方程组法和抛弃平均法处理, 给出全部试样的相含量。

4 结果与讨论

从表 2 列出的全部计算结果看, 最小二乘方程组的抛弃平均法处理的数据明显优于用一个最小二乘方程组处理的数据, 尽管计算量很大, 但为避免病态方程组在求解过程中误差的传递和叠加出现的较大误差, 在通常情况下采用最小二乘方程组抛弃平均法处理数据将会得到理想的结果。如任取 n 个方程组成普通联立方程组, 其解得的 K_i 值变化很大, 甚至会出现负值, 结果见表 3。显然任取一个普通联立方程组求解不可能得到可靠的结果。

如果待测样品的非晶相的漫散射峰严重干扰其它物相主要衍射峰, 应采用谱线分离方法处理。有待进一步研究。

表 2 相定量分析结果

样品	相	配比/%	最小二乘法/%	抛弃平均法/%	样品	相	配比/%	最小二乘法/%	抛弃平均法/%
1	MoO ₃	20.0	19.9	20.2	6	MoO ₃	15.0	13.4	13.7
	ZnO	8.0	9.3	9.2		ZnO	38.0	41.2	41.0
	Al ₂ O ₃	18.0	17.4	17.1		SiO ₂	47.0	45.4	45.3
	SiO ₂	20.0	20.5	20.3	7	MoO ₃	20.0	19.1	19.5
	NaCl	34.0	32.8	33.2		ZnO	45.0	46.6	46.3
2	MoO ₃	38.0	36.8	37.4		SiO ₂	35.0	34.3	34.2
	ZnO	30.0	29.7	29.5	8	MoO ₃	32.0	31.6	32.2
	SiO ₂	32.0	33.5	33.1		ZnO	40.0	39.5	39.3
3	MoO ₃	40.0	39.1	39.8		Al ₂ O ₃	28.0	28.9	28.5
	Al ₂ O ₃	25.0	25.1	25.7	9	MoO ₃	25.0	24.3	24.8
	SiO ₂	35.0	35.8	35.5		Al ₂ O ₃	40.0	38.6	38.2
4	MoO ₃	30.0	28.5	29.1		SiO ₂	35.0	37.1	37.0
	ZnO	30.0	31.8	31.6	10	MoO ₃	20.0	16.8	17.2
	Al ₂ O ₃	40.0	39.7	39.3		ZnO	30.0	31.4	31.2
5	MoO ₃	25.0	23.1	23.6		Al ₂ O ₃	50.0	51.8	51.6
	Al ₂ O ₃	25.0	27.2	26.9					
	SiO ₂	50.0	49.7	49.5					

表 3 不同方法求得的 K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 结果

样品	$K_1/10^4$	$K_2/10^4$	$K_3/10^4$	$K_4/10^4$	$K_5/18$
1,2,3,4,5	21.243	24.673	7.612	31.801	1.980
1,2,4,6,8	15.692	43.290	4.796	22.561	2.472
1,4,6,9,10	19.604	26.346	8.708	38.822	1.943
1,3,5,7,9	21.995	32.704	4.833	38.978	1.911
1,7,8,9,10	7.342	-49.245	-2.463	56.821	3.384
1,2,3,9,10	20.982	19.392	4.174	59.817	2.174
1,3,4,8,9	21.632	36.241	4.582	44.343	1.881
1,4,5,6,7	766.227	20.758	2.169	23.324	1.605
1,5,6,7,8	-124.965	17.796	1.674	25.970	1.638
最小二乘法	20.780	30.895	6.497	33.136	1.964
抛弃平均法	20.626	31.452	6.654	33.672	1.952

5 结 论

1. 本文从 $m(m \geq n)$ 个样品中包含 n 个不同物相的普遍情况出发,不需加入参比物相,并允许待测样品含有一个非晶相,对任何一个样品的缺相都有限制,并可进行最小二乘方程组抛弃平均法处理,是普遍适用的无标法。

2. 本法解得的 K_i 值是相对值,但它们的比值是常数,可用于基体清洗法和自清洗法^[4]的计算。在待测样品中无非晶相时,将 K_i 值代入(5)式可进行自清洗法计算。

3. 本方法的 K 值来自全部待测样品,比选用标样配比标定的 K 值有较好代表性,而且计算 K 值与相含量采用同一批次衍射强度值,可避免不同测定批次引入的误差。

- [1] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 147; *ibid.*, **12** (1979), 528.
- [2] G. D. Yao and C. L. Kuo, *Powder Diff.*, **8** (1993), 25.
- [3] 储刚、姜文选, 计算机与应用化学, **7**(1990), 225.
- [4] H. Y. Wang, *Powder Diff.*, **3**(1988), 165.
- [5] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 519.
- [6] 郭常霖、姚公达, 物理学报, **34**(1985), 1451.
- [7] 郭常霖、黄月鸿, 金属学报, **27**(1991), B202.
- [8] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 526.

A STANDARDLESS METHOD OF QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF THE SAMPLE CONTAINING AN AMORPHOUS PHASE BY X-RAY DIFFRACTION

CHU GANG

(Department of Applied Chemistry, Fushun Petroleum Institute, Fushun 113001)

(Received 12 July 1994)

ABSTRACT

A new standardless method of the quantitative phase analysis of the sample containing an amorphous phase by X-ray diffraction is proposed. In this method, a reference phase is not required to be added into the sample under analysis. The set of equations is established, with the unknown quantity K which is the X-ray diffraction coefficient of the phase to be analyzed. The data is processed using the least square equation set to obtain the best solution.

PACC: 6110F; 6140; 0250