

含非晶相样品的 X 射线衍射 增量法定量相分析

储 刚

(抚顺石油学院应用化学系, 抚顺 113001)

(1997 年 4 月 14 日收到; 1998 年 1 月 8 日收到修改稿)

在 Popovic 增量法的基础上提出一种新的 X 射线衍射定量相分析方法, 对已知和未知待测样品所含非晶相的质量吸收系数的两种情况进行了讨论, 可测定样品中的非晶相或未知相的含量. 可用于含非晶相样品的 X 射线衍射定量相分析, 而且对含有 n 相, 其中有非晶相的样品, 只需一次增量其中的 $n-2$ 个晶相, 即可测定样品的全部物相含量. 实验验证采用四组分和五组分的样品, 实验结果与理论完全一致.

PACC: 6110F; 6140; 0250

1 引 言

X 射线衍射定量相分析已被广泛地应用于材料科学与工程的研究中. 众所周知, X 射线衍射定量相分析的独特优点是不仅能确定化学组成, 而且能得到物相的含量. X 射线衍射定量相分析方法被广泛地应用于结晶相的定量分析. 在过去数十年中, 发表了许多有关分析方法的文章. X 射线衍射定量相分析内标法^[1]和基体清洗法^[2]都需要在待测样品中加入参考标相. 如果样品物相比较多, 谱线复杂, 再加入参考标相会进一步增加谱线的重叠机会, 造成标样选择和谱线选择上的困难. Popovic^[3,4]提出了一种对 n 相样品单次增量 $n-1$ 个标相即可获得全部物相含量的增量分析方法. 增量法的明显优点在于免除外加标相衍射谱线的干扰, 而且对于含量低的物相, 可通过两次增量的办法来提高衍射强度测量的准确性. 增量法不适用于含有非晶相成分样品的定量相分析. 对上述的样品采用外标法同样可以进行定量相分析, 而且不需对待测样品做混合处理^[5]. 外标法需要提供待测样品的 $n-1$ 个物相的标相配制的外标样, 而且须已知样品所含非晶相的化学组成. 但 Popovic 增量法和外标法仍是有标法, 需要待测物相的标相, 这是相分析中的一大难题, 有时甚至是不可能的, 致使定量相分析无法进行. 为此 Zevin 提出了无标法^[6], 继之研究者提出各种无标定量相分析方法^[7-9], 使定量相分析冲破原来苛刻的限制条件, 扩大了应用范围, 但要求提供至少与待分析相数目相等的参考样品, 才能应用无标法定量相分析公式. 一般情况下, Popovic 增量法、外标法和无标法不能应用于含有非晶相或未确定相样品的定量相分析.

本文提出一种新的 X 射线衍射定量相分析方法. 对非晶相的质量吸收系数可根据该相的元素组成和元素的质量吸收系数来计算求得. 对含有 n 相, 其中有非晶相的样品, 只

需增量其中的 $n-2$ 个晶相,即可测定样品的全部物相含量.由于该方法不需在待测样品中加入任何参考标相,从而避免了额外线条的增加和减少了谱线重叠的机会.

2 原 理

对含有 n 相的样品 i ,其中第 $n-1$ 相为已知成分的物相,第 n 相为非晶相,根据多晶衍射谱线强度公式,可知

$$I_{i(n-1)} = K_{n-1} \frac{X_{i(n-1)}}{\mu_i^*}, \quad (1)$$

$$\frac{I_{ij}}{I_{i(n-1)}} = \frac{K_j X_{ij}}{K_{n-1} X_{i(n-1)}}, \quad (2)$$

$$\mu_i^* = \sum_{j=1}^{n-2} X_{ij} \mu_j + X_{i(n-1)} \mu_{n-1} + X_{in} \mu_n, \quad (3)$$

$$\sum_{j=1}^{n-2} X_{ij} + X_{i(n-1)} + X_{in} = 1 \quad (j = 1, 2, 3, \dots, n-2), \quad (4)$$

其中 I_{ij} 和 $I_{i(n-1)}$ 分别为 i 样品第 j 相和第 $n-1$ 相衍射线的强度, X_{ij} 、 $X_{i(n-1)}$ 和 X_{in} 分别为 i 样品第 j 相、第 $n-1$ 相和第 n 相组分的重量百分数, μ_i^* 和 μ_j 分别为 i 样品和第 j 相的质量吸收系数, K_j 和 K_{n-1} 分别为与第 j 相和第 $n-1$ 相性质及衍射线有关的常数.

按 $X'_1, X'_2, \dots, X'_{n-2}$ 比例配制标样,其质量吸收系数为 μ_a^* .对 i 样品进行增量,标样在增量样品中的重量百分含量为 W_i ,则对增量后的新样品有

$$I'_{i(n-1)} = K_{n-1} \frac{X_{i(n-1)}(1 - W_i)}{\mu_i^*(1 - W_i) + \mu_a^* W_i}, \quad (5)$$

$$\frac{I'_{ij}}{I'_{i(n-1)}} = \frac{K_j [X_{ij}(1 - W_i) + X'_j W_i]}{K_{n-1} X_{i(n-1)}(1 - W_i)} \quad (j = 1, 2, \dots, n-2), \quad (6)$$

$$\mu_a^* = \sum_{j=1}^{n-2} X'_j \mu_j, \quad (7)$$

其中 I'_{ij} 和 $I'_{i(n-1)}$ 分别为增量后的 i 样品中第 j 相和第 $n-1$ 相衍射线的强度,由(1)和(5)式可得原 i 样品的质量吸收系数为

$$\mu_i^* = \frac{I'_{i(n-1)} \mu_a^* W_i}{(1 - W_i)(I_{i(n-1)} - I'_{i(n-1)})}. \quad (8)$$

由(2)和(6)式可得

$$X_{ij} = \frac{I_{ij} I'_{i(n-1)} X'_j W_i}{(1 - W_i)(I_{i(n-1)} I'_{ij} - I_{ij} I'_{i(n-1)})} \quad (j = 1, 2, 3, \dots, n-2). \quad (9)$$

由(3)和(4)式可得

$$X_{i(n-1)} = \frac{\mu_i^* - \sum_{j=1}^{n-2} X_{ij} \mu_j}{\mu_{n-1} - \mu_n}, \quad (10)$$

$$X_{in} = 1 - \sum_{j=1}^{n-2} X_{ij} - X_{i(n-1)} \quad (11)$$

如果待测样品中非晶相的质量吸收系数 μ_n 已知,则由(9),(10)和(11)式,即可得到 i 样品全部相的重量百分含量.通常情况下,样品含有未知物相,即该物相的质量吸收系数无法根据相的元素组成和元素的质量吸收系数来计算 μ_n 值,无法应用(10)和(11)式求得第 $n-1$ 相和第 n 相的重量百分含量,只能得到这两相的和,但如果能提供 m ($m \geq 2$) 个相组成一致而含量不同的样品时,由(1)和(10)式可得

$$\mu_{n-1} - \mu_n = K_{n-1}(A_i - B_i \mu_n), \quad (12)$$

其中

$$A_i = \frac{\mu_i^* - \sum_{j=1}^{n-2} X_{ij} \mu_j}{I_{i(n-1)} \mu_i^*}, \quad B_i = \frac{1 - \sum_{j=1}^{n-2} X_{ij}}{I_{i(n-1)} \mu_i^*}.$$

对(12)式进行最小二乘法处理,可得

$$\mu_n = \frac{\sum_{i=1}^m A_i \sum_{i=1}^m B_i - \sum_{i=1}^m A_i B_i}{\left(\sum_{i=1}^m B_i\right)^2 - m \sum_{i=1}^m B_i^2}. \quad (13)$$

由(13)式计算的 μ_n 值代入(10)式,即可得到样品全部相的重量百分含量.

3 实 验

实验验证选择多晶标样 MgO ($\mu^* = 27.84 \text{ cm}^2/\text{g}$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\mu^* = 31.14 \text{ cm}^2/\text{g}$), CaCO_3 ($\mu^* = 70.94 \text{ cm}^2/\text{g}$), ZnO ($\mu^* = 50.48 \text{ cm}^2/\text{g}$) 和非晶相 SiO_2 ($\mu^* = 34.45 \text{ cm}^2/\text{g}$) 作为配制待测样品,各标样均为分析纯试剂.根据实验结果选择不被干扰和重叠的各相主要衍射谱线 $\text{MgO}(220)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(104)$, $\text{CaCO}_3(100)$ 和 $\text{ZnO}(101)$ 为测量积分强度的谱线, SiO_2 为待测样品中的非晶相组分.分别配制了 4 个四组分和 3 个五组分的配比样品作为待测样品.增量用的标样按 $\text{MgO}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ 和 $\text{MgO}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 1:1:1$ 配制,分别加入到四组分和五组分的待测样品中.标样在增量后的待测样品中的含量为 $W_i = 30\%$.采用电子天平称重,在玛瑙研钵中充分混合均匀,每个样品的质量在 1—2.5 g 之间.

用日本理学 D/max-RB 衍射仪测定衍射强度, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管压为 40 kV,管流为 50 mA,测角仪半径为 185 mm,光阑系统为 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.15 \text{ mm}$.每个样品填入深度为 0.5 mm 的玻璃试样架中,表面用光滑的平板玻璃压实.采用 θ - 2θ 步进扫描方式,步长为 0.02° ,定时记数时间为 8 s.测量强度的每个样品均经 3 次制样,测量数据经计算机程序处理给出扣除背景和 $\text{K}\alpha_2$ 剥离后的积分强度,对各次测定值进行统计平均得到实验强度值.表 1 和表 2 列出验证本方法可靠性的配比样品测量值.

表 1 四组分样品物相含量的配比值和测定值

样品 No.	物相	衍射积分强度		$X_{理}/\%$	$X_{测}/\%$ μ_n 已知	相对误差/ $\%$	$X_{测}/\%$ μ_n 未知	相对误差/ $\%$
		I_{cps}	I'_{cps}					
1	MgO	18950	32258	19.50	18.82	3.49	18.82	3.49
	Al ₂ O ₃	13391	22620	19.63	19.10	2.70	19.10	2.70
	CaCO ₃	179794	143121	44.22	45.90	-10.38	44.99	-1.74
	SiO ₂			16.65	16.18	2.82	17.09	2.64
2	MgO	21184	33839	18.94	20.23	-6.81	20.23	-6.81
	Al ₂ O ₃	14761	24022	19.55	19.51	0.21	19.51	0.21
	CaCO ₃	129370	100344	31.65	30.76	2.81	29.10	8.06
	SiO ₂			29.86	29.50	1.21	31.16	-4.35
3	MgO	35008	46594	30.75	28.16	8.42	28.16	8.42
	Al ₂ O ₃	25743	33456	29.07	29.79	-2.48	29.79	-2.48
	CaCO ₃	94769	71631	19.59	20.62	-5.26	19.41	0.92
	SiO ₂			20.59	21.43	-4.08	22.64	-9.96
4	MgO	43129	53090	33.84	33.28	1.66	33.28	1.66
	Al ₂ O ₃	34269	39654	37.80	39.29	-3.94	39.29	-3.94
	CaCO ₃	85704	64173	18.94	18.41	2.80	17.91	5.44
	SiO ₂			9.42	9.02	4.25	9.53	-0.85

表 2 五组分样品物相含量的配比值和测定值

样品 No.	物相	衍射积分强度		$X_{理}/\%$	$X_{测}/\%$ μ_n 已知	相对误差/ $\%$	$X_{测}/\%$ μ_n 未知	相对误差/ $\%$
		I_{cps}	I'_{cps}					
1	MgO	18749	25656	15.49	16.96	-9.49	16.96	-9.49
	Al ₂ O ₃	27703	30117	32.50	30.81	5.20	30.81	5.20
	ZnO	28940	44418	14.31	13.40	6.36	13.40	6.36
	CaCO ₃	130464	96909	27.55	29.54	-7.22	29.32	-6.42
	SiO ₂			10.15	9.29	8.47	9.51	6.31
2	MgO	19053	24699	18.83	18.13	3.72	18.13	3.72
	Al ₂ O ₃	19723	24217	21.15	20.60	2.60	20.60	2.60
	ZnO	46563	53817	24.61	24.04	2.32	24.04	2.32
	CaCO ₃	66104	47928	12.56	13.71	-9.16	13.17	-4.86
	SiO ₂			22.85	23.52	-2.93	24.06	-5.30
3	MgO	24770	29621	23.60	22.86	3.14	22.86	3.14
	Al ₂ O ₃	19722	24700	20.79	20.36	2.07	20.36	2.07
	ZnO	77618	89115	24.10	25.51	-5.85	25.51	-5.85
	CaCO ₃	91068	67027	19.23	20.09	-4.47	19.84	-3.17
	SiO ₂			12.28	11.18	8.96	11.43	6.92

4 结果与讨论

比较表 1 与表 2 的实验结果可知,样品的配比含量和测定含量比较符合,说明这种测定方法是可以用于含非晶相样品的 X 射线衍射定量相分析.实验的误差主要因素是强度,它的实验值取决于计数统计,衍射线越强,计数统计误差越小.每个相的质量吸收系数通过每个相的化学组成计算而得,计算误差通过元素质量吸收系数表的误差及化学计算分析相的化学组成偏差而确定.在吸收的测定方法中通常认为用内标相混合的方法与实验测定样品质量吸收系数的方法近似相等.本文根据(13)式得到 SiO₂ 质量吸收系数的测定值是 36.39 cm²/g,与其理论值 34.45 cm²/g 的相对偏差为 -5.63%.当参比相(第 n-1 相)与非晶相(第 n 相)质量吸收系数相近时,由(10)式可知,误差将明显增大,故参比相的选择也很重要.与基体清洗法相比,本文方法不需要外加清洗剂,用增量相的方法通过(9)式清除了基体吸收效应的影响,而且在得到非晶相含量的同时得到了非晶相的质量吸收系数值.由(8)式可知,式中的衍射线强度分别来自原样品和增量后的样品,故对各待测样品的制样方法和测定条件要严格保持一致,因为其差异也是误差的主要来源之一,所以应采用相同的制样方法及在仪器稳定较长时间后进行测定.

表 3 列出基体清洗法和外标法与本文方法的对比测定数据.从结果可知,本文方法和基体清洗法的测定结果相近,都比外标法的精度高.除上述三种方法,其他方法不能用于这类含非晶相样品的测定,虽然内标法可以测定这类样品,但测定过程太复杂.

表 3 基体清洗法和外标法与本文方法的对比测定数据								
样品 No.	物相	本文增量法			基体清洗法		外标法	
		X _理 /%	X _测 /%	相对误差/%	X _测 /%	相对误差/%	X _测 /%	相对误差/%
1	MgO	15.49	16.96	-9.49	17.05	-9.81	17.62	-13.75
	Al ₂ O ₃	32.50	30.81	5.20	31.14	4.18	33.29	-2.43
	ZnO	14.31	13.40	6.36	13.07	8.67	15.26	-7.25
	CaCO ₃	27.55	29.54	-7.22	29.86	-8.38	25.94	6.30
	SiO ₂	10.15	9.29	8.47	8.88	12.51	7.89	22.27
2	MgO	18.83	18.13	3.72	19.56	-3.88	16.52	8.77
	Al ₂ O ₃	21.15	20.60	2.60	20.33	3.88	21.87	3.40
	ZnO	24.61	24.04	2.32	25.28	-2.72	22.65	7.97
	CaCO ₃	12.56	13.71	-9.16	11.35	-10.66	12.13	3.42
	SiO ₂	22.85	23.52	-2.93	23.48	-2.76	26.83	-17.42

5 结束语

在 Popovic 增量法的基础上,提出一种新的 X 射线衍射定量相分析方法,可测定样品中的非晶相或未知相的含量.不需要在待测样品中加入任何参考标相和 X 射线衍射定量相分析所需的标准曲线,直接应用最强的衍射线强度数据,避免了额外线条的增加和谱线

重叠的问题. 通过增量的方法可提高对低含量物相衍射线强度的测定精度. 对含有 n 相, 其中有非晶相的样品, 只需一次增量其中的 $n-2$ 个相, 即可测定样品的全部物相含量. 可作为一种半无标 X 射线衍射定量相分析方法.

- [1] L. Alexander, H. Klug, *Anal. Chem.*, **20**(1948), 886.
- [2] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7**(1974), 519.
- [3] S. Popovic, B. Grzeta-Plenkovic, *J. Appl. Cryst.*, **12**(1979), 205.
- [4] S. Popovic, B. Grzeta-Plenkovic, *J. Appl. Cryst.*, **16**(1983), 505.
- [5] Chu Gang, Sui Qin, *Acta Metallurgica Sinica*, **7**(1994), 179.
- [6] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 147.
- [7] Chu Gang *et al.*, *Chem. J. Chinese Univ.*, **13**(1992), 100(in Chinese).
- [8] G. D. Yao, C. L. Guo, *Powder Diffr.*, **8**(1993), 25.
- [9] Chu Gang, *Acta Physica Sinica*, **44**(1995), 1679(in Chinese).

A DOPING METHOD FOR QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION PHASE ANALYSIS OF SAMPLES CONTAINING AMORPHOUS MATERIAL

CHU GANG

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

(Received 14 April 1997; revised manuscript received 8 January 1998)

ABSTRACT

A new approach for quantitative X-ray diffraction phase analysis of a powder mixture has been developed using the doping method proposed by Popovic. Two cases of known and unknown mass absorption coefficients of amorphous materials are discussed. The weight fraction of amorphous material or unidentified phases can be obtained by this method. For the determination of multicomponent system containing n phases, in which ($n-2$) pure phases are deliberately added, the weight fractions of all n phases can be determined. The procedure has been tested by using four-to five-component samples, the analysis results agree well with the theory.

PACC: 6110F; 6140; 0250