

文章编号: 0254 - 5357(2006)03 - 0215 - 04

X 射线衍射物相定量分析内标法标准曲线库的建立

吴建鹏, 黄剑锋, 贺海燕, 羊 俊

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 咸阳 712081)

摘要: 在 Rigaku D/Max - 2200 型 X 射线衍射仪(XRD)定量分析软件的基础上, 制作了无机非金属材料中常用的 SiO_2 (石英)、 Al_2O_3 (刚玉)、 TiO_2 等 9 种组分用 XRD 采用内标法进行物相定量分析时的标准曲线。结果表明, 这些标准曲线的可信度 R 在 0.928 ~ 0.980。通过对已知含量样品的测量, 分析结果与实际值一致, 说明建立的标准曲线完全可用于高精度物相定量分析。

关键词: 物相定量分析; 内标法; 标准曲线; X 射线衍射

中图分类号: O722

文献标识码: A

Development and Application of a Standard Curve Database in Quantitative Phase Analysis by XRD Based on the Internal Standard Method

WU Jian-peng, HUANG Jian-feng, HE Hai-yan, YANG Jun

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 712081, China)

Abstract: Based on the quantitative analysis software attached in Rigaku D/Max-2200 X-ray diffractometer, a standard curve database for quantitative phase analysis by XRD with internal standard method for 9 inorganic compounds including quartz, corundum, TiO_2 , etc. was developed. The reliability of the standard curve database has been validated by the quantitative phase analysis of samples with assigned values. The results are in good agreement with due values with reliability of 0.928 ~ 0.980, which indicates that the database is suitable for the high-precision XRD quantitative phase analysis.

Key words: quantitative phase analysis; internal standard method; standard curve; X-ray diffraction

X 射线衍射(XRD)物相定量分析已被广泛地应用于材料科学与工程的研究中。XRD 物相定量分析方法有内标法^[1-2]、外标法^[3]、绝热法^[4]、增量法^[5]、无标样法^[6]、基体冲洗法^[7]和全谱拟合法^[8-9]等常规分析方法^[10-19]。内标法、绝热法和增量法等都需要在待测样品中加入参考标相并绘制工作曲线, 如果样品含有物相较多, 谱线复杂, 再加入参考标相会进一步增加谱线的重叠机会, 给定量分析带来困难。无标样法、基体冲洗法和全谱拟

合法等分析方法, 虽然不需要配制一系列内标标准物质和绘制标准工作曲线, 但需要繁琐的数学计算, 其实际应用也受到一定限制。外标法虽然不需要在样品中加入参考标相, 但需要用纯的待测相物质制作标准曲线, 这在实际应用中也是极为不便的, 而且外标法的定量分析精度不如内标法高。

本文在 Rigaku D/Max - 2200 型 X 射线衍射仪定量分析软件的基础上, 制作了无机非金属材料中常用的 SiO_2 (石英)、 Al_2O_3 (刚玉)、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、

收稿日期: 2005-12-28; 修订日期: 2006-03-09

基金项目: 陕西省教育厅科学研究项目(06JK334); 陕西科技大学博士科研基金资助项目(BJ05 - 3)

作者简介: 吴建鹏(1961 -), 男, 陕西武功人, 副教授, 从事无机非金属材料及 X 射线衍射分析。E-mail: wujianpeng@sust.edu.cn。

CaCO₃、BaCO₃、MgO、ZnO、TiO₂等9种物质用XRD采用内标法进行物相定量分析时的标准曲线,这些标准曲线的可信度R均大于0.9并接近于1。同时,配置了一系列分别含有上述9种物质已知含量的样品,用制作的标准曲线对这些样品进行了定量分析,分析结果和设计值一致。

1 X射线衍射物相定量分析的原理

设样品由N个物相组成,采用衍射仪测定时,由Alexander和Klug^[20]导出的N相中第J相的衍射强度公式为:

$$I_J = K_J \frac{V_J}{\bar{\mu}} \tag{1}$$

式(1)中,I_J为试样中J相衍射峰的积分强度;K_J为强度表达式中与试样的种类、数量均无关的常数项;V_J为试样中J相所占的体积分数; $\bar{\mu}$ 为试样的平均吸收系数。

式(1)为XRD物相定量分析的基本方程。该式说明试样中J相的衍射强度I_J和J相所占的体积分数V_J成正比,与样品的平均吸收系数 $\bar{\mu}$ 成反比。

若以V_M和 μ_M 分别表示除J相外试样的体积分数和平均吸收系数,则:

$\bar{\mu} = \mu_J V_J + \mu_M V_M$,因 $V_J + V_M = 1$,故式(1)可写成:

$$I_J = \frac{K_J V_J}{V_J(\mu_J - \mu_M) + \mu_M} \tag{2}$$

式(2)中的体积分数V_J以w_J(质量分数)代入,得:

$$w_J = \frac{V_J \cdot \rho_J}{V_J \cdot \rho_J + V_M \cdot \rho_M}$$

即: $I_J = \frac{K_J \cdot w_J}{\rho_J[\mu_J/\rho_J - \mu_M/\rho_M] + \mu_M/\rho_M} \tag{3}$

式(3)中,w_J为J物质的质量分数; μ_M/ρ_M 为除J相外试样的平均质量吸收系数。因:

$$\bar{\mu}/\rho = (\mu/\rho)_J \cdot w_J + (\mu/\rho)_M \cdot (1 - w_J)$$

式(3)可写成: $I_J = \frac{K_J \cdot w_J}{\rho_J \cdot (\bar{\mu}/\rho)} \tag{4}$

因 ρ_J 仅取决于被检的J物质,可视为常数,所以式(4)又可写成:

$$I_J = K_J \frac{w_J}{(\bar{\mu}/\rho)} \tag{5}$$

式(5)中, $(\bar{\mu}/\rho)$ 是由N个物相组成的样品的平均质量吸收系数。该式说明J相的衍射强度与J相在样品中的质量分数w_J成正比,与样品的平均质量吸收系数 $\bar{\mu}$ 成反比。

2 内标法物相定量分析的原理

在样品中混入一定量的已知物质,测定已知物质和被测物相的衍射强度,以其强度比作图,可得样品的平均质量吸收系数的变化值。

在x克样品中加入y克内标样(已知),那么混合样品中的内标物质和被检相(即J相)的质量分数分别为 $y/(x+y)$ 和 $xw_J/(x+y)$ 。若以I_J和I_S分别表示J相和内标物质S的衍射线强度,代入式(5)得:

$$I_J = K_J \left(\frac{xw_J}{x+y} \right) / (\bar{\mu}/\rho)$$
$$I_S = K_S \left(\frac{y}{x+y} \right) / (\bar{\mu}/\rho)$$
$$I_J/I_S = K_{JS} \frac{x}{y} w_J \tag{6}$$

式(6)中,K_{JS}=K_J/K_S。若x/y为常数,即得出:

$$I_J/I_S = K_I w_J \tag{7}$$

式(7)中,K_I=K_{JS}·x/y。该式表明,在待测样品中加入一定比例的内标物质时,被测相的浓度w_J与衍射线强度比I_J/I_S呈线性关系,与待测样品的平均吸收系数变化无关。若以这种方法作出定标曲线,则在被测样品中每次以一定的比例加入标样,以此法计算两衍射线的强度比,作出一系列对应的检量线,就可以进行定量计算。

3 实验

3.1 仪器及测试条件

用Rigaku D/Max-2200型X射线衍射仪(日本理学公司)测定衍射强度,Cu K α 辐射,闪烁计数器前加石墨单色器,管压40 kV,管流40 mA,测角仪半径185 mm,光阑系统为:发散狭缝(DS)1°,防散射狭缝(SS)1°,接收狭缝(RS)0.3 mm。每个样品填入深度为0.5 mm的玻璃样品架中,表面用光滑的平板玻璃压实。采用 $\theta \sim 2\theta$ 步进扫描方式,步长0.02°,定时计数时间为2 s。为了减小因样品混合不均匀引起的误差,每个样品均经两次制样并重复测量,测量数据经计算机程序处理给出平滑、扣除背景和K α_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。

用感量为0.01的电子天平进行样品配制时的称量。

3.2 样品的选取

分别选取石英(SiO₂)、刚玉(Al₂O₃)、Cr₂O₃、

Fe₂O₃、CaCO₃、BaCO₃、MgO、ZnO、TiO₂ 等 9 种分析纯试剂,作为配制待测样品的原料。先对这些纯试剂进行 XRD 物相定性分析,以确保其都是均一的单相物质,即不能有同素异构相存在。以纯 Si 粉作为内标物,用分析纯无水乙醇作为湿式混合的添加试剂。

3.3 内标曲线的制作及验证定量分析

对所选试样按照不同的组合方式进行组合。然后将试样以一定的比例混合,设 A、B 为所选需进行定量分析并为制作内标曲线的试样,将各组试样按表 1 配比配成 4 组样品。然后将配置的样品用玛瑙研钵通过研磨使其充分混匀,一般混合研磨时间不少于 2 h。

表 1 制作内标曲线的样品配方^①

Table 1 Compositions of the samples for the preparation of internal standard curves

样品 编号	w _B /%			样品 编号	w _B /%		
	A	B	Si		A	B	Si
1	20	80	20	3	60	40	20
2	40	60	20	4	80	20	20

① A、B 为所选试样。

根据衍射峰不能重叠的原则分别选取配制样品中各组分的待测衍射峰,并选取各衍射峰的起始角和终止角,按程序测量各衍射峰的积分强度后即可得到测量该物相所需的内标曲线。图 1 是实验中制作的 Cr₂O₃ 的定标曲线示意图。由图可见,其可信度 (*R*) 达到了 0.949,大于 0.9 并接近于 1。表明该曲线可以满足用内标法进行物相定量分析的要求^[21]。

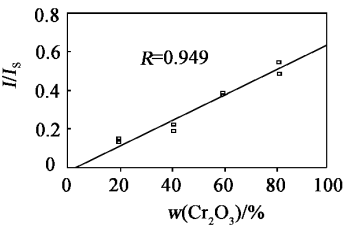


图 1 Cr₂O₃ 的内标曲线

Fig. 1 Internal standard curve of Cr₂O₃

为了验证所制作标准曲线的实用性,分别配制了一系列含量已知的验证样品,采用和测绘定标曲线时完全相同的制样方法和测量条件用所制作的标准曲线进行验证测量。图 2 给出了 Cr₂O₃ 配制含量为 *w* = 70% 时的测量结果示意图。表 2 给出了制作

9 种组分样品内标曲线的验证测量结果和可信度。

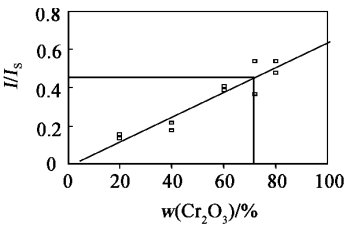


图 2 Cr₂O₃ 的测量结果

Fig. 2 Determination results of the prepared sample with 70% Cr₂O₃
配制含量为 *w*(Cr₂O₃) = 70%。

表 2 9 种组分样品内标曲线的可信度和验证测量结果
Table 2 Confidence levels and validation results of the internal standard curves for 9 different samples

样品 组分	w _B /%		可信度 <i>R</i>		样品 组分	w _B /%		可信度 <i>R</i>
	设计值	实测值				设计值	实测值	
SiO ₂	10	10.76	0.957		BaCO ₃	30	31.19	0.948
	30	31.21				90	89.01	
Al ₂ O ₃	10	11.11	0.977		MgO	30	28.67	0.938
	30	30.21				90	90.66	
Cr ₂ O ₃	10	11.84	0.949		ZnO	10	10.17	0.980
	70	71.40				70	69.64	
Fe ₂ O ₃	10	9.57	0.928		TiO ₂	50	51.92	0.944
	70	71.86				70	70.42	
CaCO ₃	30	30.35	0.970					
	50	50.94						

4 分析讨论

由表 2 可见,所制作的 9 种组分样品外标曲线的可信度 *R* 都大于 0.90,均可满足理论要求^[11],但表中可信度的数据有大有小,这主要是由于配制样品时的均匀性差异引起的。本实验中,样品的均匀性是通过研磨方式来进行的,由于样品量较少(每组样品仅为 1 g),而且样品本身粒度较细,同时还要确保样品在研磨过程中不发生相变,因此只能是轻轻地研磨,这样要使样品达到充分均匀存在一定难度。在内标法中,不管是制作标准曲线还是实际测量,由于都要加入内标物,而且内标物的加入量较少(仅为样品量的 20%),这更增加了样品均匀的难度。实验中发现,内标物本身在样品中的均匀性就是实验中的一大难点。通过实验发现,混匀样品时,用无水乙醇湿混比普通干混效果好。另外,适当延长研磨时间,对于提高样品的均匀性以至于提高最终制作的内标曲线的可信度都是有利的,研磨时间一般不少于 2 h。

对比表2的验证测量结果可以看到,样品中待测组分在高、中、低不同的含量范围内,实测值和实际值均有良好的一致性,表明用内标曲线法进行物相定量分析可行。由表中数据可见,内标曲线的可信度愈高,测量结果和设计值的偏差愈小,因此,在制作内标曲线时,提高其可信度就显得尤为重要。

5 参考文献

- [1] 南京大学地质学系矿物岩石教研室. 粉晶 X 射线物相分析[M]. 北京:地质出版社,1980:103-208.
- [2] Chung F H. Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns[J]. *J Appl Cryst*,1975,8(1):17-19.
- [3] CHU G, SUI Q. External Standard Method of Quantitative X-ray Diffraction Phase Analysis of Samples Containing a Morpous Material[J]. *Acta Metallurgica Silica*, 1994,7(3):179-182.
- [4] Popovics, Grzeta-Plenkovicb. The Doping Method in Quantitative X-ray Diffraction Phase Analysis Addendum [J]. *J Appl Cryst*,1983,16(5):505-507.
- [5] 储刚. 含非晶样品的 X 射线衍射增量定量相分析方法[J]. 物理学报,1998,47(7):1143-1145.
- [6] 吴万国,阮玉忠. X 射线衍射无标定量分析法的研讨[J]. 福州大学学报,1997,25(3):37-40.
- [7] 沈春玉,储刚. X 射线衍射定量相分析新方法[J]. 分析测试学报,2003,22(6):80-82.
- [8] 洪汉烈,陈建军,杨淑珍,等. 水泥熟料定量分析的全谱拟合法[J]. 分析测试学报,2001,20(2):5-8.
- [9] 于全芝,宋连科,迟艳玲,等. 多晶材料 X 射线衍射定量分析的多项式拟合法[J]. 光谱学与光谱分析, 2004,24(2):248-250.
- [10] 刘仕子. X 射线衍射定量相分析的策略架构[J]. 岩矿测试,2001,20(2):81-87.
- [11] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射[M]. 北京:化学工业出版社,2004:482-484.
- [12] 郭常霖. 求解 X 射线定量分析最小二乘方程组的抛弃平均法[J]. 金属学报,1991,49(3):202-206.
- [13] 马礼敦. X 射线粉末衍射的新起点——Rietveld 全谱拟合[J]. 物理学进展,1996,16(2):251-265.
- [14] 刘红超,郭常霖. 研究固体微结构的 X 射线粉末衍射全谱图拟合方法[J]. 物理学进展,1996,16(2):229-244.
- [15] 常世安,孙序. 微量样品的 X 射线定量相分析[J]. 中国有色金属学报,1998,8(4):621-625.
- [16] 孙文华,魏铭鉴,秦麟卿. 呼吸尘埃中游离晶态 α -石英的 X 射线外标法测定[J]. 分析测试学报, 1996,15(2):62-64.
- [17] 林金辉. 多相体系中非晶态二氧化硅的 X 射线衍射定量分析[J]. 矿物岩石,1997,17(4):22-25.
- [18] 洪汉烈,赵曼曲. 水泥熟料 X 射线定量物相分析方法的对比研究[J]. 分析仪器,2001(2):22-23.
- [19] Bish D L, Post J E. Quantitative Mineralogical Analysis using the Rietveld Full-pattern Fitting Method[J]. *American Mineralogist*,1993,78:932-940.
- [20] Alexander L E, Klug H P. Basic Aspects of X-ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures[J]. *Anal Chem*,1948,20:886-894.
- [21] Hill R J, Howard C J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data using the Rietveld Method[J]. *J Appl Cryst*,1987,20:467-474.

《中国无机分析化学文摘》2007 年征订启事

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准,1984 年创刊,公开发行(刊号 ISSN 1003-5249/CN 11-1835/O6)。本刊以文摘、简介及题录形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300 余种及各种会议论文集、新标准、新书目等,年收录文献 3 000 篇左右,栏目分为:一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等十二大类。为便于读者检索,每期附有按被检测元素及阴离子编排的索引。读者对象:冶金、有色金属、地质、机械、半导体材料、宇航、核技术、石油、化工、建材、环保、食品、农林、医药、卫生防疫、商品检验等部门分析工作者及有关院校师生。

在每次全国科技文献检索期刊评比中本刊均获奖。本刊是了解国内无机分析动态的窗口;是检索国内文献的理想工具;是普及推广新技术的阵地;是分析工作者的得力助手。

本刊 2007 年出版四期(季刊)及 2007 年年度主题与作者索引一本,激光照排,胶版印刷,大 16 开,每期 120 页左右,定价 14.00 元,全年订费为 70.00 元(含邮费)。2007 年仍由编辑部发行。

欲订者请向编辑部索取订单并汇款至:

北京西直门外文兴街 1 号 北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部

邮政编码:100044 电话:(010)88399621 传真:(010)68342279