

X 射线强度权重因子定量相分析

15
56-59

陈今农 秦力川
(重庆建筑大学材料科学与工程系 400045)

T66503.4
TH744.4

摘要 提出了X射线衍射强度的权重因子定量相分析的新方法。它克服了传统的标样和无标定量分析方法只选定试样各待测相中一条面网衍射峰的强度值作为定量分析的缺点。本文的方法,对样品进行一次制样和测量,然后对样品中各待测相的 n 条面网衍射峰的强度求出权重因子,进一步求出试样中各物相的相对百分含量。

关键词 X射线衍射; 权重因子; 定量相分析
中图分类号 TU502.4

混合物相 X 射线定量相分析的重要依据在于衍射强度与物相含量之间存在的函数关系。但由于衍射强度受到样品消光效应,显微吸收及择优取向等多因素的影响,有时会导致衍射强度的严重失真。在 X 射线衍射定量相分析的方法中,无论是传统的内标法还是 Chung 提出的掺比强度法以及 Zevin 提出的无标样法,都是无例外地以待测物相某一条特定衍射峰强度比值作为测量数据,为了克服和减少择优取向等因素对测量结果的影响,必须对该特定衍射峰强度进行多次测量,然后用数学方法(如 Horta 反极图法和 Gullberg 多线法)换算成无规取向的衍射强度值,过程相当繁杂和麻烦,同时,试样制备时要求每个试样至少重复三遍制样,每次制成的试样要进行三次衍射强度测量,工作量大,因此,X 射线衍射定量相分析长期以来被视为一项困难工作。本文依据误差理论,提出以混合物特测相 n 条面网衍射峰强度的权因子进行定量分析,就可以测定样品中各物相的相对百分含量,因而方法简便,推广应用十分方便。

1 原 理

一种物相的 X 射线衍射花样是该物相内部结构特征的反映,因而根据混合物中各物相的衍射峰强度比,就可以推算出各物相的相对百分含量,例如采用 K 值法 X 射线定量相分析时,某物相衍射强度权重因子与该物相在样品中的含量有如下关系:

$$X_{\alpha} = \frac{W_{\alpha}}{W_{\alpha}} Q_{\alpha} \quad (1)$$

其中 Q_{α} 为强度权重因子,其值为

$$Q_{\alpha} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I_{\alpha i}}{K_i I_i} \right) \quad (2)$$

式中:

$$K_i = \frac{W_i'}{W_{\alpha}'} \left(\frac{L_{\alpha i}}{L_i} \right) \quad (3)$$

其中 X_{α} ——待测样品中 α 物相按权重因子值测定的含量;
 n —— α 物相衍射强度测量数;

收稿日期: 1999-01-04

陈今农,男,1955年生,工程师

K_i^2 ——参比强度系数;

$I_{\alpha i}$ ——待测样品加入参比物质后, α 物相 i 条面网衍射峰累积强度;

$I_{r i}$ ——待测样品加入参比物质后, 参比物质 (r) i 面网衍射峰累积强度;

(I_{α}) ——参比试样中 α 物相 i 条面网衍射累积强度;

(I_r) ——参比试样中参比物质 (r) i 面网衍射峰累积强度;

W_{α} ——待测样品加入参比物质时, 所取待测样品的质量;

W_r ——待测样品加入参比物质后, 参比物质 (r) 的质量;

W_{α}^0 ——参比试样中纯 α 物相的质量;

W_r^0 ——参比试样中参比物质 (r) 的质量;

注: 参比试样是指求 K_i^2 值时所配制的试样。

含量误差按下式求出来

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{ni} - \bar{X}_i)^2}{n-1}} \quad (4)$$

σ_i 的值愈小表明测定该物相按权重因子计算的含量 \bar{X}_i 与 X_{ni} 真值的偏差愈小, 精确度高, 即权重因子值的可信程度愈高。

测定含量值对真值的误差为 $\Delta X_i = |\bar{X}_i - X_i| \leq 5\%$, 即在国标 GB5225 规定的误差限以内。

2 实验及结果分析

2.1 实验条件选择

X 射线衍射仪应具备高分辨率、高稳定度及小的计数误差。考虑到测量的精确误差 $\leq 5\%$ 的要求, 仪器综合稳定度必须优于 1% 。本次实验选用日本理学 D/MAX-3C 自动衍射仪。仪器功率 $45 \text{ kV} \times 35 \text{ mA}$, 辐射 $\text{Cu-K}\alpha$ 或 $\text{Mo-K}\alpha$, 扫描速度 $0.25 \sim 1/\text{min}$, 时间常数 $2 \sim 4 \text{ s}$, 峰高应大于背底波动幅度的 4 倍为宜。衍射线强度测量选用扫描积分计数法则, 所得积分强度已由仪器扣出本底。

2.2 试样制备

1) 待测样品配制: 配制的一组待测样品由萤石、冰洲石、赤铁矿组成, 各相份的质量及百分含量见表 1。各物相配比前通过 320 目筛, 配好的样品在玛瑙乳钵中研磨 40 min 。

2) 参比物质的确定: 参比物质应具备高纯度及化学性质稳定。故选择锌白为本次实验的参比物质, 由于锌白在制样时无择优取向, 有不与样品衍射峰重叠而又有足够强度的测试峰值, 且无毒、

表 1 待测样品配制质量比值及各物相衍射线位置选择

| 物 相 | 质 量 (g) | 质量比值 (%) | 各物相衍射线位置的晶面位置 (HKL)/d(A) |
|----------------------------------------|------------|-------------|-------------------------------------|
| 冰洲石 (CaCO_3) | 1.051 3 | 20.97 | (104)/3.03, (116)/1.87, (113)/2.285 |
| 赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) | 1.313 4 | 26.20 | (104)/2.69, (110)/2.51, (116)/1.69 |
| 萤石 (CaF_2) | 2.648 9 | 52.83 | (111)/3.15, (220)/1.93, (311)/1.65 |
| 锌白 (ZnO) | 1.212 5 | | (110)/2.48 |
| (参比物质) | | | |

价廉、易获得。

3) 测量衍射线的选定: 考虑到混合物各相分衍射线相互重叠的影响, 选定的衍射线峰形不重叠, 强度足够, 待测相与参比物的测试峰尽可能地靠近。一般以各物相的强线为主。本次实验选择各物相的三条强线为测量衍射线, 见表 1。

2.3 测定结果及误差分析

1) 待测物相 K 值测定: 选择待测物和参比物质纯样, 按 1:1 质量比配制参比试样, 按公式 (3) 测定各物相 K 值, 其测定结果列于表 2。

表 2 参比试样各物相配比及 K 值强度测定

| 参比试样 | 质量比 | 衍射线强度值 | | | K 值 | | |
|--------------------------------------|-------|----------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| CaCO ₃ : ZnO | 1 : 1 | 16 910 : 7 268 | 1 147 : 7 268 | 707 : 7 268 | 2.33 | 0.158 | 0.097 |
| Fe ₂ O ₃ : ZnO | 1 : 1 | 2 601 : 3 395 | 1 778 : 3 395 | 1 172 : 3 395 | 0.766 | 0.524 | 0.345 |
| CaF ₂ : ZnO | 1 : 1 | 45 230 : 8 041 | 7 806 : 8 041 | 1 237 : 8 041 | 5.625 | 0.970 | 0.150 |

2) 实验样品各物相含量测定: 配制的实验样品各物相含量测定结果列于表 3, 各物相 X 射线衍射谱略。

表 3 实验样品衍射强度及各物相含量值

| 物 相 | 衍射线测量位置 (hkl) h / k / l (A) | | | 衍射线测量强度 | | | 各物相含量值(%) | | |
|--------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|-----------------------|---------|-------|-----|-----------|-------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| CaCO ₃ | $\frac{(104)}{3.03}$ | $\frac{(116)}{1.87}$ | $\frac{(113)}{2.285}$ | 3 488 | 264 | 228 | 19.42 | 21.68 | 30.496 |
| Fe ₂ O ₃ | $\frac{(110)}{2.69}$ | $\frac{(110)}{2.51}$ | $\frac{(311)}{1.65}$ | 1 461 | 826 | 578 | 24.75 | 20.45 | 21.74 |
| CaF ₂ | $\frac{(111)}{3.15}$ | $\frac{(220)}{1.93}$ | $\frac{(311)}{1.65}$ | 21 987 | 4 069 | 707 | 50.71 | 54.41 | 61.14 |
| ZnO | $\frac{(101)}{2.48}$ | | | | | | | | |

误差分析: 实验样品各物相含量误差按公式 (4) 计算, 结果见表 4。

以上测定结果可以看出, 样品中各待测物相的含量真值对各物相按权重因子计算的含量值的误差均 < 5%, 完全符合国标 GB5225 所规定的误差限范围, 本次测定结果的误差主要来源于: (1) 仪器稳定度受外电源波动影响; (2) 存在显微吸收效应; (3) 存在择优取向; (4) 测量的衍射线数目少; (5) K 值本身的测量误差。

表 4 实验样品各物相测定的含量及误差值

| 物 相 | 实际含量 λ_i (%) | 测定含量 \bar{X}_n (%) | 含量误差 (σ_i) | 测量值真值误差 $\Delta\lambda_i$ (%) |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------------|
| CaCO ₃ | 20.97 | 23.865 | 2.047 | 2.895 |
| Fe ₂ O ₃ | 26.20 | 22.314 | 2.748 | 3.886 |
| CaF ₂ | 52.83 | 55.420 | 1.813 | 2.590 |

3 结 论

1) 本文以 K 值法为例详细论述了 X 射线强度权重因子定量物相分析的原理及实验测定过程, 它适用于各种内标和无标法定量相分析, 此法改变了 X 射线定量分析中以各物相某一条特定衍射线强度比值测算其含量的传统方法, 采用 X 射线强度权重因子定量相分析, 可以减少择优取向、显微吸收效应等的影响, 使测量结果更接近各物相的真实含量。

2) 本次实验分析, 对实验样品各物相均选取了三条衍射峰为强度测量线, 在可能的条件下应尽量选取 $n \geq 3$ 条以上的衍射峰作为强度测量线, 以减小强度权重因子数值误差, 提高可信程度, 但应注意, 选取衍射线的位置以低角区为宜, 且衍射线峰高应大于背底 4 倍以上。

3) 样品测定过程中, 应确保仪器实验条件一致, 对待测样品的制备和测量, 要连续不间断地完成操作全过程。无论采用标样和无标样 X 射线强度权重因子定量分析时, 毋须对样品进行重复制样和测量。因而可以简化繁杂的实验程序, 省时省力、简便实用, 具有普遍性和适用性。

参 考 文 献

- 1 李树棠. 金属 X 射线衍射与电子显微分析技术. 中南矿冶学院, 北京: 冶金工业出版社, 1980
- 2 金属材料定量相分析——X 射线衍射 K 值法. 中华人民共和国国家标准 GB5225-85, 国家标准局, 1985
- 3 X-Ray Diffraction Procedures Klug and Alexander, 2nd Ed. 1974
- 4 南京大学地质系矿物岩石教研室编. 粉晶 X 射线物相分析. 北京: 地质出版社, 1980
- 5 L. S. Zevin, J. APPL. Cyst. 10(1977). 147; 12(1979). 582
- 6 F. H. Chang, J. APPL. Cyst. 7(1974). 519; 526

Quantitative Phase Analysis of Weight Factors of X-ray Intensity

Cheng Jingnong Qing Lichuan

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045)

Abstract A new method is applied in this article to the quantitative phase analysis for weight factors of X-ray diffraction intensity. This method overcame the defect of traditional sampling and quantitative analysis method which only single out one plane web diffraction peaks for quantitative analysis from the phases of the sample to be tested. The method applied in this article is that the sample processing and taking measurements to the samples only once, then determining the weight factors by the intensity corresponding to n X-ray diffraction peaks from the phases of the sample to be tested. Thus we can get the relative percentage of each phase in the sample.

Key Words X-ray diffraction; weight factors; quantitative phase analysis

(上接第 48 页)

参 考 文 献

- 1 钱觉时, 等. 粉煤灰—石灰—硫酸盐系统. 新型建筑材料, 1998, 8
- 2 肖保怀. 常温常压粉煤灰活性激发的基本系统及其适应性研究. [学位论文]. 重庆建筑大学, 1997
- 3 王 智. 粉煤灰活性激发基本系统中石灰因素的研究. [学位论文]. 重庆建筑大学, 1998

Research and Production of Non-Fired and Non-Steam-Cured Clinker-Free Fly Ash Bricks

Lu Hao Qian Jueshi Meng Zhiliang Wang Zhi

(Dept. of Materials Science and Engineering, Chongqing Jianzhu University, 400045)

Abstract A fly ash brick is developed by using fly ash-lime-sulphate system as the binding material, added with certain quantities of aggregates and moulded by press, which can yield 28-day compressive strength up to 20 MPa under normal curing conditions. The factors affecting the strength of product are analyzed.

Key Words fly ash; non-fired and non-steam-cured; clinker-free; press forming