

复相 X 射线定量分析中一种改进的外标法

钟福民 杨传铮

(中国科学院上海冶金研究所)

在 X 射线定量相分析的外标法中有 Leroux 等人^[1]解决二元物相系的方法,它需用实验来作校正曲线,且难以推广到复相系。1966 年, Karlark 和 Burnett^[2]提出能解决多相系且衍射线重叠的外标法,当无重叠线时,由于实验和计算比较繁杂,因而很不方便。此短文提出一种简化的外标法。

一、原理

在一个有 n 种物相的试样中,由 Alexander 方程^[3]有

$$I_i = \frac{K_i}{\mu \rho_i} \cdot x_i, \quad (1)$$

其中 K_i 是与 i 相的性质和仪器的几何学有关的常数, μ 为该试样的质量吸收系数, ρ_i 和 x_i 分别为 i 相的密度和重量分数。如果我们取未知试样中存在的 n 种纯相制成已知 x'_i 的外标试样,则类似(1)式有

$$I'_i = \frac{K_i}{\mu' \rho_i} \cdot x'_i, \quad (2)$$

两式相除,得

$$\frac{I_i}{I'_i} = \frac{\mu'}{\mu} \cdot \frac{x_i}{x'_i}, \quad (3)$$

$$x_i = \frac{I_i}{I'_i} \cdot \frac{\mu}{\mu'} \cdot x'_i.$$

由 $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ 有

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \left[\frac{I_i}{I'_i} \cdot \frac{\mu}{\mu'} \cdot x'_i \right]$$

$$= \frac{\mu}{\mu'} \sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i}{I'_i} \cdot x'_i \right) = 1,$$

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i}{I'_i} \cdot x'_i \right)}. \quad (4)$$

将(4)式代入(3)式得

$$x_i = \frac{I_i}{I'_i} \cdot \frac{x'_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i}{I'_i} \cdot x'_i \right)}. \quad (5)$$

(5) 式中, x'_i 为已知, I_i/I'_i 可由实验求得, x_i 便可求出。若外标试样按 1:1:1:…:1 的配比制成,则(5)式简化为

$$x_i = \frac{I_i}{I'_i} \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i}{I'_i} \right)}. \quad (6)$$

在这种情况下,只需测得 I_i/I'_i 值,就可求得未知样品中各相的重量分数 x_i 。

二、实验结果和讨论

为了验证上述公式的可行性,作为一个例子,我们测定了 α -Al₂O₃-CeO₂-ZnO 三元物相系。样品之粉末均经 400 目过筛,研磨混样二小时。用 CuK_α 辐射在带有石墨单色器的衍射仪上测量 α -Al₂O₃ 的 {113}, GeO₂ 的 {111} 和 ZnO 的 {100} 衍射线的积分强度。其

表 1 实验分析实例

试样 强度	试样			外标样	试样				
	1	2	3		重量分数(%)				
I_{CeO_2}	214388	198119	223671	189278	CeO ₂	原 配 比 测定结果	58.0 57.8	38.6 38.6	71.9 72.3
I_{ZnO}	59501	530704	32710	74364	ZnO	原 配 比 测定结果	40.0 40.7	26.6 26.7	26.6 26.9
$I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	451	15311	224	16290	α -Al ₂ O ₃	原 配 比 测定结果	2.0 1.4	34.7 34.7	1.3 0.9

(下转第 680 页)