X 射线衍射复相定量分析中一种改进的 K 值法

杨传铮　　钟福民

（中国科学院上海冶金研究所）

一、原　　理

X射线定量分析方法一般采取两种方案，一种是在计算公式中消去 K_i，$\bar{\mu}$ 由实验求得，另一种是在计算公式中消去 $\bar{\mu}$，由实验求 K_i。1974 年，Chung[1,2]提出的"K值法"，又称"基体消除法"是一种在计算公式中消去 $\bar{\mu}$，由实验求 K_i 的方法，它已获得较广泛的应用，其原理如下：

在一个含有 n 种相的未知样品中，加入一个试样中不存在的已知重量分数为 x_f 的纯相 f 作消除剂，制成一个试样，对于 i 相和 f 相有

$$I_i = \frac{K_i}{\bar{\mu}\rho_i} x'_i, \tag{1}$$

$$I_f = \frac{K_f}{\bar{\mu}\rho_f} x_f, \tag{2}$$

这里 I_i，I_f 是 i 相和 f 相选定衍射线的积分强度，K_i，K_f 是与 i 相和 f 相的性质和仪器的几何学有关的常数，$\bar{\mu}$ 是样品的质量吸收系数，ρ 为密度．两式相除得

$$\frac{I_i}{I_f} = \frac{K_i\rho_f}{K_f\rho_i} \cdot \frac{x'_i}{x_f}. \tag{3}$$

由于 $x'_i = x_i(1 - x_f)$，则有

$$x_i = \frac{I_i}{I_f} \cdot \frac{K_f\rho_i}{K_i\rho_f} \cdot \frac{x_f}{1 - x_f}. \tag{4}$$

将纯的 i 相和消除剂 f 按一定比例（一般为 1:1）制成一系列二元参数试样，得

$$\left(\frac{I_f}{I_i}\right)_{1:1} = \frac{K_f\rho_i}{K_i\rho_f}, \tag{5}$$

$$x_i = \frac{I_i}{I_f} \cdot \left(\frac{I_f}{I_i}\right)_{1:1} \cdot \frac{x_f}{1 - x_f}. \tag{6}$$

(5)式则为基体消除法的工作方程．

如果不是在未知样品中加入原样中不存在的消除剂纯相，而是将样品中某个含量较少的相 f 增加一定的量，这样得到以增量相为消除剂的定量相分析方法[3]．如果在未知样品中不是加入一个纯相，而是指定样品中某个相 m 为参考．类似于(3)式，对原样则有

$$x_i = \frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m} \cdot x_m. \tag{7}$$

由 $\Sigma x_i = 1$ 得

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m} x_m\right) = x_m \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m}\right) = 1,$$

$$x_m = \left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m}\right)\right]^{-1}. \tag{8}$$

将(8)式代入(7)式，得

$$x_i = \frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m} \cdot \left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m}\right)\right]^{-1}. \tag{9}$$

按重量比为 1:1:…:1 的 n 个纯相制成参考样品[3]，由(7)式得

$$\left(\frac{I_m}{I_i}\right)_{1:1} = \frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m},$$

故最后得

$$x_i = \frac{I_i}{I_m}\left(\frac{I_m}{I_i}\right)_{1:1} \left\{\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{I_i}{I_m}\left(\frac{I_m}{I_i}\right)_{1:1}\right]\right\}^{-1}. \tag{10}$$

由(10)式可得到未知样品中 n 个相的重量分数 x_i。

二、分析实例

为了验证 (10) 式，作为一个例子我们对 Cu-Ni-Si 三元物相系进行了分析，其实验结果

表 1　分 析 实 例

样品编号		1			2			3		
相		Cu	Ni	Si	Cu	Ni	Si	Cu	Ni	Si
原配比(%)		30	20	50	20	50	30	50	30	20
测定结果(%)	指定 Cu	29.65	20.36	49.99	18.87	51.78	29.35	51.47	30.94	17.60
	指定 Ni	29.65	20.36	49.99	18.87	51.77	29.36	51.47	30.94	17.60
	指定 Si	29.65	20.36	49 99	18.87	51.77	29.36	51.47	30.94	17.60
相对误差(%)		−1.17	+1.80	−0.02	−5.65	+3.56	−2.17	+2.94	+3.13	−12.00

如表 1 所示，测量结果良好.

三、讨　论

1. 误差

实验测量结果的相对误差见表 1．由表 1 可知，除第 3 号试样的 Si 相对误差偏大外，其它均较为满意．由 (10) 式可知，误差的主要来源是未知试样的强度比$\frac{I_i}{I_m}$和参考试样的强度比$\left(\frac{I_m}{I_i}\right)_{1:1}$，它取决于原样和参考的制样质量(即供测量强度的试样的非择尤取向性和非均匀性)及强度测量的准确度．就工作方程而言，其分母$\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{I_i}{I_m}\cdot\left(\frac{I_m}{I_i}\right)_{1:1}\right]$是求和形式，因此正负差误可以相互抵消．对同一样品中的每个相为常数，故在同一样品中各相测量结果的相对误差主要取决于各相与指定参考相的强度比．由于$\left(\frac{I_m}{I_i}\right)_{1:1}$ $(i=1,2,\cdots n)$ 仅由一个参考试样求得，$\frac{I_i}{I_m}$由未加入任何标样的原样求得，因此减少了影响测量准确度的因素．

2. 与其它方法的比较

与内标法、增量法和K值法相比，此法实验手续明显简化，减少在未知样品中加入标样的麻烦，K值比可由一个已知重量分数比的参考样品求出，减少了差误的来源．如每个相均选择最强线作测量线，$\frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m}$可由 JCPDS 编辑出版的 PDF 卡片索引中的$\frac{I_m}{I_c}\Big/\frac{I_i}{I_c}$求得．对于同类样品，$\frac{K_m\rho_i}{K_i\rho_m}$一旦求得，只需实验测量原样即可求解，故可视为一种无标样法．此法不足之处是待测样中不能存在非晶相，测量线不能重叠．

参 考 文 献

[1] F. H. Chung, Adv. X-ray Anal., Plenum Press, Vol. 17, (1973), 106.
[2] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974), 519.
[3] 钟福民、杨传铮、李润身，理化检验（物理分册），**20** (1984),29.

(上接第 138 页)

[7] W. Su, J. Schrieffer and A Heeger, *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 2099.
[8] W. Su and J. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981), 741.
[9] 孙　鑫，自然杂志，**8** (1985), 21；孙　鑫，自然杂志，**8** (1985), 97.
[10] J. Kosterlitz and D. Thouless, *J. Phys. C*, **6** (1973), 1181.
[11] K. Klitzing et al., *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 494.
[12] D. Tsui et al., *Phys. Rev. Lett.*, **48** (1982), 1559.
[13] R. Laughlin, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1395.
[14] C. Grimes and G. Adams, *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976), 145; S. Allen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **38** (1977), 980.