

复相 X 射线定量分析中的一种内标法

钟福民 杨传铮

(中国科学院上海冶金研究所)

近年来,复相的 X 射线定量分析有很大发展.总结现有的各种方法可知, X 射线定量相分析出于两种考虑,一种在计算式中消除吸收系数 $\bar{\mu}$, 常数 K 由实验求得或由理论计算得;另一种是在计算式中消去 K , 而 $\bar{\mu}$ 由实验求得或由理论计算得. 凡由理论计算 K 或 $\bar{\mu}$ 的方法统称无标样法, 凡由实验求 K 或 $\bar{\mu}$ 的方法统称为标样法. 现有的内标法^[1]、增量法^[2]和 K 值法^[3]都是由实验求 K 的方法. 我们探索了实验求 K 的简化外标法^[4]和以增量相为消除剂的方法^[5], 也探索了由实验求 $\bar{\mu}$ 值比的方法. 本文中提出一种 $\bar{\mu}$ 和 K 均在公式中消去的新方法.

一、原理

如果有 n 个待测样品, 每个样品中有 n 个相, 要求测定每个样品中的各相重量分数 x_{ij} , 其中 i 表示相序号, J 表示试样序号.

把样品中不存在的一种纯相标以重量分数为 x_s , 加入到每个样品中, 使原样品中的 x_{ij} 变为 x'_{ij} , 于是有

$$I_{ij} = K_i \rho_i^{-1} \left(\frac{x'_{ij}}{\bar{\mu}_J} \right), \quad (1)$$

$$I_{is} = K_i \rho_i^{-1} \left(\frac{x_s}{\bar{\mu}_J} \right), \quad (2)$$

两式中 $J = 1, 2, \dots, N$. 将(1)式和(2)式相除, 消去 $\bar{\mu}_J$, 得

$$\frac{I_{ij}}{I_{is}} = \frac{K_i \rho_i^{-1}}{K_i \rho_i^{-1}} \cdot \frac{x'_{ij}}{x_s} \quad J = 1, 2, \dots, N, \quad (3)$$

将(3)式中的第 1 个式 ($J = 1$) 与其它各式相除, 即消除 $K_i \rho_i^{-1} / K_i \rho_i^{-1}$, 经整理后得,

$$\left. \begin{aligned} x_{i2} &= \frac{I_{i2}}{I_{i1}} \cdot \frac{I_{i1}}{I_{i1}} \cdot x'_{i1}, \\ &\vdots \\ x_{iN} &= \frac{I_{iN}}{I_{i1}} \cdot \frac{I_{i1}}{I_{i1}} \cdot x'_{i1}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

分别对(4)式中各式求和, 并注意

$$\sum_{i=1}^n x'_{ij} = 1 - x_s,$$

得

物理

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \left(x'_{i1} \cdot \frac{I_{i1}}{I_{i1}} \cdot \frac{I_{i2}}{I_{i1}} \right) &= 1 - x_s, \\ &\vdots \\ \sum_{i=1}^n \left(x'_{i1} \cdot \frac{I_{i1}}{I_{i1}} \cdot \frac{I_{iN}}{I_{i1}} \right) &= 1 - x_s, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

因为第 J 个已加入内标的样品与第 J 个待求原样间各相的重量分数有如下关系:

$$x'_{ij} = x_{ij}(1 - x_s). \quad (6)$$

所以将(6)式代入(5)式后即可得

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \left(x_{i1} \cdot \frac{I_{i1}}{I_{i1}} \cdot \frac{I_{i2}}{I_{i1}} \right) &= 1, \\ &\vdots \\ \sum_{i=1}^n \left(x_{i1} \cdot \frac{I_{i1}}{I_{i1}} \cdot \frac{I_{iN}}{I_{i1}} \right) &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(7)式包括 $(n-1)$ 个方程, 加上 $\sum_{i=1}^n x_{i1} = 1$, 即可

求解第一号样品中各相的重量分数. 同理, 可求解其它各样品中各相的重量分数. 最后写出求解第 K 号样品的一般形式的方程组:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_{iK}}{I_{iK}} \cdot \frac{I_{iJ}}{I_{iJ}} x_{iK} \right) = 1 \quad J = 1, 2, \dots, K, \dots, N, \quad (8)$$

这就是本方法的工作方程. 值得注意的是, (8)式包括了 N 个方程 ($J = 1, 2, \dots, K, \dots, N$), 每个方程包括 n 项 ($i = 1, 2, \dots, n$). 显然(8)式为非齐次线性方程组, 需要时可写成矩阵式:

$$Ax = B.$$

二、分析实例

为了验证本方法是否正确, 我们实验测定了 TiO_2 - ZnO - α - Al_2O_3 三元系样品. 以 $x_s = 25.00\%$ 的 CeO_2 作为内标加入待测样品, 在日本理学生产的 12kW 转靶衍射仪上, 用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射和石墨单色器, 用连续扫描求和方式分别测量 TiO_2 , ZnO - α - Al_2O_3 和 CeO_2 的最强衍射线强度, 所测结果列于表 1 中, 为了便于比较, 还用其它方法进行实验测定, 结果也列入表 1 中.

1) 待发表.

表1 本法测定的一个实例及其与其它方法的比较

试样号 (J)		1			2			3			
物相 (i)		TiO ₂	ZnO	α-Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	α-Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	α-Al ₂ O ₃	
原配比 (%)		30	50	20	50	20	30	22.22	33.33	44.44	
测定结果 (%)	本法	CeO ₂ (25%) 结果	27.9	53.0	19.1	51.8	20.2	28.0	21.4	34.5	44.1
		相对误差	-7%	+6%	-4.5%	+3.6%	+1.0%	-6.6%	-3.7%	+3.5%	-1.0%
	K 值法	CeO ₂ (25%) 结果	25.4	48.4	19.7	47.2	18.4	28.9	19.5	31.5	45.4
		相对误差	-15.3%	-3.2%	-1.5%	-5.6%	-8.0%	-3.7%	-12.2%	-5.5%	-1.5%
	增量法	增量相及分数	20%TiO ₂ 5%ZnO			15%Al ₂ O ₃ 10%ZnO			10%Al ₂ O ₃ 15%TiO ₂		
		结果	26.4	44.2	29.4	46.8	20.1	33.1	21.3	36.3	42.4
		相对误差	-12.0%	-11.6%	+47%	-6.4%	+0.5%	+10.3%	-4.1%	+8.9%	-4.6%
	Zevin 法 已知 μ _i	结果	28.9	50.8	20.3	48.0	20.1	31.9	20.9	32.6	46.5
		相对误差	-3.7%	+1.6%	+1.5%	-4.0%	+0.5%	+6.3%	-5.9%	-2.2%	+4.6%

三、讨 论

由表1给出的各种方法测定结果的相对误差可知,本方法与 Zevin 方法^[5]的结果一致,均比 Chung^[3]的 K 值法和 Popovic^[2]的复相增量法的误差小。很有趣的是,在实验中有意识把内标相和消除剂相完全一致(即进行重量分数计算时所用的强度数据完全一样),而测定结果的相对误差却有较大差别。这充分说明了用二元参考样品来求 K 值比所引入的误差。

另外,测量结果的相对误差在同一待测样品中各相上的分布,本法是比较均匀的。而 K 值法和增量法则很不均匀。对于 K 值法而言,这可能是由于在用二元参考相求 K 值比时,消除剂与各相的作用(如微吸收效应)是不同的。

由上可知,本法的误差来源少,误差仅决定于实验测定时加入内标的各样品各相的强度测量误差。偶然误差有正,有负。本法计算重量分数的方程组为求和形式,因此可部分相消。这可能是本法较准的原因。

在解决 n 个样品(每个样品又包括 n 种物相)的复相 X 射线定量分析中, Zevin 方法是一种适用性较广的方法,但对 μ 未知的样品,在用混合法求 μ 值比时,计算结果中可能出现负数,同时还要求各样品中物相

含量差别越大越好,故在实际上往往行不通。本方法却不存在这样的问题。

与 K 值法相比较,本方法无需求 K,减少 n 个参考样品的制作和实验测量;与增量法相比较,它不要求有 (n-1) 个样品中存在的纯相。但本方法与 Zevin 法一样要求有 n 个样品。此外,由于本方法采用求和方式的归一化条件,所以对含有非晶相的样品是不适用的。

由于本方法可采用矩阵形式,所以只需把非齐次方程组的各个与测量强度数据直接相关的系数求出,然后调用标准的矩阵计算程序即可完成计算。

感谢许顺生研究员审阅了本文,并提出了宝贵意见。

参 考 文 献

- [1] L. E. Alexander and H. P. Klug, *Anal. Chem.*, **20** (1948), 886.
- [2] S. Popovic' and B. Grgeta-Plenkovic', *J. Appl. Cryst.*, **12** (1979), 205.
- [3] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7**(1974), 519;526.
- [4] 钟福民、杨传铮、李润身,理化检验(物理分册), **20** (1984), 29.
- [5] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, **10** (1977), 147; **12** (1979), 582.