

# 一种新的 X 射线衍射物相定量法——J 值法

乐秀虎 朱伟新 张友生

(上海第一钢铁厂钢铁研究所)

## 摘 要

本文提出的 J 值法是一种新的 X 射线衍射物相定量法。每次测量需配制由两个混合试样组成的试样系。在两个混合试样中,参考物质及待测相的衍射峰总共有四个。它们之间强度的比值即为 J 值。在样品条件固定时, J 值只与待测相在待测试样中的含量百分数有关。本方法吸取了 K 值法及增量法的优点,并可对两个混合试样的配比量进行优选,使测量在最佳条件下进行。织构及微吸收效应会使强度的测量值发生偏差,其它方法必须对强度作一些修正,而本方法的主要特点是可以避免这些修正。K 值法是本方法的一个特例。两次验证的结果表明,本方法相当准确。

## 一、问题的提出

四十年前, Alexander<sup>[1]</sup> 奠定了用 X 射线衍射进行物相定量的理论基础以来,有不少方法问世。1974 年, Chung<sup>[2]</sup> 提出的 K 值法(亦称基体冲洗法)较为成熟,并开始在各个领域内得到应用。X 射线衍射定量法一般都要求对衍射线强度作必要的修正,否则会使结果有较大的偏差。这些修正,或者方法较为复杂,或者尚未找到妥当的解决方法。本文提出一种不需进行修正也不会带来很大误差的新方法——J 值法。

## 二、原 理

在多相物质中,第  $i$  相的某根衍射线强度<sup>[3]</sup>

$$I_i = \frac{R \cdot K_i \cdot \bar{V} \cdot \bar{\rho}}{2 \cdot \bar{\mu}_i \cdot \rho_i} \cdot X_i, \quad (1)$$

式中  $X_i$  为第  $i$  相的重量百分数,  $R$  为物理仪器常数,  $\bar{V}$  为试样的衍射体积,  $\bar{\rho}$  为试样的密度,  $\bar{\mu}_i$  为试样的线吸收系数,  $\rho_i$  为第  $i$  相的密度,  $K_i$  为物相实验系数,它只与物相  $i$  及衍射线有关。把待测试样配制成一个试样系。试样系由两个混合试样组成。每个混合试样都由三部分组成,即待测试样 T, 参考物质 R, 纯的待测相 P。两个混合试样中各自的重量百分数分别

为  $T_1, R_1, P_1$  及  $T_2, R_2, P_2$ 。参考物质与待测相的衍射强度分别为  $I_r$  和  $I_p$ 。要注意的是,  $I_p$  由两部分贡献而成,它们是外加的纯待测相和待测试样中固有的待测相。

根据(1)式,对第  $j$  个混合试样有

$$I_{rj} = R \cdot K_r \cdot \frac{\bar{V}_j \cdot \bar{\rho}_j}{2 \bar{\mu}_{1j} \cdot \rho_r} \cdot R_j, \quad (2)$$

$$I_{pj} = R \cdot K_p \cdot \frac{\bar{V}_j \cdot \bar{\rho}_j}{2 \bar{\mu}_{1j} \cdot \rho_p} \cdot (P_j + X \cdot T_j), \quad (3)$$

$X$  为待测相在待测试样中的重量百分数。

$$\text{定义 } J = \left( \frac{I_{r1}}{I_{p1}} \right) / \left( \frac{I_{r2}}{I_{p2}} \right), \quad (4)$$

将(2)式,(3)式代入(4)式,经过整理后,得

$$X = \frac{P_2 \cdot R_1 - J \cdot R_2 \cdot P_1}{J \cdot R_2 \cdot T_1 - T_2 \cdot R_1} \quad (5)$$

## 三、方法的特点及其论证

**1. 消除择优取向和微吸收的影响** 在影响强度的诸因素中,择优取向最为严重,无法避免,又很难完善地修正,而 J 值法能够对择优取向作出自动修正。这是 J 值法最主要的优越性。

这一特点的论证如下:设在第一个混合试样中,参考物质在检量峰的极点密度为  $\rho_{r1}^*$ , 待测相在它自己的检量峰上的极点密度为  $\rho_{p1}^*$ 。在第二个混合试样中,它们分别为  $\rho_{r2}^*$  及  $\rho_{p2}^*$ 。把 J 值中所包含的四个强度值对择优取向进行修

正,那么

$$J = \left( \frac{I_{r1}/\rho_{r1}^*}{I_{p1}/\rho_{p1}^*} \right) / \left( \frac{I_{r2}/\rho_{r2}^*}{I_{p2}/\rho_{p2}^*} \right).$$

可以认为,  $\rho_{r1}^* = \rho_{r2}^*$ ,  $\rho_{p1}^* = \rho_{p2}^*$ , 因为它们的波动已被多次测量消除了。分子分母的  $\rho^*$  值相约,  $J$  值的表达式仍为(4)式。

对于显微吸收效应的修正,亦可得到同样的结论。根据 Brindley 的理论,显微吸收因子  $\tau$  跟待测相的线吸收系数  $\mu$  及混合试样的线吸收系数  $\bar{\mu}$  有关。假定两个混合试样的线吸收系数相近,那么两个混合试样中参考物质的  $\tau$  值相近,待测相的  $\tau$  值也相近。分子分母中的  $\tau$  值分别相约,  $\tau$  值的表达式仍然不变。

“两个混合试样的线吸收系数相近”这一条件,可以通过对二个混合试样的配比量的优选,人为地得到。

**2. 忽略重叠峰对测量结果的影响** 众所周知,目前重叠峰分离是件麻烦的事情。峰的重叠将使检量峰的强度测量值发生偏差。在  $J$  值法中,  $J$  值表达式中的分子、分母均会因此而发生偏差。  $J$  值作为一种强度的比例系数,发生的偏差量将会减少。也就是说,  $J$  值对重叠峰所带来的影响起了一种降低或消除作用。

**3. 不要求每次测量条件都严格保持一致**  $J$  值是一种强度比,并未出现几个强度的和或者差。因此,实验条件的变动对它的影响是很小的。

**4. 混合试样中配比量的优化** 强度的涨落及一些系统误差会使强度的测量值偏离真值,使  $J$  值发生偏差,从而使  $X$  值也有偏差。对(5)式的两边取一阶导数,可以得到  $\frac{\Delta X}{\Delta J}$  的表达式。

目标函数为  $\frac{\Delta X}{\Delta J}$ 。选择  $R_1, P_1, R_2, P_2$ , 使目标函数取极小值,从而使  $x$  值的偏差降到最低。用步长加速法进行优选时,可加一些约束条件,其中包括使“两个混合试样的线吸收系数相近”。

#### 四、实验验证及结论

使用日本理学电机株式会社的 D/MAX-

IIIA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 50 kV, 35 mA, 石墨单色器, DS 及 SS 为  $1^\circ$ , RS 为 0.15,  $R_{SM}$  为 0.8, 步进扫描, 步长  $0.02^\circ$ , 设定时间 10 s。在仪器满载稳定 1.5 h 后开始测量。制样用背装法。测量强度值需制样三次,每次制样需测量三次,然后取平均值,不需要经过任何修正。

第一次验证: 待测试样是三元的 ( $0.1\alpha\text{-Fe} + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。待测物相为  $\alpha\text{-Fe}$ , 用 (110) 峰作检量峰。参考物质选  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 用 (040) 峰。在以下三种情况下进行测量: (1) 用  $J$  值法, 对两个混合试样的配比量不优选。取  $R_1 = 0.25, P_1 = 0, R_2 = 0.2, P_2 = 0.25$ 。(2) 用  $J$  值法, 对配比量进行优选。取  $R_1 = 0.343, P_1 = 0, R_2 = 0.29, P_2 = 0.31$ 。(3) 用  $K$  值法, 强度不经任何修正。测  $K$  值时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与  $\alpha\text{-Fe}$  的重量之比为 1.32 比 1。在混合试样中, 待测试样与参考物质的重量之比为 3:1。结果如表 1 所示:

表 1

		$I_{r1}$	$I_{p1}$	$I_{r2}$	$I_{p2}$	$J$ 值	$X(\%)$
$J$ 值法	优选	22211	10337	20920	60580	6.222	10.14
	不优选	16241	17208	10396	46971	4.264	12.45
$K$ 值法(不修正)		65230	107485	16241	17208	—	16.25

第二次验证: 待测试样是三元的 ( $0.1\text{TiO}_2 + 0.2\alpha\text{-Fe} + 0.7\text{SiC}$ )。待测物相为  $\text{TiO}_2$ , 用 (110) 峰作检量峰。参考物质选  $\text{ZnO}$ , 用 (100) 峰。对配比量进行优选, 得到  $R_1 = 0.3418, P_1 = 0, R_2 = 0.1477, P_2 = 0.18, I_{r1} = 119239, I_{p1} = 23185, I_{r2} = 39725, I_{p2} = 69139, J = 0.8951, X = 9.61\%$ 。两次验证结果都相当准确。  $J$  值法是由  $K$  值法发展而成的。  $J$  值法保留了  $K$  值法的主要特点, 即加入参考物质。在  $K$  值法中, 由于测定  $K$  值时, 只用了参考物质及纯的待测物相, 没有把它放在待测试样的背景下加以考察。而在  $J$  值法中, 两个混合试样的主要成分都是待测试样, 两次测量都是在样品条件较为接近的情况下进行的。  $J$  值, 作为四

(下转第 736 页)