

扩展的联立方程 K 值法

——一种无标样 X 射线定量相分析方法

王红鹰

(上海科学技术大学材料科学系)

X 射线定量相分析方法一般分为标样法和无标样法。刘沃垣^[1]和 Zevin^[2]分别提出的无标样法和分属标样法都要求有几个样品,每个样品都包含几个物相。姚公达和郭常霖^[3]针对这个问题对 Zevin 法作了改进,解决了缺相问题。本文也针对上述问题提出一种扩展的联立方程 K 值法。该法所用的参考样品的相数可以和待测样品不同,既可以缺少某些相,又可以多出其它相,且无论是缺相还是多相,只要待测样品中的 $(n_0 - 1)$ 个相在参考样品中出现过,则参考样品中未出现过的那个相可以是非晶态。

一、基本原理

1. 参考样品缺相的联立方程 K 值法

如待测样品含 n_0 个物相,这时需要有 $(n_0 - 1)$ 个参考样品。每个参考样品中的相数 n_i 可小于 n_0 , 其范围是 $1 \leq n_i \leq n_0$, 但必须符合缺相规则——主对角线规则,即所有样品(包括待测和参考样品)中的相能够只通过行间交换就能排列成主对角线各元素都不为零的方阵(以相作为方阵的元素)。

如果待测样品 0^* (以下把 0^* 样品作为待测样品,其他号数的样品都是参考样品)中 $(n_0 - 1)$ 个相在参考样品中出现过,则参考样品中未出现的那个相可以是非晶态。

例如,待测样品 0^* 含 A, B, C, D 四相 ($n_0 = 4$), 参考样品 1^* 含 A, B 二相 ($n_1 = 2$), 参考样品 2^* 含 B, C 二相 ($n_2 = 2$), 参考样品

3^* 含 A, C 二相 ($n_3 = 2$), 这时 D 相可以是非晶态。

总共四个样品中的相可以只通过行交换排列成主对角线各元素都不为零的方阵:

$$\begin{pmatrix} A & B & 0 & 0 \\ 0 & B & C & 0 \\ A & 0 & C & 0 \\ A & B & C & D \end{pmatrix}$$

因此,参考样品虽然缺相,但符合主对角线规则,可以应用联立方程 K 值法。向 $0^*, 1^*, 2^*, 3^*$ 样品分别混入重量分数为 $x'_{E0}, x'_{E1}, x'_{E2}$ 和 x'_{E3} 的纯 E 相(对 E 的要求与 K 值法^[4]中对参考样品的要求相同)。由 K 值法有:

$$X'_{A0} = \frac{I'_{A0}}{K_E^A} \cdot \frac{X'_{E0}}{I'_{E0}}, \quad (1)$$

式中 X'_{A0} 和 I'_{A0} 分别为 0^* 和纯 E 的混合样品中 A 相重量分数和特定衍射线强度,

$$K_E^A = \frac{K_A}{K_E}$$

是 A 相对于 E 相的“参考强度比”。类似地可推出

$$\begin{cases} x'_{B0} = \frac{I'_{B0}}{K_E^B} \cdot \frac{X'_{E0}}{I'_{E0}}, & x'_{C0} = \frac{I'_{C0}}{K_E^C} \cdot \frac{X'_{E0}}{I'_{E0}}, \\ x'_{A1} = \frac{I'_{A1}}{K_E^A} \cdot \frac{X'_{E1}}{I'_{E1}}, & x'_{B1} = \frac{I'_{B1}}{K_E^B} \cdot \frac{X'_{E1}}{I'_{E1}}, \\ x'_{B2} = \frac{I'_{B2}}{K_E^B} \cdot \frac{X'_{E2}}{I'_{E2}}, & x'_{C2} = \frac{I'_{C2}}{K_E^C} \cdot \frac{X'_{E2}}{I'_{E2}}, \\ x'_{A3} = \frac{I'_{A3}}{K_E^A} \cdot \frac{X'_{E3}}{I'_{E3}}, & x'_{C3} = \frac{I'_{C3}}{K_E^C} \cdot \frac{X'_{E3}}{I'_{E3}}. \end{cases} \quad (1')$$

此外,某相 i (i 可代表 A, B, C, D 中任一相)在原样品中的重量分数 X_{ij} ($j = 0, 1, 2,$

3) 和在加入纯 E 相后的样品中的重量分数 X'_{ij} 之间就在着如下关系:

$$X'_{ij} = X_{ij} \cdot (1 - X'_{Ej}). \quad (2)$$

利用归一化关系, 将(1),(1')和(2)式整理后, 可得

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{I'_{A0}}{K'_E} + \frac{I'_{B0}}{K'_E} + \frac{I'_{C0}}{K'_E} \right) \cdot \frac{X'_{E0}}{I'_{E0}} + X_{D0} \\ & \quad \cdot (1 - X'_{E0}) = 1 - X'_{E0}, \\ & \left(\frac{I'_{A1}}{K'_E} + \frac{I'_{B1}}{K'_E} + 0 \right) \cdot \frac{X'_{E1}}{I'_{E1}} = 1 - X'_{E1}, \quad (3) \\ & \left(0 + \frac{I'_{B2}}{K'_E} + \frac{I'_{C2}}{K'_E} \right) \cdot \frac{X'_{E2}}{I'_{E2}} = 1 - X'_{E2}, \\ & \left(\frac{I'_{A3}}{K'_E} + 0 + \frac{I'_{C3}}{K'_E} \right) \cdot \frac{X'_{E3}}{I'_{E3}} = 1 - X'_{E3}, \end{aligned} \right.$$

式中所有衍射线强度均可由实验测定, 各 X'_{ij} 是已知的. 对(3)式求解, 可得一组 K'_E 值, 并可直接得出 X_{D0} . 将各 K'_E 代入(1)和(1')式, 可得一组 X'_{ij} 值, 代入(2)式, 即可求出各 X_{ij} .

显然, 如果 0* 样品中所有 n_0 个相在参考样品中都出现过, 例如上例中 1* 样品如含 A, B, D 三相, 则所有相都必须是结晶态, 都必须测其强度. 这时, (3)式中第一个方程中的

$$X_{D0} \cdot (1 - X'_{E0})$$

应改为 $\frac{I'_{D0}}{K'_E} \cdot \frac{X'_{E0}}{I'_{E0}}$, 第二个方程中等式左边要加上 $\frac{I'_{D1}}{K'_E} \cdot \frac{X'_{E1}}{I'_{E1}}$ 一项.

2. 参考样品多相的联立方程 K 值法

所谓多相, 即参考样品中含有待测样品所没有的其他相. 这时, 能否应用联立方程 K 值法进行定量相分析的唯一判据仍然是主对角线规则 (与方法 1 中缺相的主对角线规则完全相同). 同样, 0* 样品中在参考样品内未出现过的那个相可以是非晶态. 例如, 0* 样品含 A, B, D 三相 ($n_0 = 3$), 1* 样品含 A, C 二相 ($n_1 = 2$), 2* 样品含 B, C 二相 ($n_2 = 2$), 3* 样品含 A, B, C 三相 ($n_3 = 3$), 这时 D 相可以是非晶态.

虽然参考样品中多出了 C 相, 但由于该组样品符合主对角线规则, 因此仍然可以应用联立方程 K 值法. 分别向各样品中混入重量分数

为 $X'_{E0}, X'_{E1}, X'_{E2}$ 和 X'_{E3} 的纯 E 相, 可得线性方程组为

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{I'_{A0}}{K'_E} + \frac{I'_{B0}}{K'_E} + 0 \right) \cdot \frac{X'_{E0}}{I'_{E0}} + X_{D0} \\ & \quad \cdot (1 - X'_{E0}) = 1 - X'_{E0}, \\ & \left(\frac{I'_{A1}}{K'_E} + 0 + \frac{I'_{C1}}{K'_E} \right) \cdot \frac{X'_{E1}}{I'_{E1}} = 1 - X'_{E1}, \quad (4) \\ & \left(0 + \frac{I'_{B2}}{K'_E} + \frac{I'_{C2}}{K'_E} \right) \cdot \frac{X'_{E2}}{I'_{E2}} = 1 - X'_{E2}, \\ & \left(\frac{I'_{A3}}{K'_E} + \frac{I'_{B3}}{K'_E} + \frac{I'_{C3}}{K'_E} \right) \cdot \frac{X'_{E3}}{I'_{E3}} = 1 - X'_{E3}. \end{aligned} \right.$$

后面的步骤同方法 1. 同样, 如 0* 样品中所有 n_0 个相都在参考样品中出现过, 则所有相都必须必须是结晶态, 都必须测其强度.

注意, 在参考样品为多相的情况下, 要符合主对角线规则, 总样品数必须等于所有样品中的总相数. 如果参考样品中总共多出 m 个相, 则要求有 $(n_0 + m - 1)$ 个参考样品. 在本例中, $m = 1$.

二、 验 证

本方法只需将同一样品中其他各相强度与 E 相强度进行比较, 并且不同样品中各相强度互不相关, 这是它与 Zevin 法有显著区别的特点. 因此, 在一组定量相分析中, 允许各样品之间的实验条件变动. 为了清楚地体现这个特点, 特引用姚公达和郭常霖在不同实验中^[4]的强度测定值来验证本文介绍的方法 1——参考样品缺相的联立方程 K 值法.

姚公达和郭常霖在一组定量相分析中, 测定了含 ZnO + LiTaO₃ + 非晶态 SiO₂ + α -Al₂O₃ 的样品中三个结晶相的强度, 以后又在另一组完全不同的定量相分析中测定了同样含 ZnO + LiTaO₃ + α -Al₂O₃, 但物相含量互不相同的两个样品中所有相的强度, 而且所选的特定衍射线都是: ZnO(002), α -Al₂O₃(113), LiTaO₃(202). 因此, 如以 ZnO + LiTaO₃ + 非晶态 SiO₂ + α -Al₂O₃ 的样品作为待测样品与纯 E 相的混合样品, 以其他两个样品作为混入纯 E 相的参考样品, 以 α -Al₂O₃ 作为参考物质

表 1*

| 物相 强度 及含量 样品 | ZnO | | | LiTaO ₃ | | | | 非晶态 SiO ₂ | | | α-Al ₂ O ₃ | | |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------|-------------|--------------------|-----------------------|--------------|-------------|----------------------|--------------|-------------|----------------------------------|-----------------------|--------------|
| | <i>I_{ij}</i> | X' % (配制) | X % (配制) | X % (实测) | <i>I_{ij}</i> | X' % (配制) | X % (配制) | X % (实测) | X' % (配制) | X % (配制) | X % (实测) | <i>I_{ij}</i> | X' % (配制) |
| 0* + α-Al ₂ O ₃ | 84638 | 20 | 28.6 | 31.7 | 60843 | 35 | 50 | 51.1 | 15 | 21.4 | 17.2 | 27470 | 30 |
| 1* + α-Al ₂ O ₃ | 98722 | 20 | 40 | 45.4 | 52952 | 30 | 60 | 54.6 | | | | 52232 | 50 |
| 2* + α-Al ₂ O ₃ | 95214 | 25 | 33.3 | 37.8 | 69853 | 50 | 66.6 | 62.1 | | | | 20162 | 25 |

* 表中 X' % 是混入纯 E 相后样品中相的重量分数; x % 是原样品中相的重量分数。

E, 则正好符合本文方法 1 对样品的要求。

引用他们在不同实验中测定的强度数据并用本文方法 1 处理, 得出参考样品缺相的联立方程 *K* 值法定量结果数据, 见表 1。

三、 讨 论

在方法 1 中, 为什么一定要符合主对角线规则呢? 让我们来看一个例子。

设 0* 样品含 A, B, C, D, F 五相 ($n_0 = 5$), 1* 样品含 A, B 二相 ($n_1 = 2$), 2* 样品含 A, C 二相 ($n_2 = 2$), 3* 样品含 B, C 二相 ($n_3 = 2$), 4* 样品含 A, B, C 三相 ($n_4 = 3$)。在该例中, 样品不符合主对角线规则, 考察由这组样品得出的线性方程组, 发现系数行列式为零, 得不出有物理意义的解。

实际上, 若把每个样品看作一个向量, 每个

相看作一个分量, 则上例中参考样品是四个三维向量 (二维可看作三维中某一分量为零的特殊情况)。由于任意 ($n + 1$) 个 n 维向量都是线性相关的, 因此这四个三维向量是线性相关的, 即这四个参考样品不是互相独立的, 一定可以用其中三个样品的线性组合来制备出第四个样品。

方法 2 与方法 1 类似, 也必须符合主对角线规则, 原因同上。主对角线规则是本文定量方法的充分必要的条件, 其物理意义就是所有样品之间必须互相独立。

- [1] 刘沃垣, 物理, 8(1979), 224.
- [2] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, 10(1977), 147; 12(1979) 582.
- [3] 姚公达、郭常霖, 物理学报, 11(1985), 1461.
- [4] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, 7(1974), 519.

1988 年第 5 期《物理》内容预告

量子阱光学过程的瞬态特性(徐仲英等); 表面化学吸附层的结构相变(赵立华等); 非晶态微观磁性涨落和磁结构(林肇华); 红外探测器的新型材料——HgCdTe 晶体的生长和应用(俞振中); 麦克斯韦电磁场方程组的外微分形式(陈强顺); 美国定向能武器的发展情况(王旭编译); 低温等离子体与固体表面的作用(李学丹); 用激光处理材料(郭大浩); 核孔膜的特性

和应用(郭士伦); 碘化汞(HgI₂) 晶体及其应用(李正辉等); 一种简便测量超导材料 *R-T* 的装置(周建十等); 干涉法确定晶体压电坐标轴的正向(尹鑫等); 生物物理研究的某些特点(沈淑敏); 光谱学在生物物理学研究中的应用(汪宽蓉等); 逆压电效应与电致伸缩效应(王矜奉等); 牛顿与引力物理(方励之); G. I. 泰勒和他的影响(郭跃进译)