

X 射线衍射多谱峰匹配强度比定量相分析方法

储 刚^{1,2}, 翟秀静¹, 符 岩¹, 毕诗文¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 辽宁石油化工大学
分析测试研究中心, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 提出了 1 种采用 X 射线衍射多谱峰匹配强度比进行定量相分析的新方法; 该法是利用混合物样品 X 射线衍射谱图中的多谱峰数据, 结合 ICDD 卡中的各相标准谱峰的相对强度分布数据进行最小二乘法回归分析, 求得混合物样品中各相间的多谱峰匹配强度比; 以多谱峰匹配强度比取代通常采用的特定单一谱线强度比, 用于混合物样品的 X 射线衍射定量相分析, 有利于提高定量相分析的精度; 采用多谱峰匹配强度比结合绝热法和基体清洗法 X 射线衍射定量相分析原理, 通过对 4 组分混合物样品的分析, 证实实验结果和理论完全一致。

关键词: XRD; 多谱峰匹配强度比; 定量相分析

中图分类号: O722.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2004)01-0048-04

The Multi-peak Match Intensity Ratio Method for X-ray Diffraction Quantitative Phase Analysis

CHU Gang^{1,2}, ZHAI Xiu-jing¹, FU Yan¹, BI Shi-wen¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Research Centre
of Analysis and Test, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: A new method for quantitative phase analysis is proposed by using the X-ray diffraction multi-peak match intensity ratios. The multi-peak match intensity ratios among all phases in a mixture sample can be obtained by carrying out a least-square regression analysis of all X-ray diffraction peak data in that mixture sample versus the relative intensity distribution data of standard peaks in each phase in the ICDD card. Replacing the conventional specific single spectrum line intensity ratios by the multi-peak match intensity ratios can improve the precision of the X-ray diffraction quantitative phase analysis. Four-component mixture samples have been analyzed by using the proposed multi-peak match intensity ratio method along with the adiabatic and matrix flushing methods. The experimental results agreed with the theoretical values.

Key words: X-ray diffraction; Multi-peak match intensity ratio; Quantitative phase analysis

X 射线衍射定量相分析已被广泛地应用于材料科学与工程的研究之中。X 射线衍射定量相分析方法被广泛地应用于结晶相的定量分析。X 射线衍射定量相分析有内标法^[1]、外标法、绝热法、基体清洗法^[2]、增量法^[3,4]和无标样法^[5,6]等常规分析方法, 均采用多晶样品谱图中各相的特定单一谱线强度来进行定量相分析的。但由于实际测量到的强度因随机误差而波动, 如多晶样品中各相谱峰的择优取向和仪器的稳定性等, 这些因素都将降低定量相分析的精度。常规分析方法都需要于被测样品中掺入参考标相, 如果样品物相较多, 谱线复杂, 再加入参考标相会进一步增加谱线的重叠机会, 造成标样选择和特定谱线选择上的困难。

Rietveld 法^[7,8]应用于提取固体材料的微结构信息、无标定量相分析和晶体结构的测定中, 在无标定量相分析方面已取得了可喜的成果^[9]。但分析过程中需要引入大量的拟合参数, 它的准确度、精度归根到底是由所用的晶体结构模型、峰型模型的准确度和样品 XRD 强度数据的质量决定, 有操作烦琐等不足, 适用于无标样且待测样中只包含二、三个物相的情况。本文借鉴 Rietveld 法的全谱处理数据思想, 利用 XRD 定性相分析软件关联 ICDD 卡数据库的检索匹配原理, 提出了 1 种利用混合物样品 X 射线衍射谱图中的全部衍射峰数据, 结合 ICDD 卡中的各相标准谱峰的相对强度分布数据进行

收稿日期: 2003-03-21; **修回日期:** 2003-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174016)

作者简介: 储 刚(1963-), 男, 江苏无锡人, 博士研究生。

最小二乘法回归分析,求得混合物样品中各相间的多谱峰匹配强度比的方法。以多谱峰匹配强度比取代通常采用的特定单一谱线强度比,用于混合物样品的 X 射线衍射定量相分析。应用全谱图匹配强度比进行定量相分析,由于选取较宽的 2θ 区间内的主要反射线(包括重叠线),结合 ICDD 卡中的各相标准谱峰的相对强度分布数据进行最小二乘法回归分析,这种对数据优化处理的方法可部分消除实际测量中强度的随机误差、相的择优取向和仪器的稳定性引起的误差,从而提高定量相分析的精度。

1 原 理

对含有 n 相的样品,其中第 i 和第 j 相的衍射线强度与该相组分在混合物样品中的质量分数有一定的关系。根据多晶衍射谱线强度公式可知:

$$I_i / I_j = K_j^i \cdot (X_i / X_j) \quad (1)$$

其中 I_i 和 I_j 分别为样品中第 i 相和第 j 相衍射线的强度; X_i 和 X_j 分别为样品中第 i 相和第 j 相组分含量; K_j^i 为与 i 相和 j 相性质及衍射线有关的常数。

对有 m 条衍射谱线的 n 相混合物的 XRD 谱图,每条衍射线的强度可以用相对强度函数 $Y_p(2\theta)$ 表示:

$$Y_p(2\theta) = \sum_{i=1}^n S_i P_{ip}(2\theta) \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (2)$$

其中 $Y_p(2\theta)$ 是混合物样品中第 p 条衍射谱线相对谱图中最强线的相对衍射线强度, S_i 是混合物样品中第 i 相的匹配强度值, $P_{ip}(2\theta)$ 为混合物样品第 i 相中第 p 条衍射谱线的相对强度分布函数,其 2θ 值处的函数值可在 ICDD 卡中得到。

对(2)式进行最小二乘法回归分析^[10]可以得到较为精确的匹配强度值 S_i 。对于混合物样品中的任何两相 i 、 j 而言:

$$S_i / S_j = A \cdot (I_i / I_j) \quad (3)$$

其中 A 为比例常数,由(1)、(3)可得:

$$S_i / S_j = A K_j^i \cdot (X_i / X_j) = k_j^i \cdot (X_i / X_j) \quad (4)$$

这里得到的(4)式,用匹配强度比 S_i / S_j 取代了单谱峰强度比 I_i / I_j ,同样可应用于常规 X 射线衍射的定量相分析。如匹配强度比在基体清洗法和绝热法中的应用。

在基体清洗法中,在混合物样品中加入清洗剂 c ,由(4)式可知:

$$S_i / S_c = k_c^i \cdot (X_i / X_c) \quad (5)$$

其中 S_i 和 S_c 分别为待测样品中加入清洗剂 c 后样品中的第 i 相和 c 相的匹配强度, X_i 和 X_c 分别为新样品中的第 i 相和 c 相的质量分数, k_c^i 为参比匹配强度,是与 i 相和 c 相性质及衍射线有关的常数。参比匹配强度 k_c^i 可通过待测 i 相的纯相与清洗剂 c 相按 1:1 混合,测定其匹配强度比,由(5)式求得。还可以通过配比 1 个所需测定的全部晶相和清洗剂 c 相的样品,一次测定出其全部的待测晶相的 k_c^i 。

由(5)式可得:

$$X_i = (X_c / k_c^i) \cdot (S_i / S_c) \quad (6)$$

式(6)为匹配强度基体清洗法定量相分析的基本工作方程,待测相 i 在原始样品中的质量分数可由下面的公式得到:

$$X_i = X_i / (1 - X_c) \quad (7)$$

如果待测样品中含有未知或非晶质相,则通过下面的公式进行计算,求得其含量:

$$X_a = 1 - \sum_{i=1}^n X_i \quad (8)$$

对于待测样品的物相全部为已知的晶相,并能得到其标样时,可采用匹配强度绝热法定量相分析方法。由匹配强度 S_i / S_j 比和参比匹配强度 k_j^i 取代绝热法公式^[3]中的单谱峰强度比 I_i / I_j 和参比

强度 k_j^i , 可得:

$$X_i = \left[1 + \sum_{j=1}^n k_j^i \frac{S_j}{S_i} \right]^{-1} \quad (9)$$

式(9)为匹配强度绝热法定量相分析的工作方程。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

本法的实验验证选择多晶标样 CaCO_3 、 MgO 、 SiO_2 和 ZnO 配制待测样品, 各标样均为分析纯试剂。分别配制了 5 个三组分的 CaCO_3 、 MgO 和 SiO_2 配比样品作为基体清洗法待测样品, 在待测样品中分别加入一定量清洗剂 ZnO 并作为绝热法的待测样品, 参比标样按 $m(\text{CaCO}_3) : m(\text{MgO}) : m(\text{SiO}_2) : m(\text{ZnO}) = 1 : 1 : 1 : 1$ 配制。采用电子天平称重, 在玛瑙研钵中充分混合均匀, 每个样品的质量在 1~2.5 g 之间。

用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪测定衍射强度, CuK 辐射, 闪烁计数器前加石墨单色器, 管压: 40 kV, 管流: 100 mA, 测角仪半径为 185 mm, 光阑系统为 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.15 \text{ mm}$ 。每个样品填入深度为 0.5 mm 的玻璃试样架中, 表面用光滑的平板玻璃压实。采用 $\sim 2^\circ$ 步进扫描方式, 步长 0.02° , 定时记数时间为 8 s。测量强度的每个样品均经 3 次制样, 测量数据经计算机程序处理给出扣除背景和 K_α 剥离后的强度, 对各次测定值进行统计平均得到实验强度值。

表 1 4 组分样品物相含量的配比值和参比匹配强度测定值
Table 1 The experimental data, match integrals and the ratios of measured k_c^i values of four-component samples

Phase	wt/ %	Match integral	k_i/k_c
CaCO_3	24.74	210.19	0.569
MgO	26.32	130.79	0.333
SiO_2	24.18	293.32	0.812
ZnO	24.76	369.99	1.000

3 结果与讨论

4 组分参比标样的配比和参比匹配强度测定结果见表 1。

由表 2 的实验结果可知, 样品的配比含量和测定含量是比较接近的, 说明这种测定方法

是可以用于待测样品的 X 射线衍射定量相分析。实验的误差主要因素是强度, 它的实验值取决于计数统计, 衍射线越强计数统计误差越小。待测样品中的 MgO 的三强峰 (220、200、222) 分别与同样品中的 ZnO (103)、 CaCO_3 (202) 和 SiO_2 (213) 峰相互重叠, 如用常规定量相分析方法的单线法, 很难得到理想的测定结果。本方法用多谱峰匹配强度比 S_i/S_j 和参比匹配强度 k_c^i 取代常规方法的特定单一谱线强度比 I_i/I_j 和参比强度 K_j^i , 降低了常规方法中因待测相的谱线重叠的影响, 应用全谱图匹配强度比进行定量相分析, 由于选取较宽的 2° 区间内的主要反射线(包括重叠线), 结合 ICDD 卡中的各相标准谱峰的相对强度分布数据进行最小二乘法回归分析, 对数据进行优化处理的方法可部分消除实际测量中谱线强度的随机误差、相的择优取向和仪器的稳定性引起的误差, 当待测物相实测谱峰的相对强度分布数据与 ICDD 卡中标准数据差异较大时, 以实测的相对强度分布数据对 ICDD 卡库进行修正, 在可得到全部待测物相的标样时, 以实测的各物相相对强度分布数据建立新的数据卡库, 从而得到比较满意的测定结果。实验的相对误差计算公式为 $r = (w_F - w_0) / w_0 \times 100\%$ 。表 2 列出了验证本法可靠性的配比样品测量值。

4 结论

(1) X 射线衍射多谱峰匹配强度比定量相分析方法, 在较宽的范围选取待测样品的全部衍射线, 结合 ICDD 卡(或以实测的各物相相对强度分布数据建立的新数据卡库)中的各相标准谱峰的相对强度分布数据进行最小二乘法回归分析, 得到各相的匹配强度比, 并用其代替绝热法和基体清洗法中的单线强度比。

(2) 本法的参比匹配强度是通过配比 1 个所需测定的全部晶相和清洗剂 c 相的样品, 1 次测定出其全部的待测晶相的参比匹配强度 k_c^i , 减少了多次配比和测量产生的随机误差。

表 2 基体清洗法测定 3 组分及绝热法测定 4 组分样品物相含量的结果
Table 2 The experimental results of three-component samples by the matrix flushing method and four-component samples by the adiabatic method

Sample	Phase	Match integral	The matrix flushing method			The adiabatic method		
			w ₀ / %	w ₁ / %	τ / %	w ₀ / %	w ₁ / %	τ / %
1	CaCO ₃	163.98	28.56	28.61	0.18	19.72	19.71	- 0.05
	MgO	140.50	41.15	41.91	1.85	28.38	28.89	1.73
	SiO ₂	242.79	30.29	29.67	- 2.05	20.90	20.45	- 0.10
	ZnO	452.74	31.00			31.00	30.95	- 0.13
2	CaCO ₃	232.38	36.97	36.26	- 1.92	29.40	28.86	- 1.87
	MgO	72.76	18.23	19.42	6.53	14.50	15.45	6.55
	SiO ₂	405.11	44.80	44.28	- 1.16	35.65	35.23	- 1.18
	ZnO	289.73	20.45			20.45	20.46	0.05
3	CaCO ₃	234.60	39.13	39.93	- 0.69	27.40	27.20	- 0.73
	MgO	150.68	40.82	42.75	4.73	28.53	29.87	4.70
	SiO ₂	158.13	20.05	18.38	- 8.33	13.96	12.84	- 8.35
	ZnO	456.61	30.11			30.11	30.09	- 0.33
4	CaCO ₃	266.45	39.16	40.62	3.73	30.67	31.89	4.00
	MgO	96.62	26.34	25.18	- 4.37	20.62	19.77	- 4.12
	SiO ₂	317.35	34.50	33.88	- 1.79	27.02	26.60	- 1.55
	ZnO	319.58	21.69			21.69	21.74	0.23
5	CaCO ₃	176.08	31.71	33.21	4.76	19.93	20.81	4.42
	MgO	164.02	54.68	52.89	- 3.27	34.38	33.14	- 3.61
	SiO ₂	109.15	13.61	14.42	5.95	8.56	9.04	5.61
	ZnO	550.74	37.13			37.13	37.01	- 0.32

(3) 本法能有效地处理重叠峰的问题, 可部分消除实际测量中谱线强度的随机误差、物相的择优取向和仪器的稳定性引起的误差, 提高了定量相分析的精度。

参考文献:

- [1] 南京大学地质学系矿物岩石教研室. 粉晶 X 射线物相分析[M]. 北京: 地质出版社, 1980: 103 - 208.
- [2] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns[J]. J Appl Cryst, 1975, 8(1): 17 - 19.
- [3] POPOVIC S, GRZETA - PLENKOVIC B. The doping method in quantitative X-ray diffraction phase analysis addendum[J]. J Appl Cryst, 1983, 16(5): 505 - 507.
- [4] 储 刚. 含非晶样品的 X 射线衍射增量定量相分析方法[J]. 物理学报, 1998, 47(7): 1143 - 1145.
- [5] CHU G, SUI Q. External standard method for quantitative X-ray diffraction phase analysis of samples containing amorphous material[J]. Acta Metallurgica Slica, 1994, 7(3): 179 - 182.
- [6] 储 刚. 含非晶样品的 X 射线衍射无标定量相分析方法[J]. 物理学报, 1995, 44(1): 1679 - 1683.
- [7] RIETVELD H M. Line profiles of neutron powder diffraction peak for structure refinement[J]. Acta cryst, 1967, 22(2): 151 - 158.
- [8] YOUNG R A. The Rietveld Method[M]. New York: Oxford University Press Inc, 1993. 1 - 108.
- [9] 洪汉烈, 陈建军, 杨淑珍, 等. 水泥熟料定量分析的全谱拟合法[J]. 分析测试学报, 2001, 20(2): 5 - 8.
- [10] 沈春玉, 储 刚. X 射线衍射定量相分析新方法[J]. 分析测试学报, 2003, 22(6): 80 - 83.

(上接第 47 页)

- [6] XUE G P, BRADSHAW J S, SONG H C, *et al.* A convenient synthesis and preliminary photophysical study of novel fluoronophores: macrocyclic polyamines containing two dansylamidoethyl side arms[J]. Tetrahedron, 2001, 57: 87 - 91.
- [7] BRADSHAW J S, SONG H C, XUE G P, *et al.* Synthesis of diazadi (and tri) thiacycrown ethers containing two 5-substituent (or 2-methyl)-8-hydroxyquinoline side arms[J]. Supramol Chem, 2001, 13(4-5): 499 - 508.
- [8] SONG H C, BRADSHAW J S, XUE G P, *et al.* Synthesis of diazadithiacycrown ethers containing two hydroxyquinoline side arms[J]. ARKIVOC, 2001, 2 part 3, ms 0116, 1 - 10.
- [9] SONG H C, CHEN Y W, SONG J G, *et al.* New diazadi (and tri) thia-21-crown-7 ethers containing 8-hydroxyquinoline as side arms[J]. J Heterocycl Chem, 2001, 38(6): 1369 - 1376.
- [10] SONG H C, BRADSHAW J S, CHEN Y W, *et al.* Synthesis of new crown ethers containing appended pyridine, 10-hydroxybenzoquinoline, 8-hydroxyquinoline and 2-aminohydroxy-biphenyl sidearms[J]. Supramol Chem, 2002, 14(2-3): 263 - 269.