

定量相分析

■ 原理及普适公式

目的是在物相鉴定基础上，测定物质中各相含量。

根据衍射强度与该物质参与衍射的体积或重量的增加而增加关系(非线性)。表示为 n 相混合物中，j 相某衍射线的强度与参与衍射的该相的体积 V_j 或重量分数 W_j 的关系式：

$$I_j = CK_j V_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}$$

$$I_j = CK_j W_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}$$

为定量分析普适公式(Alexander 定量分析公式)，其中

$$\text{常数 } C = \frac{1}{32\pi r} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3 \cdot \frac{1}{2}$$

$$\text{强度因子 } K_j = \frac{1}{V_0^2} F_{hkl}^2 P_{hkl} \frac{1 + k \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot e^{-2M}$$

$$\text{结构因子 } F_{hkl}^2 = \sum_{i=1}^n f_i e^{-2\pi i(hx_i + hy_i + lz_i)} \quad (i \text{ 为晶胞中原子})$$

注意：公式中，因各相 μ_m 不同，每相 V_j 或 W_j 的变化引起 μ_m 总体变化，导致 $I_j \sim V_j$ 或 W_j 的非线性。由处理 K_j 与总体 μ_m 的不同引伸出多种定量分析方法，以满足实际需求，此处介绍常用方法。Rietveld 无标样定量方法将专论。试样要求：晶粒足够细，大小相当，混合均匀，无择优取向等。

■ 外标法

要纯标样，它不加入到待测样中，该法实用于大批量试样中某相定量测量。

要在相同的实验条件，测选定的同一衍射线强度。

① 当 μ_m 均同 (同素异构)

$$I_j/I_{js} = (CK_j W_j / \rho_j \sum_{j=1}^n W_j \mu_{mj}) / (CK_j \cdot W_{js} / \rho_s \mu_{mj}) = C' W_j / C' = W_j$$

$\therefore \mu_m$ 均同, $\sum W_j = 1$ (对待测样相), 对纯相 $W_{js} = 1$

② 当 μ_m 不同时

a) 对两相混合物 i、j, 用 j 相作外标可导出

$$W_j = I_j \mu_{mj} / [I_{js} \mu_{mj} - I_j (\mu_{mj} - \mu_{mi})]$$

其中 μ_{mi} , μ_{mj} 已知, I_j 和 I_{js} 可测, 从而可计算出 j 相在混合相中的重量百分数 w_j , 如

$\mu_{mj} = \mu_{mi}$ 既为上例。

b) 可配制三个以上不同 j 相含量试样, 则 I_j 及纯相 j 相的 I_{js} (同一衍射线) 作 $I_j/I_{js} \sim W_j$

曲线, 利用曲线可求 W_j 。

对多相试样欲求关心的相, 均可按 b) 类同处理

■ 内标法

待测试样为 n 相, μ_m 不同, 加恒量 W_s 的标样到混合样中的定量方法。

标样可选 α - Al_2O_3 , ZnO, KCl, LiF, CaF_2 , MgO, SiO_2 , $CaCO_3$, NaCl, 或 NiO 之

一, 优选吸收系数与颗粒大小相近, 衍射线不重叠的作标样。

混合试样中 i 相某衍射线积分强度:

$$I_i = CK_i W_i' / \rho_i \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}$$

$$\text{混合试样中 S 相 } I_s = CK_s W_s / \rho_s \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}$$

待测相中 i 相重量分数 W_i , 加入样标样 S 相后 i 相的重量分数为 $W_i' = (1 - W_s)W_i$

$$I_i/I_s = K_i W_i' \rho_s / K_s \rho_i W_s = K_i W_i (1 - W_s) \rho_s / K_s \rho_i W_s = K W_i$$

因为 i 和 s 相物质已知， $\rho_i \rho_s$ 为常数，当 λ 一定， 2θ (即 hkl 线一定)，K 为常数，所以 $I_i/I_s \sim W_i$ 成正比。通常配置制三个以上已知 W_i 重量不等的试样，且三个试样均加入恒定 W_s ，制 $I_i/I_s \sim W_i$ 定标曲线利用来测 W_i 。

■ **K 值法** (1974 年 F. H.Chang 创立) .

它是内标法的发展，K 值与加入标样含量无关，无需作定标曲线，且 K 值易求，称 K 值法也称基本冲洗法。

原理：

$$I_j/I_s = [CK_j W_j' / \rho_j \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}] / [CK_s W_s / \rho_s \sum_{j=1}^{n+1} W_j \mu_{mj}] = \frac{K_j \rho_s}{K_s \rho_j} \cdot \frac{W_j'}{W_s} = K_s^j \frac{W_j'}{W_s}$$

$$\therefore W_j' = \frac{W_s}{K_s^j} \cdot \frac{I_j}{I_s} \quad (W_j = W_j' / 1 - W_s)$$

$$K_s^j = \frac{K_j \rho_s}{K_s \rho_j} = K \quad \text{称 } j \text{ 相对标样 } S \text{ 的 } K \text{ 值}$$

$\therefore j$ 和 S 相物质已知， ρ_j, ρ_s 为常数，当 λ 一定时 2θ (即衍射线选定) K_s^j 为恒定，由上式可求 W_j' ，从而求出 W_j 。

$$W_j' = \frac{W_s}{K_s^j} \cdot \frac{I_j}{I_s} \quad \text{从而求出 } W_j \quad (W_j = W_j' / 1 - W_s)$$

关于 K 值：

① K 值对一定相物质，随选用的钋波长，选测衍射线而定， $K = f(s, j, \lambda, \theta)$ 只要求 s, j, λ, θ 一定 K 为常数。

② 国标规定以 $\alpha - Al_2O_3$ (刚玉)为标样，测 S 和 j 相最强衍射线，新测算的 K 值，并列在 PDF2 卡右下角 $I/I_{cor} = ?$

③ K 值来源：“计算，查，实测”。后者作法

选 $\alpha - Al_2O_3$ 最强线 (113)，取 $W_s = 50\%$ 与 j 相均混

$$K_j/K_s = \frac{50\% I_j}{50\% I_s} = I_j/I_s$$

① K 值换算 $K_s^j = \frac{K_j P_s}{K_s P_j}$ $K_s^R = \frac{K_R P_s}{K_s P_R}$

$$\text{则 } K_s^j/K_s^R = \frac{K_j P_R}{K_R P_j} = K_R^j$$

对非最强线的 K 值，只需乘以相对强度。

试样要求：称重 0.1% \angle ，s 与 j 相颗粒 $D=0.1-50 \mu\text{m}$ ， $|u_j - u_{\text{混}}| \cdot \frac{D}{2} \leq 100$ 。试样厚度 \geq

$$\frac{3.45 \sin \theta}{\mu_l} \frac{\rho}{\rho'}$$

(μ_l 为线吸收系数； ρ 、 ρ' 为混合粉末计算与实测密度)

K 值法测量步骤：求 $K_s^j = K$ 值，测 I_j 和 I_s 衍射线积分强度，求加 S 后 W_j' ，还原为 W_j

K 值法的优缺点：

- 1、与内标法相比无需求它标曲线，K 值易求。
- 2、只要内标物质，待测相与实验条件相同 K 值恒定，故有普适性。
- 3、只作一次扫描即可得所有强度数据。
- 4、可以对感兴趣的 j 相进行测量，试样中可有非晶。
- 5、缺点是要加入 S 相稀释样品，只适用粉末试样。

■ 绝热法

原理：在 n 相待测样中，均为结晶相（不可有非晶相），各相的 K 值已知，可不加标样（由待测样中 j 相充当标样，只要实测各相的 $I_{i,hkl}$ ， $I=1.2\dots j\dots n$ ，且对应 K 值为已知）即可求所有结晶相含量。

$$\sum_{i=1}^n W_i = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{K_j^i} \frac{I_i}{I_j} = 1$$

j 为内标，在 λ 、 2θ 等条件相同时， I_j 恒定，上式 $\frac{W_j}{I_j}$ 可提出来，

$$\sum_{i=1}^n W_i = 1 = \frac{W_j}{I_j} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_j^i} \quad \therefore W_j = I_j / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_j^i} \quad \text{代入下式}$$

$$W_i = \frac{I_i}{I_j} \frac{W_j}{K_j^i} = I_i / K_j^i \cdot \sum_{i=1}^n (I_i / K_j^i)$$

可见若测各相 i 的 I_i ，且 K_j^i 已知，即可求各相的重量分数 W_i 。

优缺点：

- 1、不加内标，不作定标曲线，不稀释基体，不增加额外谱线。
- 2、可用块状和粉末状试样。
- 3、用一个试样可测全部物相含量。
- 4、缺点：不能有非晶相和含未鉴定的相，各相 K 值均需已知。

■ 实例（K 值法与绝热法）

试样：求莫来石(M)，石英(Q)，方解石(C)混合样相含量。

K 值法解：加入标样 刚玉(A) $W_s=0.69$ 。

各相 K_s^2 值： $K_A^M = 2.47$ ， $K_A^Q = 8.08$ ， $K_A^C = 9.16$

实测得 $I_M(120+210)=922$ cps， $I_Q(10\bar{1}1)=8614$ ， $I_C(101)=6660$ ， $I_A(113)=4829$ (用

CrK α 辐射)

计算公式：

$$W_j' = \frac{I_i}{I_s} \frac{W_s}{K_s^i} \quad , \quad W_j = W_j' / (1 - W_s)$$

$$W_M = \frac{922}{4829} \frac{0.69}{2.47} = 0.05334 \quad , \quad W_M = 0.05334 / (1 - 0.69) = 17.21\%$$

$$W_Q = \frac{8604}{4829} \frac{0.69}{8.08} = 0.15215, W_Q=49.08\%$$

$$W_c = \frac{6660}{4829} \frac{0.69}{9.16} = 0.10389, W_c=33.51\%$$

绝热法解： $K_A^A = 1.00$

$$\text{计算公式： } W_i = \frac{I_i}{K_j \sum_{i=1}^n (I_i / K_j^i)}$$

$$W_A = I_A / \left(K_A^A \left(\frac{I_A}{K_A^A} + \frac{I_m}{K_A^m} + \frac{I_Q}{K_Q^m} + \frac{I_c}{K_c^m} \right) \right) = 69.64\%, \text{ 类推可得}$$

$$W_M=5.34\%, W_Q=15.22\%, W_c=10.40\%,$$

■ 直接对比法：

不用外标或内标物质，以同一试样中各相衍射强度直接对比进行分析，常用于

同素异构体定量测定，公式中的 K 因子需理论计算。

原理：n 相各相体积分数 V_i 在衍射仪下测量

$$I_i = CK_i \frac{V_i}{\rho \sum_{i=1}^n W_i \mu_{mi}} \quad (i=1,2,3,\dots,n \text{ 共 } n \text{ 个方程})$$

其中 $K_i = \frac{1}{V_0^2} F_{hkl}^2 P \left(\frac{1 + K \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$ 需计算出

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{K_i V_i}{K_j V_j}, \quad V_i = \frac{I_i K_j}{I_j K_i} V_j, \quad \sum_{i=1}^n V_i = 1$$

$$\text{则 } \sum_{i=1}^n V_i = \sum_{i=1}^n \frac{I_i K_j}{I_j K_i} V_j = 1, \quad \text{即 } \frac{K_j}{I_j} V_j \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} = 1, \quad V_j = \frac{I_j}{K_j} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}$$

$$\text{代入上式得： } V_i = \frac{I_i K_j}{I_j K_i} \frac{I_j}{K_j} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} = \frac{I_i}{K_i} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}$$

$$\text{而重量分数 } W_i = \frac{I_i \rho_i}{K_i \rho} / \sum_{i=1}^n (I_i / K_i)$$

奥氏体测定：

当 $V_{\alpha}+V_{\gamma}=1$ (二相)，

$$V_r = I_r / R_r \left(\frac{I_r}{R_r} + \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}} \right) = 1 / \left(1 + \frac{R_r I_{\alpha}}{R_{\alpha} I_r} \right) = \frac{1}{1 + G \frac{I_{\alpha}}{I_r}}$$

六线对法由 $(200)_{\alpha}$, $(211)_{\alpha}$ 分别和 $(200)_{\gamma}$, $(220)_{\gamma}$, $(311)_{\gamma}$ 组成。 $G = \frac{R_r}{R_{\alpha}}$ 由

理论计算与结构，成分和波长有关。

当 $V_{\alpha}+V_{\gamma}+V_c=1$

$$V_r = 1 / \left(\frac{I_r}{R_r} + \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}} + \frac{I_c}{R_c} \right) R_r = \frac{1}{1 + \frac{R_r I_{\alpha}}{R_{\alpha} I_r} + \frac{R_r I_c}{R_c I_r}}$$

若已知 V_c 则 $V_{\alpha}+V_{\gamma}=1-V_c$ 则 $V_r = \frac{I_r(1-V_c)}{R_r \left(\frac{I_r}{R_r} + \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}} \right)}$

当 $V_r+V_{\alpha}+V_{Fe_3C}=1$ ，用 $CrK\alpha$ 辐照， $\alpha(200)$ ， $((123)+(312))_{Fe_3C}$ ， $r(200)$ 则

$$V_r = \left(1 + 2.40 \frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}} + 8.74 \frac{I_c}{I_{\gamma}} \right)^{-1}$$

■ 定量相分析注意问题

① 微吸收 I_A 修正

各项颗粒和吸收系数差别大时，衍射强度不仅与平均吸收系数 $\bar{\mu}$ 有关，也与颗粒大小 D 有关。

对球状颗粒 $(\mu_A - \bar{\mu})r < 0.01$ 时， I_A 可略，如 $(\mu_A - \bar{\mu})r$ 增加， I_A 也增加。

② 消光

晶体完整，粗大，要用动力学理论。

③ 统计性

| | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|------|
| 颗粒度 | 15 - 50μm | 5 - 50 μm | 5 - 15 μm | <5μm |
| 强度波动 | 18% | 10% | 2.1% | 1.2% |

上述三者为颗粒或晶粒尺寸敏感因子，要力求用“微小颗粒”和“不太完整的晶体”

试样

④ 要均混，如有织构要修正

Horto 公式

$$P_{hkl} = \frac{N_{hkl} \frac{I_{hkl}}{I_{hklR}}}{\sum_{i=1}^n N_{hkl} \frac{I_{hkl}}{I_{hklR}}}$$