

文章编号: 0254-5357(2008)01-0060-03

## 实验条件对 X 射线衍射物相定量分析结果的影响

房俊卓<sup>1</sup>, 张 霞<sup>1</sup>, 徐崇福<sup>2</sup>

(1. 宁夏大学能源与化工重点实验室, 宁夏 银川 750021; 2. 江苏工业学院, 江苏 常州 213000)

**摘要:** 通过实验验证了多物相试样 X 射线衍射定量分析的基体效应, 着重研究了参比强度  $K$  值、衍射强度、混合物各物相粒度、X 射线管功率等实验条件对物相定量分析结果的影响。结果表明, 物相定性分析是定量分析的前提, 采用积分强度、使各物相颗粒尽可能细而且均匀、采用较高的 X 射线管功率以及适合的扫描速率均有利于提高物相 X 射线衍射定量分析的准确度。

**关键词:** X 射线衍射; 衍射强度; 物相定量分析; 实验条件

**中图分类号:** P575.5 **文献标识码:** B

## Effect of Experimental Conditions on X-ray Diffractometric Quantitative Phase Analysis

FANG Jun-zhuo<sup>1</sup>, ZHANG Xia<sup>1</sup>, XU Chong-fu<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Energy Resources & Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;  
2. Jiangsu Technological College, Changzhou 213000, China)

**Abstract:** The matrix effect on X-ray diffractometric quantitative multi-phase analysis was studied through experiments. Influential factors such as  $K$  value ( $I/I_c$ ), diffraction signal intensity, sample particle size for all phases and power of X-ray tube used were emphasized. The results showed that qualitative analysis was the prerequisite of quantitative analysis. Some measures, including using integral intensities, making sample particle size as fine and homogeneous as possible in all phases, using X-ray tube power and suitable scanning speed, were taken and the accuracy of quantitative X-ray diffraction phase analysis was remarkably improved.

**Key words:** X-ray diffraction; diffraction intensity; quantitative phase analysis; experimental conditions

一般的化学分析方法只能给出试样中化学元素的含量, 很难给出各种物质成分(物相)的含量。当样品中存在同质多象时, 用 X 射线衍射(XRD)物相定量分析方法测定各物相的含量是一种较好的方法。物相定量分析是 X 射线衍射技术的重要应用, 几十年来发展的方法很多; 但是由于这些方法大多数要求有已知含量的标样作计算的标准, 如外标法、内标法等, 因而测量结果不很精确。对于大部分待测物相很难获得标样。本研究选用无标样的定量分析方法—— $K$  值法作为定量分析方法的依据, 目的是为了利用 PDF 卡中参比强度数据, 提高定量分析的准确度<sup>[1-3]</sup>。

### 1 X 射线衍射定量分析法原理<sup>[4]</sup>

F H Chung 对内标法加以改进, 引入常数  $K$ , 所形成的定量分析法称为  $K$  值法或基体清洗法(“清洗”基体效应的影响)。

在  $K$  值法中, 将刚玉( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )作为普适内标物或称清洗剂(当样品待测物相中含有  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  时则不能用, 可考虑其他标准物)。则:

$$w_j = \frac{w_c I_j}{K_j I_c} \quad (1)$$

式(1)中,  $w_j$  为待测物相  $j$  的质量分数;  $w_c$  为内标物刚玉的质量分数;  $I_j$  为待测物相  $j$  的最强线衍射强度;  $K_j$  为参比强度( $I/I_c$ );  $I_c$  为刚玉的最强线衍射强度。

$K_j$  值被广泛采用, 且在粉末衍射标准数据 PDF 卡或索引中列出, 称之为参比强度( $I/I_c$ )。若标准 PDF 卡或索引中没有此值而定量计算中需要用此值时, 可先配一个二元系标准试样, 使刚玉和待测物相  $j$  的纯样各以 50% 质量比混合, 此时  $I_j/I_c = 1$ 。则:

$$K_j = I_j/I_c \quad (2)$$

对于两相混合物(设为 1 相和 2 相), 此时  $w_1 + w_2 = 1$ 。

式(1)可改写为:

$$\frac{I_1}{I_c} = K_{c1} \frac{w_1}{w_c} \quad \frac{I_2}{I_c} = K_{c2} \frac{w_2}{w_c} \quad (3)$$

式(3)两式相除, 解之得:

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_{c1}}{K_{c2}} \frac{I_2}{I_1}} \quad x_2 = \frac{1}{1 + \frac{K_{c2}}{K_{c1}} \frac{I_1}{I_2}} \quad (4)$$

式(4)是二相混合物 XRD 物相定量计算的基本公式。式(4)中不存在与吸收因子有关的任何参数。这表明, 在两

收稿日期: 2007-04-11; 修订日期: 2007-06-06

基金项目: 宁夏科技攻关项目资助(2002BA90A3)

作者简介: 房俊卓(1967-), 男, 陕西高洛市人, 硕士, 高级工程师, 主要从事材料分析表征工作。E-mail: fj\_zhuo@163.com。

相混合物中,不需另加标准物,一种物相自动地成为另一种物相的标准物,反之亦然,从而依靠自身就清除了基体效应的影响。

2 实验部分

2.1 仪器及主要样品

D/max 2200 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);KYKY-2800B 型扫描电子显微镜(北京中科科仪科技发展有限公司)。样品 ZnO、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 均为分析纯。

2.2 实验条件和方法

X 射线衍射(XRD):将样品用玛瑙研钵研细(没有颗粒感),过 74 μm(200 目)筛,然后装样压片,放入样品台。采用 Cu 靶(Kα),管电压 36 kV,管电流 34 mA,步长 0.02°/步,扫描速度 0.25°/min~8°/min,扫描范围 10°~60°。数据处理采用 Jade 6.5 分析软件,对谱图依次进行平滑、扣背底、去除 Kα<sub>2</sub> 和多峰分离处理。

扫描电镜(SEM):将粉末样品填入具有凹槽的样品杯中,表面用干净玻璃片压平,然后置于离子溅射仪中镀金处理。将处理后的样品放入样品室,在 20 kV 加速电压下观察其形貌。

3 结果与讨论

3.1 基体效应现象

对于多相混合物而言,由于物质吸收的影响,多相物质中各相的吸收系数不同,从而使各物相衍射强度与其含量不呈线性关系。这种由于基体吸收而引起的衍射强度与质量分数不呈线性关系的现象称基体吸收效应,简称基体效应。将 SiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 按不同比例混合组成试样,在同一条件下测量其衍射图谱,记录两物相含量和主峰强度值,各物相含量(质量分数  $w$ )与其衍射线强度关系如图 1 所示。

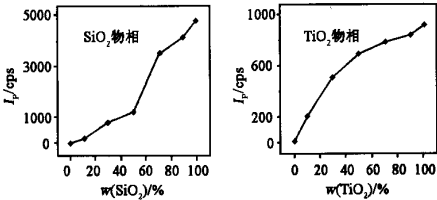


图 1 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 各物相含量与衍射强度的关系  
Fig.1 Relationship between phase content and its diffraction intensity for SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> phase

由图 1 可见,由于基体效应的存在, SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 两物相衍射线强度与相含量不呈简单的线性关系,使得 XRD 物相定量分析时必须消除基体效应的影响<sup>[4]</sup>。

3.2 定量分析法的影响因素

3.2.1 参比强度  $K$  值( $I/I_c$ )的影响

混合物相 X 射线衍射定量分析方法的前提是物相定性分析。在定量分析之前,必须对混合物所含物相准确性,从而从标准卡片上查得参比强度  $K$  值( $I/I_c$ ),否则定量分析是无从进行的。即使勉强从 PDF 卡上查到了参比强度值,由于同质多象的普遍性,所获得的  $K$  值不一定代表待测物相的参比强度值,从而引起实验误差,甚至得出错误结

果。同一物质不同物相的参比强度值各异,有时甚至相差较大,如锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 参比强度值就有 2.55、5.00 等;ZnO 参比强度值有 2.81、5.38 等。

在进行物相鉴定时,考虑到实验误差及试样与标准样品的差异,允许测量的衍射数据与 PDF 卡片数据有一定的误差。要求前八强线  $d$  值尽量符合,相对误差(RE)约为 1% 以下;相对强度误差可较大,但变化趋势或强弱次序应尽量相符。实测数据与标准卡片数据比较时,应注意保持整体观念,并不是一条衍射线代表一个物相,而是一套特定的“ $d-I/I_c$ ”数据才代表某一物相。一般情况下,若有一强线完全对不上,则可以否定该物相的存在。本实验所用的 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 纯样分别属于四方晶系和六方晶系,根据实测衍射线  $d$  值和相对强度值与标准卡片数据进行对比,最终确定 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 参比强度值分别为 5.00 和 5.38(表 1)。

表 1 样品 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 物相定性分析  
Table 1 Qualitative analysis of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> phases

物相	晶系	PDF 卡片号	晶胞参数						$I/I_c$
			$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
TiO <sub>2</sub>	四方晶系	71-1166	3.7842	3.7842	9.5146	90.0	90.0	90.0	5.00
ZnO	六方晶系	89-0510	3.2488	3.2488	5.2054	90.0	90.0	120.0	5.38

3.2.2 衍射强度的影响

混合物样品的 XRD 衍射数据中关于衍射强度的数据有两种类型:一类是积分强度( $I_A$ ),另一类是峰高强度( $I_H$ )。利用这两种强度值均可以进行物相定量分析。分别采用这两种数值计算出的定量分析结果如表 2 所示。

表 2 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 混合试样分别利用峰高强度和积分强度的定量分析<sup>①</sup>

Table 2 Quantitative analysis of TiO<sub>2</sub> and ZnO phases in mixed sample using peak height intensity and integral intensity

项目	TiO <sub>2</sub>		ZnO	
	积分强度	峰高强度	积分强度	峰高强度
$I$	1350.4	5307.0	1452.2	7504.0
$I/I_c$	5.00	5.00	5.38	5.38
$w_{参考值}/\%$	49.98	49.98	50.02	50.02
$w_{实测值}/\%$	50.01	43.21	49.99	56.79
RE/%	0.06	-13.5	-0.06	13.5

①  $w_{参考值}$  为分析天平称量计算所得的结果。RE =  $\frac{w_{实测值} - w_{参考值}}{w_{参考值}} \times 100$ 。  
下表类同。

从表 2 可见,选用峰高强度值( $I_H$ )求出的含量与实际值误差较大;用积分强度值( $I_A$ )求出的分析结果误差较小,更接近于参考值。因此在定量分析时,为提高计算精度,衍射强度值宜采用积分强度值。

3.2.3 混合物粒度的影响

混合物样品物相定量分析的对象是粉末样品,这就要求样品充分细,各物相粒度均匀,压片时避免择优取向。只有这样,各物相衍射面沿某一方向排列的几率近似相等,从而达到定量分析的目的。如果混合物中各物相颗粒大小不均匀,而且非等轴状,压片过程中存在择优取向的情况,则势必影响测量结果。从 SiO<sub>2</sub>-ZnO、TiO<sub>2</sub>-ZnO 混合

试样的 SEM 图(图 2)可以看出, SiO<sub>2</sub>-ZnO 混合试样中 SiO<sub>2</sub> 和 ZnO 颗粒粒径相差悬殊, TiO<sub>2</sub>-ZnO 试样中 TiO<sub>2</sub> 与 ZnO 颗粒粒径接近。由于 SiO<sub>2</sub>-ZnO 试样颗粒粒径相差较大, 造成各物相衍射面取向几率不等, 因此 SiO<sub>2</sub>-ZnO 试样计算结果误差较大, 而 TiO<sub>2</sub>-ZnO 试样误差较小<sup>[6]</sup>(表 3)。

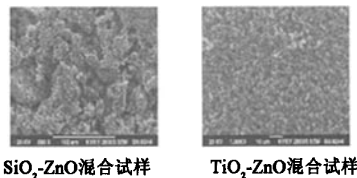


图 2 SiO<sub>2</sub>-ZnO 和 TiO<sub>2</sub>-ZnO 混合试样 SEM 图

Fig. 2 SEM diagrams of SiO<sub>2</sub>-ZnO and TiO<sub>2</sub>-ZnO mixture samples

项目	SiO <sub>2</sub> -ZnO 混合试样		TiO <sub>2</sub> -ZnO 混合试样	
	SiO <sub>2</sub> (011)	ZnO(101)	TiO <sub>2</sub> (101)	ZnO(101)
XS(晶粒)/nm	>100	57.7	52.2	67.0
I <sub>A</sub>	399.3	326	129.1	337.3
I/I <sub>c</sub>	3.1	5.38	5.00	5.38
w <sub>参考值</sub> /%	59.57	40.43	29.99	70.01
w <sub>实测值</sub> /%	68.01	31.99	29.17	70.82
RE/%	14.17	-20.88	-2.73	1.16

3.2.4 X 射线管功率的影响

在其他测量条件不变的情况下, 改变 X 射线管电压、管电流值, 也就改变了 X 射线的强度。同一样品在不同的管电压、管电流条件下测量 3 次的结果见表 4。由表 4 可见, 随着 X 射线管功率增大, 测量误差相应减小。要取得理想的测量结果, X 射线功率在条件允许的情况下应尽可能大。

表 4 TiO<sub>2</sub>-ZnO 混合试样在不同管电压管电流条件下的定量分析  
Table 4 Qualitative analysis of TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed samples under different tube voltage and tube current

测量次数	物相	测量条件			w <sub>B</sub> /%		RE/%
		管电压 U/kV	管电流 I/mA	功率 P/kW	参考值	实测值	
1	TiO <sub>2</sub>	20	20	0.4	49.09	48.60	-1.00
	ZnO				50.91	51.40	0.96
2	TiO <sub>2</sub>	30	30	0.9	49.52	49.03	-0.99
	ZnO				50.48	50.97	0.97
3	TiO <sub>2</sub>	40	40	1.6	50.53	50.04	-0.97
	ZnO				49.47	49.96	0.99

3.2.5 扫描速率的影响

扫描速率是指计数器转动的角速度, 单位为°/min。在相同的步长条件下, 随着扫描速率减小, 测得的结果误差减小; 但减幅并不明显。在条件允许的情况下, 宜采用较低的

扫描速率, 这是因为当扫描速率过快, 由于计数器脉冲平均电路的时迟效应, 使峰值下降, 峰形不对称宽化, 峰位后移, 分辨率下降<sup>[6-7]</sup>, 如图 3 所示。

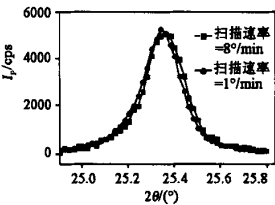


图 3 不同扫描速率条件下 TiO<sub>2</sub> 衍射面(101)衍射峰位变化  
Fig. 3 Peak displacement of diffraction face(101) for TiO<sub>2</sub> with different scanning speed

3.2.6 其他条件的影响

XRD 物相定量分析影响因素较多, 实验过程中偶然因素也会影响实验结果。本次实验称量样品用电子分析天平, 由于样品用量少(1 g 左右), 样品称量误差直接导致实测结果与参考值的偏离, 引起偶然误差。混合样在制备过程中, 混合不均匀, 使压片时实际样品中各物相的含量与参考值偏离, 从而造成衍射数据偏离, 引起误差等<sup>[8]</sup>。

4 结 语

研究发现, X 射线衍射物相定量分析受多种实验条件制约, 因此该方法通常称为半定量分析方法。在该分析方法中, 物相定性分析是无法逾越的重要一环, 是决定定量分析成败的关键。在准确定性分析的基础上, 采用积分强度、使各物相颗粒尽可能细而且均匀、采用较高 X 射线管功率以及适合的扫描速率均有利于提高物相定量分析的准确度。X 射线衍射法是混合物相, 尤其是同质多象样品定量分析不可或缺、经济便捷的技术。

5 参考文献

[1] 南京大学地质学系矿物岩石学教研室. 粉晶射线物相分析[M]. 北京:地质出版社,1980:103-120.  
[2] 张荣科,范光. 粘土矿物 X 射线衍射相定量分析方法与实验[J]. 铀矿地质,2003,19(3):180-185.  
[3] 芦玉峰,堵永国,肖加余,等. XRD 法测定微晶玻璃晶相含量[J]. 硅酸盐学报,2005,33(12):1488-1493.  
[4] 刘粤惠,刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003(1):127-132.  
[5] 吴其胜,高树军,张少明,等. 金红石型 TiO<sub>2</sub> 机械力化学变化 XRD 研究[J]. 材料科学与工程,2002,20(2):220-229.  
[6] 张凌文,郭兴敏,周国治. 扫描速度与矿物粒度对 XRD 法定量铁酸钙含量的影响[J]. 冶金研究,2005(2):433-436.  
[7] 吴建鹏,朱振峰. XRD 中扫描速度对物相分析的影响[J]. 热加工工艺,2003(4):53-54.  
[8] 杨波. 中国科学院盐湖研究所标准多晶矿物及化合物的 X 射线衍射定性分析方法[J]. 盐湖研究,1999,7(3):66-70.