



射线 定量相分析方法 及应用

● 苗 春 省 编 著

● 地 质 书 局 社

X射线定量相分析 方法及应用

苗 春 省 编著

地 质 出 版 社

内 容 简 介

本书共分三章。第一章阐述X射线定量相分析的原理,介绍了22种定量分析方法;第二章主要探讨X射线定量相分析测试技术,影响X射线定量相分析的诸因素及克服的方法;第三章列举了不同部门8种物质的X射线定量相分析应用实例及所解决的实际问题。展望了X射线定量相分析的远景。

本书可供各部门用X光对物质成分、结构进行分析研究的工作者参考

X射线定量相分析方法及应用

苗 春 登 编著

责任编辑:王曙

地质出版社出版

(北京西四)

妙峰山印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所经销

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ 印张: 4.3125 字数: 106,000

1988年6月北京第一版·1988年6月北京第一次印刷

印数: 1—1,900册 国内定价: 1.50元

ISBN 7-116-00226-X/P·202

目 录

前 言	(1)
第一章 X射线定量相分析原理及方法	(3)
一、X射线定量相分析原 理	(3)
二、X射线定量相分析方 法	(5)
1. 直接分析法 (纯品标准法)	(5)
2. 内标法	(7)
3. 吸收—衍射法	(11)
4. 基体清洗法 (K值法)	(12)
5. 自清洗法 (绝热法)	(16)
6. 任意内标法	(19)
7. 非内标法	(19)
8. 自身内标法	(21)
9. 修正理论计算参比强度比值法	(22)
10. 直接测定物相参比强度法	(25)
11. 外标法	(27)
12. 增量法 (稀释法或称冲稀法)	(28)
13. 曲线拟合分峰法	(31)
14. 重叠峰分离法	(33)
15. 参考物法	(34)
16. 参考试样法	(36)
17. 解析法	(37)
18. 无标样法	(39)
19. 无标样的解析法和掺和法	(40)
20. 联立方程法	(42)
21. 无标定量的新表达式	(43)
22. 非晶态相定量法	(45)
三、X射线定量相分析方法比较	(48)

第二章 X射线定量相分析测试技术	(52)
一、样品处理及测试条件	(52)
1.定量分析方法的选择	(52)
2.样品的处理及制备	(52)
3.测试技术	(60)
二、影响X射线定量相分析精度的因素及克服的方法	
方法	(66)
1.X射线定量相分析精度的计算方法	(67)
2.影响X射线定量相分析的因素及克服的方法	(67)
第三章 X射线定量相分析的应用	(75)
一、X射线定量相分析应用概述	(75)
二、X射线定量相分析实例	(77)
1.斜发沸石X射线定量相分析	(77)
2.膨润土中蒙脱石含量的测定〔7〕,〔8〕	(82)
3.海泡石的X射线定量相分析	(88)
4.松辽盆地粘土矿物的X射线定量相分析	(89)
5.矽线石、红柱石及蓝晶石的X射线定量相分析	(103)
6.花岗岩类主要造岩矿物的X射线定量相分析〔9〕	(110)
7.K6C合金中微量相的测定	(119)
8.铁矿石X射线定量相分析	(122)
参考文献	(131)

前 言

1948年,亚历山大(Alexander)提出了内标定量理论,为X射线定量分析奠定了基础。尔后外标理论、增量理论相继问世,使X射线定量分析工作进一步发展。1974年钟(Chung)提出了基体清洗理论,使X射线定量分析工作向前大大推进了一步。在这期间无标定量、微量定量的理论也得到了迅速发展。近年来已有人把各种定量方法编成程序,使X射线定量相分析工作进入了一个新阶段。

目前,X射线定量相分析在地质、冶金、石油、化工、环保、建材、海洋、农业、航天、交通及煤炭等各个领域,都得到了比较广泛的应用,有的部门已经作为质量控制的必要手段。这是因为有些矿物、材料及成品中的各物相含量,用化学、金相或磁法等进行定量分析往往是无能为力的。因此,用X射线方法对这些物质进行定量分析势在必行。近十几年来,这项工作得到了比较深入的发展,并取得了可喜成果,发表了大量文章,总结了一些有益的测试经验,特别是在应用方面更是内容广泛而又丰富。

但是,我国还没有一本全面系统介绍X射线定量相分析的书藉。叶大年研究员及一些同行,建议和鼓励作者写这本书,目的是给广大X光工作者提供一个比较系统和完整的资料,为X射线定量分析工作贡献一点力量。

作者自1978年以来,陆续开展了X射线定量相分析实验和研究,总结了一些经验及具体应用实例。同时也积累和搜集了国内外有关资料,对那些有代表性和能够给大家提供一些有益经验的、已发表和尚未发表的论文,也编写到本书中。由于影响X射线定量相分析的因素太多,因此,无论从理论、方法上,还是测

试技术方面，还有很多问题有待进一步探讨和解决。

在本书写作过程中，得到了叶大年、陆金生、魏明秀、李家驹、林西生、王行信、高秀娟、吴文光及陈文焕等同志的支持和鼓励。高新国高级工程师审阅了初稿。张汉卿副研究员对最后定稿进行全面系统的审阅，并提出了许多宝贵意见。作者在此一并致以深切的谢意。

苗 春 省

一九八六年十月于沈阳

第一章 X射线定量相分析 原理及方法

一、X射线定量相分析原理

X射线定量相分析，就是用X射线分析的方法测定混合物中各物相的重量百分数。其原理是：混合物中一种物相 x_i 的百分含量与其衍射强度 I 成正比。也就是各物相衍射线强度，随着该相的含量增加而增高，但由于各物相的吸收系数 μ 不同，因此对X射线的吸收也不同，所以衍射强度并不严格地正比于物相的含量。因而不论哪种X射线定量相分析方法，均须要加以修正。

某一物相的粉晶X射线衍射强度 I 为：

$$I = \left(\frac{e^4}{32\pi m^2 c^4} \right) \left(\frac{I_0 \lambda^3}{R} \right) (N^2 P F^2) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) (e^{-2M}) \left(\frac{1}{2\mu} \right) V \quad (1-1)$$

式中 e —电子电荷； m —电子质量；

c —光速；

I_0 —入射X射线强度； λ —X射线波长；

R —衍射线的路程； N —单位体积内的晶胞参数；

P —多重性因子； F —结构因子；

θ —掠射角； e^{-2M} —温度因子；

μ —线吸收系数； V —参于衍射的体积。

(1-1) 式等号右边共七个部分：

$\frac{e^4}{32\pi m^2 c^4}$ —物理常数； $\frac{I_0 \lambda^3}{R}$ —实验常数；

$N^2 P F^2$ —与样品晶体结构有关的常数；

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ —与掠射角有关的角因子, 即洛伦兹—偏振

因子;

e^{-2M} —修正原子热振动影响的温度因子校正项;

$\frac{1}{2\mu}$ —导致X射线强度衰减的吸收因子校正项;

V —样品参于衍射部分的体积。

前五部分, 在一定的实验条件下, 对于一种物质给定的某一衍射线而言, 它们都是常数。

这样, 对于混合物中的*i*相的某一衍射线, 可把(1-1)式改写为:

$$I_i = \frac{c_i x_i}{\rho_i [x_i (\mu_i^* - \mu_M^*) + \mu_M^*]} \quad (1-2)$$

式中 c_i —是与(1-1)式中前五部分有关的常数;

x_i —*i*相在混合物中的重量百分数;

μ_i^* —*i*相的质量吸收系数;

μ_M^* —基体(混合物中除*i*相的其余部分)的质量吸收系数; ρ_i —*i*相的密度。

假若整个混合物的质量吸收系数为 $\bar{\mu}^*$, 则根据 $\sum w_i \mu_i^* = \bar{\mu}^*$ 和

$\sum_{i=1}^n \mu_i^* \cdot w_i$ 应有:

$$\bar{\mu}^* = x_i (\mu_i^* - \mu_M^*) + \mu_M^* \quad (1-3)$$

故(1-2)式也可写成:

$$I_i = \frac{c_i x_i}{\rho_i \bar{\mu}^*} \quad (1-4)$$

(1-2)和(1-4)式是X射线定量分析中最基本关系式。不过 c_i/ρ_i 虽然是*i*相某一特定衍射线的特征常数, 但从(1-3)式可看出, 除非 $\mu_i^* = \mu_M^*$, 否则当 x_i 变化时 $\bar{\mu}^*$ 也将随之而变化, 因此, I_i 与 x_i 并不成直线关系。也就是说, 当 $\mu_i^* < \mu_M^*$ 时 I_i 值偏低, 当 $\mu_i^* > \mu_M^*$ 时 I_i 就偏高, 而偏高的程度与 $|\mu_i^* - \mu_M^*|$ 的大小成正比。

比, 这种现象是由于基体效应造成的, 给X射线定量分析带来一定困难。也直接影响X射线定量分析精度。

二、X射线定量相分析方法

70年代以前, 主要是以1948年Alexander提出的内标法为基础, 为了避开基体效应的影响和复杂的计算, 一般采用做工作曲线的方法。这种方法虽然精度较高, 但繁杂费时。

70年代以来, 有人提出基体清洗的理论。消除了基体效应对X射线定量分析的影响, 为X射线定量分析开辟了新途径。在此期间, 一些无标定量理论也有很大发展, 几十种定量方法问世, 推动了X射线定量分析工作的发展。然而, 由于影响X射线定量分析的因素太多, 所以还必须在理论和方法上进一步提高和完善。

1. 直接分析法(纯品标准法)

所谓直接分析法, 就是说在实验过程中, 除混合物中各组分的纯样外, 不引入其它标准物质, 这种方法叫直接分析法。因此, 直接分析法就是无内标法。直接分析法和内标法一样要建立工作曲线, 直接分析法有两种情况:

(1) 在混合物中, $\mu^*_a \neq \mu^*_\beta$ 的情况

假设在由 α 相和 β 相组成的两相混合物中, 待测的 α 相与混合物的质量吸收系数不等,

根据(1-2)式有:

$$I_a = \frac{C_a x_a}{\rho_a [x_a (\mu^*_a - \mu^*_\beta) + \mu^*_\beta]} \quad (1-5)$$

对于纯的 α 相, 其衍射线强度 $I_{a,0}$ 应为:

$$I_{a,0} = \frac{C_a}{\rho_a \mu^*_a}$$

从而可得:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha 0}} = \frac{x_{\alpha} \mu_{\alpha}^{*}}{x_{\alpha} (\mu_{\alpha}^{*} - \mu_{\beta}^{*}) + \mu_{\beta}^{*}} \quad (1-6)$$

欲测 α 相在混合物中的重量百分数时,需要先配制一系列 α 相的重量分数 $x_{\alpha 1}$ 、 $x_{\alpha 2}$ 、 $x_{\alpha 3}$ ……均为已知的标准混合样品,以及一个纯粹的 α 相标准样品,在完全相同的实验条件下,分别测定各个样品中, α 相所产生的同一 hkl 衍射线强度 $I_{\alpha 1}$ 、 $I_{\alpha 2}$ 、 $I_{\alpha 3}$ ……以及 $I_{\alpha 0}$,然后以 $I_{\alpha 1}/I_{\alpha 0}$ 、 $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 0}$ 、 $I_{\alpha 3}/I_{\alpha 0}$ ……相对应样品的 $x_{\alpha 1}$ 、 $x_{\alpha 2}$ 、 $x_{\alpha 3}$ ……作图,从而绘出标准曲线(见图1)。

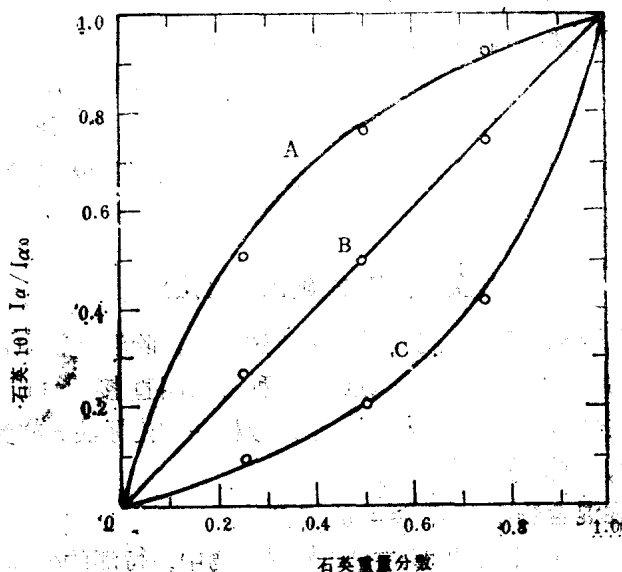


图 1 直接分析法的标准曲线

A—石英-铍石(μ^* 石英 $>\mu^*$ 铍石), B—石英-方石英(μ^* 石英 $=\mu^*$ 方石英), C—石英-钾盐(μ^* 石英 $<\mu^*$ 钾盐)(据LE.Alexander和H.P.Klug)

(2) 当混合物中, $\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$ 情况

这种情况就是说,待测的 α 相与混合物的质量吸收系数相等。例如由同种物质的若干同质多象变体组成的样品,则(1-6)式可写成:

$$\frac{I_a}{I_{a0}} = x_a \quad (1-7)$$

此时工作曲线便为一条直线(见图1之B)

直接分析法要求搞清待测物质的质量吸收系数,并要求测量衍射线强度时的实验条件,包括所用仪器及样品制备方法等,均应严格相同。并应选 α 相的最强衍射线,最好靠近低角度区为宜。

此法对于测定由同质多象变体组成的混合物样品,最为有用而且较为方便。如果 $\mu_a^* \gg \mu_\beta^*$,且 x_a 较小时,则对 x_a 的测定可达到相当高的精度,因为此时工作曲线上相应区段的斜率大(图1之A)。反之,如果 $\mu_a^* \ll \mu_\beta^*$,则测定小的 x_a 值时的精度就要低得多(图1之C)。

在直接分析法中,原则上讲,一条标准曲线只能适用于两相混合物,也就是说待测样品的物相组成应与标准样品一样。但是,在不得已的情况下,只要待测样品和标准样品中两者基体的 μ^* 相近的话,标准曲线也可以借用,亦即不论与 α 相组成混合物的基体是 β 相还是 γ 相,或者同时有若干个相,都可用同一条标准曲线来定 α 相在其中的重量分数。不过这样做肯定会产生误差,特别是当两者基体的 μ^* 值相差较大时,误差可达到相当大的程度。

2. 内标法

亚历山大(Alexander, 1948)提出了内标理论,就是在某一个样品中,加入一定比例的标准物质 σ ,此 σ 相应是样品中原来所没有的纯物质,即为内标物质,并以此作出标准曲线,从而可对未知含量样品进行定量的方法称为内标法。

待测定的 α 相与基体M(M可以是单相,也可以是多相)以及内标准物质 σ 相组成一个多相混合物。根据(1-4)式应有:

$$I_a = \frac{c_a x_a}{\rho_a \mu_a^*}, \quad I_\sigma = \frac{c_\sigma x_\sigma}{\rho_\sigma \mu_\sigma^*} \quad (1-8)$$

将两式相除得:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\sigma}} = \frac{\rho_{\sigma} c_{\sigma} x_{\alpha}}{\rho_{\alpha} c_{\alpha} x_{\sigma}} = c' \frac{x_{\alpha}}{x_{\sigma}} \quad (1-9)$$

(1-9) 式中消除了 $\bar{\mu}^*$, 从而排除了基体效应的影响。 c' 为由 α 相和 σ 相晶体结构特点决定比例常数, x_{σ} 为已知加入的内标物质的重量分数。因此, I_{α}/I_{σ} 与 x_{α} 成直线线性关系。

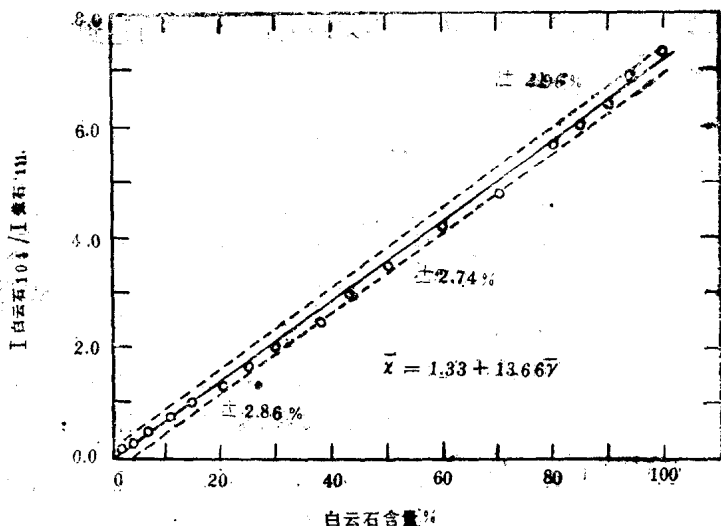
(1-9) 式可改写成:

$$x_{\alpha} = c' \frac{I_{\alpha}}{I_{\sigma}} \quad (1-10)$$

(1-10) 式即为内标法的表达式。

要想测 α 相在任何混合物中的重量分数时, 需先配制一系列 α 相的不同重量分数 x_{α} 已知的标准混合样品, 而在这些标准的混合样品中, 要加入相同重量比的内标物质 σ 。然后测定各个样品中 α 相及 σ 相的某一对特征衍射峰的强度 I_{α} 和 I_{σ} 。以 I_{α}/I_{σ} 分别对相应的 x_{α} 作图, 即可作出标准曲线, 它应当为一条具有一定斜率的直线(图 2)。

对于未知待测样品, 也要加入同样重量比的内标物质 σ , 然后测出其同一对衍射峰强度, 根据 I_{α}/I_{σ} 的值查标准曲线, 即可求



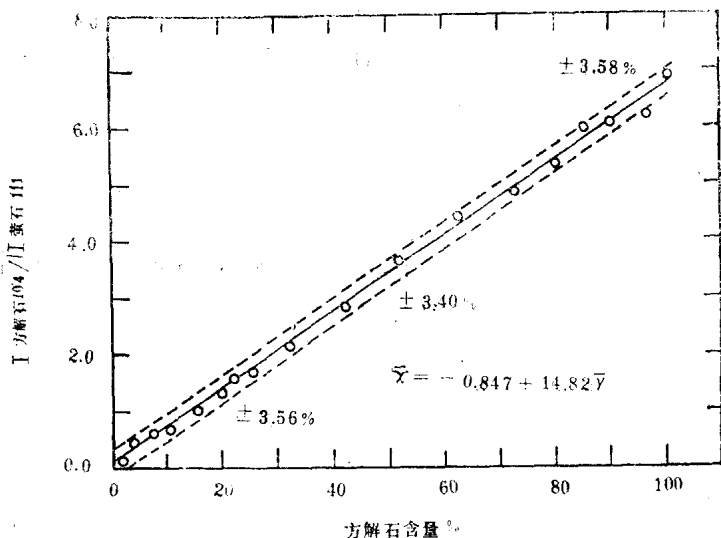
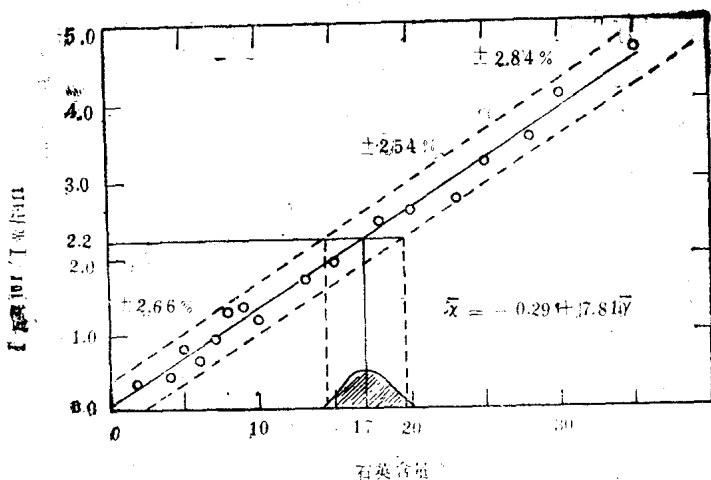


图 2 内标法的标准曲线

白云石与萤石，石英与萤石，方解石与萤石实线表示最小二乘法的最佳拟合；两条虚线表示相对于实线有95%的可信范围据H.D.Raish

出未知样品中 α 相的重量分数 x_{α} 。

内标法中内标物质的选择应当遵循，衍射峰应当尽可能的

少，特别不能与被测物质的衍射特征峰相重叠，而且选择的两个特征峰最好相邻；对称性高，成分简单价格便宜，且易于得到的纯物质，如NaCl, CaF_2 ……等。

现以赖希(H.D.Raish)提出的用内标法测定碳酸盐中白云石、方解石和石英的百分含量为例，看内标法的具体作法。

①将样品充分研磨，通过320目筛子，并缩分为4克。

②称取0.4克已通过320目的纯萤石(CaF_2)粉末作为内标物质，并与未知样品均匀混合。

③测量每种矿物和内标物质的一个特定衍射峰的强度。衍射峰的选择：石英(101)、萤石(111)、方解石(104)、白云石为(104)。用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射时，这四个峰的 2θ 均在 $26-30^\circ$ 范围内。

④分别计算每种矿物和内标物质的特定衍射峰的强度比值：

$$I_{\text{白云石}104}/I_{\text{萤石}111}$$

$$I_{\text{石英}101}/I_{\text{萤石}111}$$

$$I_{\text{方解石}104}/I_{\text{萤石}111}$$

⑤根据图2的标准曲线，分别直接读出白云石、石英和方解石的百分含量。如果这三个组分的总和不等于100%，可以认为在被测物质中还有其它组分存在，在许多碳酸盐中，常常有粘土矿物存在。现设测得 $I_{\text{石英}101}/I_{\text{萤石}111} = 2.2$ 查图2可知，样品中石英含量最佳值为17%，也可能在14.5—19.7%范围内波动。

内标法的特点是，在样品中加入了一定量的内标物质，这样就能使得作为参考标准的内标准物质，在各种情况下都与样品中欲测定的该物相处于相同的条件下，因而它们受基体效应、实验条件等影响的程度一般都相同。因此， I_s/I_i 的值不会随样品组成或实验条件不同而产生误差，从而测得精度较高。应当特别注意，尽可能使各次实验条件保持相同。

内标法的标准曲线是可以通用的，亦即不论与欲测定的 α 相混合在一起的其它掺和物(即基体)是什么相，也不论基体是单一物相还是多种物相，同一标准都能无例外的适用。因此，在待测样品的数目很多，各样品的成分又变化很大，或者事先无法知道

它们物相组成的情况下，使用内标法最为有利。

内标法的主要缺点是，除需绘制标准曲线外，还需要在样品中加入内标物质，而要想选择合适的内标物质，不是任何情况下都容易办得到的，另一方面被测的每一种物质都要有纯样品，而有些物质的纯样的获得是十分困难的，从而使内标法的使用受到限制。

3. 吸收—衍射法

在上述的直接分析法和内标法中，均涉及到质量吸收系数，但均不要求出样品的质量吸收系数。而吸收—衍射法要求知道样品的吸收系数。

$$x_j = \frac{\bar{\mu}}{\mu^*_{j}} \cdot \frac{I_{ij}}{(I_{ij})_0} \quad (1-11)$$

j 组分的质量吸收系数 μ^*_{j} 是已知的。如果知道 $\bar{\mu}$ ，此时可以从理论上求出，或从实验求出鉴定曲线来。将上式两边取对数就得到：

$$\begin{aligned} \log x_j &= \log \frac{\bar{\mu}}{\mu^*_{j}} + \log \frac{I_{ij}}{(I_{ij})_0} \\ \log \frac{I_{ij}}{(I_{ij})_0} &= -\log \frac{\bar{\mu}}{\mu^*_{j}} + \log x_j \end{aligned} \quad (1-12)$$

虽然(1-12)式在对数坐标纸上是一直线关系，但是列鲁克斯等人(Leroux)发现，直线斜率与理论上的-1有偏离，应该增加一个随射线而改变的经验修正常数。威廉斯(Williams, 1959)对吸收—衍射法作了一些简化，使吸收系数的规定误差减少。他指出，粉末样品只用很薄一层，装在很细的金属样品座上，这样可以测量粉末样品的衍射强度和从金属座上发出的衍射强度，后者是受样品吸收后的强度。如果有下列条件：粉末层厚度 t ，全密度 ρ ，质量吸收系数 $\bar{\mu}$ ，有粉末样品时和无粉末样品时金属座的衍射强度的比值。

$$\frac{T_i}{(T_i)_0} = \exp\left(-\frac{2t\bar{\mu}\rho}{\sin\theta_i}\right) \quad (1-13)$$

如果A是X射线垂直照射样品时的照射面积, B和W分别是样品被射线照射的面积和重量。待测组分*i*的重量分数和强度比 $I_{ii}/(I_{ii})_0$ 的关系是:

$$X_i = - \frac{I_{ii}}{(I_{ii})_0} \times \frac{B \cdot \sin \theta_i}{AW} \times \frac{\log [T_i / (T_i)_0]}{1 - [T_i / (T_i)_0]^\gamma} \quad (1-14)$$

式中 $\gamma = \sin \theta_i / \sin \theta_{ii}$

如果在(1-14)式中, 令 $P_{ii} = \frac{A}{B} \frac{I_{ii}}{(I_{ii})_0}$

于是就有:

$$X_i P_{ii} = - \frac{I_{ii} \sin \theta_i}{W} \times \frac{\log [T_i / (T_i)_0]}{1 - [T_i / (T_i)_0]^\gamma} \quad (1-15)$$

在(1-15)式中, P_{ii} 对于组成*i*的第*i*条衍射线来说, 是一个常数(只要射线和A、B保持不变)。

威廉斯用这个方法成功的测定了陶瓷中石英和其它组分的含量。他用的是赤铜的样品座: 样品坑直径为2.22cm、深0.025cm平底。

这个方法看起来很复杂, 其实不然。装一次样品测 T_i 和 I_{ii} , 另外测一次 $(T_i)_0$, 称一次混合物的重量, 它并不要求每次混合样品的重量严格相同。因此, 实验的重现性较好。它和一般的内标法不同, 因为在样品中并没加入内标。当工作常数 P_{ii} 测定后, 平常的工作量只称一次样品重量, 也不需要把样品混合得很均匀。

4. 基体清洗法(K值法)

钟(Chung, 1974)在内标法的基础上, 提出了基体清洗理论, 并引入了一个重要的新的参量K, 即为参比强度(或称参比常数)。其方法实质就是在测试样品中, 加入内标相即参比物质, 从而消除了基体效应(试样的吸收系数)对被测相衍射强度的影响, 建立了被测相重量分数和衍射强度的线性方程, 不用作标准曲线, 通过数学计算就可得出结果。

以任意一种纯物相*i*与刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)按1:1的重量比配样,