

# 微量样品的 X 射线定量相分析<sup>①</sup>

常世安 孙 序

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘 要** 从 X 射线衍射强度的指数方程出发, 考虑到 1% 的允许误差, 经数学处理建立了微量薄膜样品的质量与衍射强度间的线性方程  $y = a + bI_n$ ;  $a, b$  值用被测物相纯样的外标曲线确定, 线性方程的相关系数  $r = 0.995$ , 从而建立了微量薄膜样品的物相定量分析直接对比法。同时, 建立了微量样品和有限厚样品间临界值的实验方法及有限厚样品衍射强度的吸收校正方法。所建立的方法用于矿山呼吸性粉尘中  $\alpha\text{-SiO}_2$  的定量测定, 检出下限达 0.01 mg。

**关键词** 微量样品 物相定量分析 吸收校正 粉尘

**中图法分类号** O434.19

自 1948 年 Alexander 等人提出了混合物多晶物相的 X 射线定量分析公式<sup>[1]</sup>以来, 近 50 年中, 在基础理论和分析方法和实验技术等方面 X 射线衍射物相定量分析都有了重大发展。从分析方法看, 有需向样品加内标物质的内标法, 适用于同素异构体的外标法, 加入标准物质的基体冲洗法( $K$  值法), 只需知道被测物相晶体结构的理论计算参考强度比法, 样品中各物相吸收系数差别不太大时的无标样法(吸收系数法)以及联立方程法<sup>[2]</sup>等。这些方法都是针对无穷厚试样的, 然而随着科技的发展, 越来越多地遇到微量样品的物相定量分析问题。例如, 大气尘埃的物相定量, 工厂矿山粉尘的物相定量, 材料科学中薄膜和表面的物相定量分析等问题。这些定量分析的特点是样品量少, 薄层均匀分布, 其厚度远不满足“无穷厚”的条件, 可归为微量薄层样品。近 10 年来, 微量薄层样品的物相定量分析方法有一定发展<sup>[3, 4]</sup>, 本文着重介绍这方面的工作。

## 1 基本公式

X 射线衍射分析中, 与物相含量直接有关的是衍射强度。表面为平板状样品的衍射线积

分强度方程为<sup>[3]</sup>

$$I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot \sin\theta / 2\mu \cdot (1 - e^{-\frac{2\mu t}{\sin\theta}}) \quad (1)$$

式中  $I_0$  为被照射单位面积横截面上主光束的强度;  $S$  为样品被辐照面积, 这里假定: 在  $S$  面积上具有均匀的样品薄层;  $\mu = \mu_m \cdot \rho$  为线吸收系数, 其中  $\mu_m$  为质量吸收系数,  $\rho$  为样品有效密度;  $t$  为样品有效厚度;  $\theta$  为布拉格角;

$$C = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{\lambda^3}{32\pi R} \cdot e^{-2M} \cdot N^2 \cdot P \cdot F^2 \cdot \frac{1 + \cos^2\theta}{\sin^2\theta \cdot \cos\theta} \quad [5]$$

令

$$x = \frac{2\mu t}{\sin\theta} \quad (2)$$

式(1)可写成

$$I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot \frac{\sin\theta}{2\mu} \cdot (1 - e^{-x}) \quad (3)$$

式(3)为指数方程, 有两种特殊情况。

$$t \rightarrow \infty, x \rightarrow \infty,$$

$$I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot \frac{\sin\theta}{2\mu} = I_0 \cdot C \cdot B \cdot \frac{1}{2\mu} \quad (4)$$

① 收稿日期: 1997-09-29; 修回日期: 1997-12-26 常世安, 男, 59岁, 教授级高级工程师

式中  $B = S \cdot \sin\theta$  为试样被照射的面积在 X 射线方向上的投影。

若  $x$  为一小量,  $e^{-x}$  可按台劳级数展开, 略去高次项, 有  $e^{-x} = 1 - x$ , 于是式(3)变为

$$I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot t \quad (5)$$

显然, 式(4)是式(3)远端的渐近线, 式(5)是式(3)零点处的切线, 见图1。图1中的曲线3近端部分可用它的切线1近似表达, 远端部分可用它的渐近线2近似表达, 只要给出误差范围就可以确定近似表达的区间范围。

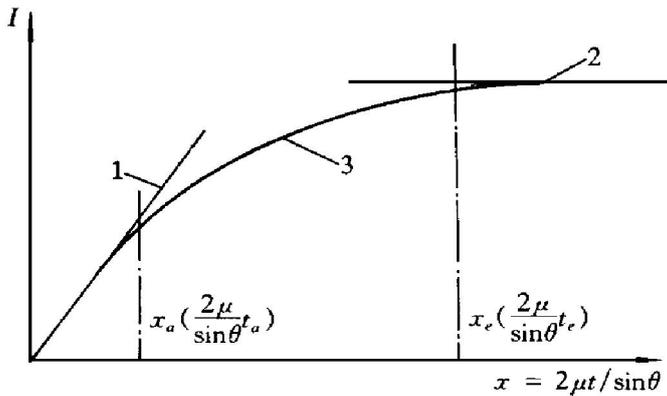


图1 衍射强度  $I$  随  $x$  值的变化曲线

Fig. 1 Curve of diffraction intensity vs parameter  $x$

$$1-I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot t; \quad 2-I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot \frac{\sin\theta}{2\mu};$$

$$3-I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot \frac{\sin\theta}{2\mu} \cdot (1 - e^{-x})$$

考虑 X 射线定量相分析的情况, 给定百分误差  $\varepsilon = 1\%$ , 可分别求出  $x_e = 4.60$ ,  $x_a = 0.13$ , 并得到

$$t_e = \frac{4.60}{2\mu} \sin\theta \quad (6)$$

$$t_a = \frac{0.13}{2\mu} \sin\theta \quad (7)$$

$t_e$  为无穷厚试样临界值。常数 4.60 取决于给定的误差  $\varepsilon$ 。在文献[6]中,  $\varepsilon$  赋予了另外的意义, 常数值也不同。当样品有效厚度  $t > t_e$  时, 其衍射强度用式(4)表示。此时衍射强度不再随样品有效厚度的增加而改变。

$t_a$  为微量样品的极限厚度。当样品有效厚度  $t \leq t_a$  时, 其衍射强度用式(5)表示, 即衍射强度与样品薄层的有效厚度呈线性关系。 $t_e$  和

$t_a$  随给定的百分误差而改变, 也与样品的吸收和衍射线的位置有关。表1给出了用式(5)近似表达式(3)时  $X$  值(亦即  $t$  值)变化引起的衍射强度百分误差。表中  $I_{ob}$  为实测强度。

表1 衍射强度的百分误差随  $x$  值变化表

Table 1 Changing of errors percent for diffraction intensities with parameter  $x$

$x = \frac{2\mu t}{\sin\theta}$	$\frac{\Delta I}{I_{ob}} / \%$
0	0
0.10	0.53
0.13	0.92
0.14	1.1
0.20	2.3
0.30	5.5
0.40	11
0.50	18

## 2 实验验证

样品: 标准  $\alpha\text{-SiO}_2$  粉末

状态: 均匀吸附在滤膜上

物性参数:  $\mu_m = 35 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $\rho = 2.65 \text{ g/cm}^3$ ,

$$\mu = \mu_m \cdot \rho = 92.8 \text{ cm}^{-2}$$

取  $\alpha\text{-SiO}_2$  的(101)晶面衍射,  $\theta = 13.3^\circ$ ,

求得

$$t_a = 0.16 \times 10^{-3} \text{ cm};$$

$$t_e = 5.50 \times 10^{-3} \text{ cm}.$$

(1) 6个样品, 不同质量的  $\alpha\text{-SiO}_2$  粉, 吸附在  $d30 \text{ mm}$  的滤膜上<sup>[7]</sup>。

	$m (\alpha\text{-SiO}_2) / \text{mg}$	$t / 10^{-3} \text{ cm}$	$I_n / \%$
1#	0.4	0.021	1.35
2#	0.8	0.043	2.75
3#	1.2	0.064	4.00
4#	1.6	0.085	6.15
5#	2.4	0.130	8.10
6#	2.8	0.150	9.50

由上述数据看出各试样  $t < t_a$ , 经线性回归处理可得

$$I_n = 0.514 + 3.42m \quad (8)$$

由上表也可得到定量分析中常见形式:

$$m = -0.0150 + 0.292I_n \quad (9)$$

其相关系数  $r = 0.995$ , 表明线性极佳,  $\alpha\text{-SiO}_2$  的质量  $m$  与衍射强度  $I_n$  呈线性关系。式(8)中截距不为零, 是由于尽管扣除了背底, 但仍有背底涨落值。

由于  $m = \pi R^2 \cdot t \cdot \rho$ , 所以上述结果也验证了式(5)  $I = I_0 \cdot C \cdot S \cdot t$  所表明的  $I$  和  $t$  的线性关系。

(2) 6个样品, 不同质量的  $\alpha\text{-SiO}_2$  粉吸附在  $d22 \text{ mm}$  的滤膜上, 样品厚度为  $(0.38 \sim 1.90) \times 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $t_a < t < t_e$ 。

	$m(\alpha\text{-SiO}_2)/\text{mg}$	$I_{ob}$	$I_{ca}$	Error/%
7 <sup>#</sup>	3.83	247	247	0
8 <sup>#</sup>	5.53	374	375	-0.3
9 <sup>#</sup>	10.31	531	518	2.4
10 <sup>#</sup>	13.17	567	596	-5.1
11 <sup>#</sup>	15.47	668	647	3.1
12 <sup>#</sup>	18.85	755	706	6.5

$I_{ob}$  是实测衍射强度,  $I_{ca}$  是根据式(1)计算的衍射强度, 两者的百分误差尚属满意。此结果表明了实验与式(1)的相符。同时也表明有限厚试样的衍射强度因吸收影响而遭到衰减, 这一点, 在进行定量相分析时, 必须考虑。

### 3 有限厚样品衍射强度衰减值的计算

实际上, 我们要研究的对象是多相混合样品。例如, 矿山呼吸性粉尘, 其中除了要分析的游离二氧化硅, 还有其他物相存在。这样, 我们分析其中某一物相含量时(例如  $\alpha\text{-SiO}_2$ ), 所测量的该物相的衍射强度要受到整个样品的吸收因素影响而遭到衰减。此时, 式(2)应写成

$$x = \frac{2\bar{\mu}_t}{\sin\theta} \quad (10)$$

式中  $\bar{\mu} = \bar{\mu}_m \cdot \bar{\rho}$  及  $t$  均为样品(多相混合物)参数。

式(9)可通过实验求算。选择一多晶基片, 将滤膜粘附其上。 $I_{is}^0$  为无粉末样品时基片第  $i$

条衍射线强度,  $I_{is}$  为有粉末样品时, 基片第  $i$  条衍射线强度, 根据文献[8]有

$$\ln(I_{is}/I_{is}^0) = -\frac{2\bar{\mu}_m \cdot \bar{M}}{\sin\theta_{is}}$$

在此,  $\theta_{is}$  为基片第  $i$  条衍射线的布拉格角,  $\bar{M}$  为样品被照射单位面积上的质量,  $\bar{M} = \bar{\rho} \cdot t$ 。于是, 由上式可得

$$\ln(I_{is}/I_{is}^0) = -\frac{2\bar{\mu} \cdot t}{\sin\theta_{is}}$$

式(10)改写为

$$x = -\frac{\sin\theta_{is}}{\sin\theta} \cdot \ln(I_{is}/I_{is}^0) \quad (11)$$

$\theta$  为多相混合样品欲求其含量的物相的某选定衍射线的布拉格角,  $I_{is}$  和  $I_{is}^0$  可实验求出, 故参数  $x$  可求。利用表1, 查得  $\Delta I/I_{ob}$ , 此值即是由于被照射物质对射线吸收造成衍射强度衰减相对于实测强度的百分数。

以上讨论是针对有限厚样品进行的。样品是属于微量样品还是有限厚样品, 可以实验确定。假定呼吸性粉尘滤膜样品, 对其  $\alpha\text{-SiO}_2$  相进行定量分析, 选择均匀的多晶硅片为其支撑基片, 选择  $\alpha\text{-SiO}_2$  的(101)晶面衍射及  $\theta = 13.3^\circ$  Si 的(111)晶面衍射,  $\theta_{is} = 14.2^\circ$ 。如前所述,  $x_a = 0.13$ , 据式(11)有

$$\left(\frac{I_{is}}{I_{is}^0}\right)_a = e^{-0.13 \frac{\sin\theta_{is}}{\sin\theta}} = 0.89$$

$\left(\frac{I_{is}}{I_{is}^0}\right)_a$  即为微量样品的临界值, 当实测

$I_{is}/I_{is}^0 < \left(\frac{I_{is}}{I_{is}^0}\right)_a$  时, 已不能视为微量样品, 属于有限厚样品。若相反, 则为微量样品。

### 4 微量样品的 X 射线定量相分析方法

微量样品为附着于某种载体(如滤膜)上的微量粉末, 或基片上的薄膜样品。在式(5)中,  $S \cdot t$  为被照射物质的体积。所以, 式(5)也表明 X 射线衍射强度与微量样品的被照射质量成线性关系。由于这种关系, 也因为微量样品中无法加入任何物质, 使其定量相分析正适合

采用“直接对比法”。

欲测微量样品中所含某种物相的含量, 选用该物相的标准物质, 做成若干个试样(都在微量样品范围内), 分别测得衍射强度。从而建立该物相的被照射质量与衍射强度的关系, 如上所述应是线性关系。这就是所谓外标曲线。再实测被检样品中该物相的衍射强度, 并利用外标曲线, 即可求出该物相的含量。这就是“直接对比法”。下面, 以矿山呼吸性粉尘中  $\alpha\text{-SiO}_2$  含量测定为例对此问题予以说明。矿山呼吸性粉尘(空气动力学粒径  $< 8 \mu\text{m}$ ) 是通过采样器吸附在滤膜上, 滤膜直径 25~30 mm, 负载粉末一般为零点几毫克, 多至几毫克。首先制定外标曲线: 采用标准的  $\alpha\text{-SiO}_2$  粉末, 按质量大小分为若干份, 用精度不低于十万分之一的天平称取质量, 各样品质量均应是微量样品; 每份样品用过滤器法(或其他方法)附着在微孔滤膜上, 分布面积不要小于射线光斑; 上机测量衍射强度, 其测试条件与将来实测矿山样品的应完全一致。于是可以得到  $\alpha\text{-SiO}_2$  质量与衍射强度间相对应的数据, 回归处理则得类似式(8)的公式, 制定曲线即为外标曲线。矿山样品的实测是将附有粉尘的滤膜平粘在样品架上, 测量  $\alpha\text{-SiO}_2$  的衍射强度, 利用公式或外标曲线, 即可反求  $\alpha\text{-SiO}_2$  的质量。在实际检测中, 必须处理好以下问题: 外标曲线和实样测量  $\alpha\text{-SiO}_2$  衍射强度要采用同一衍射晶面, 如(101)晶面, 求取积分强度而不采用峰高, 因为样品量少、晶粒细、衍射峰漫散宽化; 由于标样和实测样品粉末面积大于被射线照射的面积, 要进行面积修正; 外标曲线是多次使用, 每批实样测量要加测参考标样并对实测样衍射强度进行修正, 以便消除测量条件或测试系统变化带来的误差; 背底扣除要计算机程序化以便消除人为误差, 所测晶面峰位精度应在  $\pm 1^\circ$  以内, 若有杂相峰干扰, 需采用分峰软件处理; 注意检查实测样品是否超出微量试样范围, 若已超过范围成为有限厚试样, 则要进行吸收校正, 校正的方法按本文3节求出衍射强度的衰减值; 由衍射强度反求  $\alpha\text{-SiO}_2$  质量时,

要采用实测  $I_{\text{ob}}$  值与  $\Delta I$  值之和, 利用外标曲线的外延段求算。

下面, 以我们检测矿山呼吸性粉尘样品作为例子予以说明。

首先求得相对于  $\alpha\text{-SiO}_2(101)$  峰的外标曲线公式:

$$m = (I_{ri} - 1000) \times 0.82 \times 10^{-5}$$

式中  $m$  为  $\alpha\text{-SiO}_2$  质量, mg;  $I_{ri}$  为修正后的衍射强度计数; 1000 为须扣除的背底涨落值, 与滤膜有关。本式所表示的  $\alpha\text{-SiO}_2$  质量与衍射强度间的线性关系适用于微量试样。

其次, 通过实验判定是否为微量样品, 再求出  $m$ 。当滤膜上只均布  $\alpha\text{-SiO}_2$  粉末,  $d22$  mm 滤膜上  $\alpha\text{-SiO}_2$  的极限量为 1.47 mg。

表2给出4个矿山粉尘样品中  $\alpha\text{-SiO}_2$  含量测定结果。表中, 衍射强度计数  $I_i$  为  $\alpha\text{-SiO}_2(101)$  晶面的积分强度, 其测试条件要与制作外标曲线时一样, 计算机自动扣除背底。衍射强度修正值  $I_{ri} = I_i \times \frac{I_{k0}}{I_k}$ ,  $I_{k0}$  为标样在制作标准曲线时测得的衍射强度值,  $I_k$  为标样随被检样品测定的衍射强度值。采用  $I_{ri}$  值, 利用上述公式即可求得被检样品的  $\alpha\text{-SiO}_2$  质量。检测过程中还要注意扫描范围( $2\theta: 25^\circ \sim 30^\circ$ )内是否存在杂峰干扰, 存在时要分峰处理。

表2 矿山粉尘样品检测结果

Table 2 Measured values for mines dust samples

Filter film No.	$I_i$	$I_{ri}$	$m(\text{SiO}_2) / \text{mg}$
5916	10 895	11 985	0.09
5918	6 317	6 949	0.05
5920	1 190	1 309	0.01
5922	4 450	4 895	0.03

两年来, 我们检测了 2000 多个矿山粉尘样品的  $\alpha\text{-SiO}_2$  含量, 结果令人满意。

## 5 结论

(1) 给出一定误差范围时, 表征衍射强度和被照射物质质量关系的衍射线积分强度方程

在微量样品端可用线性方程近似, 在大质量样品端可用平行于样品质量轴的平直线近似。近似替代的区间大小取决于给定的误差值, 也与样品的吸收和被测晶面位置有关。据此, 可将 X 射线衍射样品划分为“微量试样”“有限厚试样”和“无穷厚试样”。它们的衍射强度和质量间的关系分别为线性, 指数和常数关系。

(2) 对于微量试样, 其衍射强度与质量呈线性关系。利用制定外标曲线的直接对比法进行定量相分析是适宜的。但要注意样品超出微量试样范围时, 须进行吸收校正。

### REFERENCES

1 Alexander A W and Klug H P. *Anal Chem*, 1948, 20: 886.

- 2 Xu Shunsheng(许顺生). *Advances in X-Ray Diffraction Technology(X 射线衍射进展学)*. Beijing: Science and Technology Press, 1986: 268.
- 3 Zevin L S *et al.* *Powder Diffraction*, 1987, 2(2): 78.
- 4 Xu Shunsheng(许顺生). *X-ray Metallography(金属 X 射线学)*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1962: 107.
- 5 Cullity B D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Beijing: China Industry Press, 1965: 131.
- 6 Sun Wenhua(孙文华), Wei Mingjian(魏铭鉴) and Qin Lingqing(秦麟卿). *Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)*, 1996, 15(2): 62.
- 7 Battaglia S. *X-ray Spectrometry*, 1985, 14(1): 16.
- 8 Song Majun(宋马骏). *Harm and Measurement of Respirable Dust*. Beijing: Earthquake Press, 1994: 171.

## QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION PHASE ANALYSIS ON SAMPLES WITH TRACE MASS

Chang Shí'an and Sun Xu

*Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China*

**ABSTRACT** The liner expressing equation correlating sample mass and the diffraction intensity,  $y = a + b I_n$ , was deduced mathematically from exponent equation of the X-ray diffraction intensity, with correlation coefficient  $r = 0.995$  and with one hundredth allowable error of quantitative phase analysis being taken into account. The values  $a$  and  $b$  are determined by an established calibration curve of measured phase. The direct contract method of quantitative phase analysis for trace mass samples was established. The test method determining the critical values between the trace mass samples and limited thickness samples and the absorption revision method of limited thickness samples were established. These methods have been used in determining the content of free silica of respirable dust and the evaluated limit can be downed to 0.01 mg.

**Key words** trace mass samples phase analysis absorption revision dust

(编辑 黄劲松)