

物相定量分析

原理：衍射线的强度或相对强度与物相在样品中的含量相关

- 历史：**
- 1) 1936年，矿粉中石英含量的X射线定量分析
 - 2) 1948年，Alexander提出了著名的内标法理论；
 - 3) 1974年，Chung等提出了著名的基体冲洗法（K值法），其后又提出了绝热法；
 - 4) Hubbard、刘沃恒等还提出了其它分析方法。
 - 5) Rietveld全谱拟合无标样定量分析。

物相定量分析

基础理论公式(粉末平板状样品)：

$$I_{\text{积}} = \frac{I_0}{32\pi R} \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \lambda^3 \cdot N^2 |F|^2 \cdot e^{-2M} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot P \cdot A \cdot V$$

对于同一张衍射谱的各线，X是相同的；对于混合物中的第j相的某个晶面的相对积分强度 I_j 则有，

$$I_j = \frac{K_j \cdot X_j}{\rho_j \cdot \mu_m}$$

X_j ：j相在混合相中的重量百分数； ρ_j ：j相的密度； μ_m ：混合物的质量吸收系数； K_j ：强度因子

注：在衍射仪中 $A=1/2Q_{\theta}$ ，V是衍射体积。

方法：

- 1、直接对比法
- 2、外标法
- 3、内标法
- 4、无标样法

物相定量分析的直接对比法

此法是以两相的衍射强度比为基础，强度参比量通过理论计算。适用于淬火钢中残余奥氏体的测定和其它种同类异型转变。

1. 基本计算公式

如待测试样中含有n个相，它的体积分数为 V_j ，各相含量的总和等于1

$$\sum_{i=1}^n V_i = 1 \quad (6)$$

可写出n个强度方程

$$I_i = CK_i \frac{V_i}{2\rho \sum_{i=1}^n W_i(\mu m)_i} \quad i = 1, 2, \dots, m, \dots, n$$

用其中的某一个方程去除其余方程可得n-1个方程

$$\frac{I_i}{I_m} = \frac{K_i}{K_m} \cdot \frac{V_i}{V_m} \quad \text{或} \quad V_i = \frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m}{K_i} \cdot V_m \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{I_m} \cdot \frac{K_m}{K_i} \cdot V_m = \frac{K_m}{I_m} \cdot V_m \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} = 1$$

$$\text{或} \quad V_m = \frac{I_m}{K_m} \bigg/ \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} \quad (8)$$

$$\text{代入(7)} \quad V_i = \frac{I_i}{K_i} \bigg/ \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} = \frac{I_i}{K_i \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}}$$

将实验得到的 I_i 和计算得到的 K_i 代入(8)

求得 V_j ，利用 $W_j = V_j \rho_j / \rho$ 求得 W_j

此法在检测钢中残余奥氏体中有成功的应用。虽然残余奥氏体可用金相法和磁性法测得，但是，当残余量少时，这两种方法误差大。用X射线衍射直接对比法可以测出约1%的残余。

物相定量分析的外标法

采用对比试样中第j相的某衍射线和纯j相（外标物质）的同一条衍射线强度而获得样品中第j相的含量；
原则上只适于含两相物质系统的含量测试

$$I_j = \frac{K_j \cdot X_j}{\rho_j \cdot \mu_m}$$

$$\mu_m = X_1 \mu_{m1} + X_2 \mu_{m2} = X_1 (\mu_{m1} - \mu_{m2}) + \mu_{m2}$$

$$I_1 / I_{10} = \frac{X_1 \mu_{m1}}{X_1 (\mu_{m1} - \mu_{m2}) + \mu_{m2}}$$

两相系统中只要已知各相的质量吸收系数，在实验测试条件严格一致的情况下，分别测试得某相的一衍射线强度及对应的该纯相相同衍射线强度，即可获得待测试样中该相的含量。

特殊情况：当物相1与物相2的吸收系数相同时：

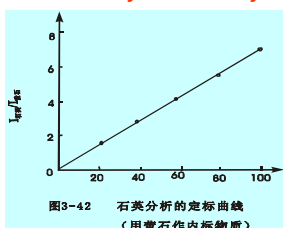
$$I_1 / I_{10} = X_1$$

物相定量分析内标法

在试样中加入某种标准物相来进行分析；
物相数大于2，且各相的吸收系数不同时常用此法

$$I_j / I_s = C \cdot X_j$$

$$C = \frac{C_j}{C_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_j} \cdot \frac{1 - X_s}{X_s}$$



内标物应物理、化学稳定性高，其特征线与待测j相及其它物相衍射线无干扰

物相定量分析基体冲洗法（K值法）

内标法的一种
不需绘制定标曲线(简化实验和分析)

$$I_j / I_s = K_s^j \cdot \frac{1 - X_s}{X_s} \cdot X_j$$

用纯参考相s与待测相j以1:1的质量比混合，测定两相的最强衍射线强度而得 K_s^j

物相定量分析分析程序

- (1) 物相鉴定
对样品进行待测物相的相鉴定(X射线物相定性分析), 确定峰位
- (2) 选择标物相
选择标物相(理化性能稳定, 与待测物相衍射线无干扰, 在混合及制样时, 不易引起晶体的择优取向)
- (3) 测定定标曲线
选择的标物相与纯的待测物相按要制成混合试样, 测定其强度 I_s 和 I_j , 用 I_j/I_s 和纯相比 X_s^j 获取定标曲线或 K_s^j
- (4) 测定试样中标准物相j的强度或测定按要制备试样中的特检物相j及标样S物相指定衍射线的强度。
- (5) 用所测定的数据, 按各自的方法计算出待检物相的质量分数 X_j 。

应注意的问题

在定量分析的基本公式中, 假设了被测物相中晶粒尺寸非常细小, 各相混合均匀, 无择优取向。

实际情况有所不同。在试样制备及标样选择时, 避免重压, 减少择优取向, 通常采用透过窗样品架, 而在测量时, 采用样品从其面法线转动来消除择优取向的影响。