

X 射线衍射全谱拟合定量分析方法研究

王晓叶 郑斌 冯志海

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 利用 X 射线衍射仪对不同配比的 Si 和 TiO₂ 样品进行分析,通过三种定量分析方法(峰高法、积分强度法、全谱结构拟合法)进行计算,并进行误差分析。结果表明:三种定量分析方法中,全谱结构拟合法最优,相对误差为±2% ($n = 3$),误差最小。X 射线衍射全谱拟合法是一种精确,快速的定量方法。

关键词 X 射线衍射,全谱拟合法,物相定量

Quantitative Phase Analysis of Si-TiO₂ by Rietveld Refinement of XRD Patterns

Wang Xiaoye Zheng Bin Feng Zhihai

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract X-ray diffraction method (XRD) includes two tasks: qualitative and quantitative analysis. The three ratios of (Si +TiO₂) are analyzed by XRD, the quantitative analysis data were obtained from the rietveld analyses. The results show that the compositions are close to the real ratio of the samples. The Rietveld method is reliable for the quantitative phase analysis. and the relative standard deviation was ±2% ($n = 3$). The results demonstrate that X-ray powder diffraction combining with the rietveld refinement method is an accurate, convenient and speed-up method.

Key words X-ray diffraction, Rietveld method, Quantitative analysis

0 引言

X 射线衍射定量分析方法可以分为两大类:一是基于全谱结构拟合(Rietveld 法衍射谱分析)的方法;二是传统的定量法(外标法、内标法、K 值法、绝热法等)^[1-2]。

全谱结构拟合(Rietveld 法)是上世纪 80 年代发展起来的方法,最开始的目的是研究材料及物质的晶体结构,很快就应用于物相的定量分析研究。Rietveld 定量相分析是一种无标样,基于晶体结构计算和全粉末衍射谱图的定量相分析方法,对于材料物相定量分析研究,全谱拟合是非常好的方法,近 20 年来发展很快。

在传统的定量法方面,K 值法建立了通用的基本方法,绝热法由于在原理上排除了吸收系数的影响问题,通用性好。国内也进行了有关工作,刘沃恒等也提出和进行了多样品联立方程求解法、普适无标法及 K 值法优化算法^[3-5],建立了 K 值法国家标准(GB5255—85)、残余奥氏体国家标准和高速钢

的碳化物分析国家标准,建立了沉积岩中粘土矿物总量和常见非粘土矿物 X 射线衍射定量分析方法的行业标准。

本文对不同配比的(Si+TiO₂)体系样品进行不同计算方法的定量分析,研究峰高法、积分强度法、全谱结构拟合法对 Si+TiO₂混合物定量计算的优异性。

1 实验

1.1 样品制备

将两种材料过 200 目标准筛,按一定比例进行混合均匀。两个物相的质量分数见表 1。

表 1 3 个样品(Si+TiO₂)的质量分数

Tab.1 Composition of Si+TiO₂ samples

No.	Si /wt%	TiO ₂ /wt%
1	30.00	70.00
2	40.01	59.99
3	49.97	50.03

1.2 仪器

采用德国布鲁克 D8 Avanced X 射线衍射仪,采

用 Cu 靶带石墨单色器,电压 40 kV,管电流 40 mA,利用 Lynxeye 探测器,数据采集范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $1^\circ/\text{min}$, $FD=0.2 \text{ nm}$, $RS=3 \text{ nm}$,两个 Soller 狭缝分别为 4° 和 2.5° 。使用布鲁克设备的软件 TOPAS 3 及 EVA,进行数据处理。

将粉尘样品装入标准样品架中并注意减少样品的择优取向,每个样品做三次平行。

2 数据处理及分析

2.1 X 射线衍射物相分析

对比 Si 与 TiO_2 的标准 PDF 卡片,得到 Si 和 TiO_2 两个物相的信息,如表 2 所示。

表 2 物相结构参数

Tab. 2 Crystallographic data of Si and TiO_2

相	晶系	空间群	晶胞参数/nm	PDF 卡片号
TiO_2	四方	I41/amd(141)	$a=0.37852$ $c=0.95139$	00-021-1272
Si	立方	Fd-3m(227)	$a=0.543088$	00-0271-1402

2.2 X 射线衍射定量计算

X 射线衍射定量计算方法包括峰高法,积分强度法,全谱拟合无标样定量法,利用三种方法依次对样品进行分析。

2.2.1 峰高法

根据 Si 和 TiO_2 两个物相的信息,在布鲁克 X 射线衍射仪设备自带的软件 EVA 中计算。因为 Si 和 TiO_2 两个物相的 X 射线衍射峰比较尖锐,计算中以最强峰的物像设定峰强度值为 100,另一个物相则根据其最强峰的高度设置合适的值,见图 1。其中物相含量的公式:

$$A = \frac{I_A/K_A}{I_A/K_A + I_B/K_B} \times 100\%$$

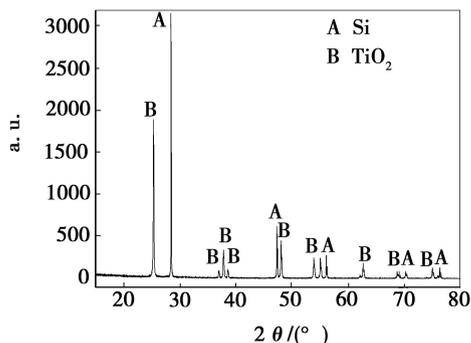


图 1 Si 和 TiO_2 两个物相的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of Si and TiO_2 powders

将样品的真实值(对比值)和测试值进行对比,见表 4,结果显示:在三个样品中,第一个样品的绝对误差和相对误差都是最大,其数值分别为 4.97%、16.57%。

表 3 峰高法计算得到的质量分数结果

Tab. 3 Data of peak height method

No.	H_{Si}	H_{TiO_2}	Si /wt%	TiO_2 /wt%
1	84.80	100	37.3	62.7
	73.40	100	34.0	66.0
	72.20	100	33.6	66.4
平均值			34.97	65.03
2	100	95.40	42.40	57.60
	100	97.40	41.90	58.10
	100	93.30	42.90	57.10
平均值			42.40	57.60
3	84.80	100	49.40	50.60
	73.40	100	52.90	47.10
	72.20	100	52.80	47.20
平均值			51.70	48.30

表 4 对比峰高法测得样品真实值(对比值)和测试值质量比

Tab. 4 Comparison between results

of peak height method with true data

No.	物相	对比值 /wt%	测试值 /wt%	绝对误差 /wt%	相对误差 /%
1	Si	30.00	34.97	4.97	16.57
	TiO_2	70.00	65.03	4.97	7.10
2	Si	40.01	42.4	2.39	5.97
	TiO_2	59.99	57.6	2.39	3.98
3	Si	49.97	51.7	1.73	3.46
	TiO_2	50.03	48.3	1.73	3.46

2.2.2 积分强度法

以 Si 和 TiO_2 两个物相的信息,在布鲁克 X 射线衍射仪设备自带的软件 TOPAS 软件中计算,在精修过程中,需要加入两个物相的结构信息,并修正背底函数,峰宽函数,仪器因子,线形函数等等,并保证他们的精修因子 R_{wp} 小于 15,精修后的结果见表 5。

表 5 积分强度法计算得到的质量分数

Tab. 5 Datas of integral intensity method

No.	I_{Si}	I_{TiO_2}	Si /wt%	TiO_2 /wt%
1	800.95	358.59	30.93	69.07
	736.26	321.63	30.40	69.60
	743.36	307.75	29.28	70.72
平均值			30.20	69.80
2	1344.77	873.58	39.38	60.62
	1338.28	821.85	38.05	61.95
	1378.85	861.57	38.46	61.54
平均值			38.41	61.59
3	1224.23	1069.96	46.64	53.36
	1205.06	1159.37	49.03	50.97
	1205.07	1159.62	49.04	50.96
平均值			48.24	51.76

将样品的真实值(对比值)和测试值进行对比,见表6,结果显示:在三个样品中,相对误差最大的是第二个样品,其数值为4.00%,而其绝对误差为1.60%;绝对误差最大的为第三个样品,其数值为1.73%,其相对误差为3.46%。

表6 对比积分强度法测得样品真实值(对比值)和测试值质量分数

Tab.6 Comparison between the results of integral intensity method with the true data

No.	物相	对比值 /wt%	测试值 /wt%	绝对误差 /wt%	相对误差 /%
1	Si	30	30.2	0.20	0.67
	TiO ₂	70	69.8	0.20	0.29
2	Si	40.01	38.41	1.60	4.00
	TiO ₂	59.99	61.59	1.60	2.67
3	Si	49.97	48.24	1.73	3.46
	TiO ₂	50.03	51.76	1.73	3.46

2.3.3 全谱拟合法

全谱拟合无标样法^[6]是在布鲁克X射线衍射仪设备自带的软件TOPAS中计算,导入ICSD数据库CIF文件,进行精修,除需要修正背底函数,峰宽函数,仪器因子,线形函数之外还需要择优取向等等,并保证他们的精修因子 R_{wp} 小于15,精修拟合后的分析结果见表7。

表7 无标样全谱拟合法得到的质量分数

Tab.7 Data of rietveld method

No.	Si /wt%	TiO ₂ /wt%
1	29.17	70.83
	30.81	69.19
	31.81	69.40
平均值	30.06	68.74
2	40.25	59.75
	40.64	59.36
	39.58	60.42
平均值	40.16	59.846
3	49.25	50.76
	50.86	49.14
	51.14	48.86
平均值	50.42	49.58

将样品的真实值(对比值)和测试值进行对比,见表8,结果显示:在三个样品中,第一个样品的绝对误差和相对误差都是最大,分别为0.60%、1.99%,

其他两个样品的绝对误差和相对误差都很小。

表8 对比无标样定量法测得样品真实值(对比值)和测试值

Tab.8 Comparison between the results of rietveld method with the true data

No.	物相	对比值 /wt%	测试值 /wt%	绝对误差 /wt%	相对误差 /%
1	Si	30.00	30.60	0.60	1.99
	TiO ₂	70.00	69.40	0.60	0.85
2	Si	40.01	40.16	0.15	0.37
	TiO ₂	59.99	59.36	0.15	0.25
3	Si	49.97	50.42	0.45	0.90
	TiO ₂	50.03	49.58	0.45	0.90

2.4 结果分析

采用峰高来定义K值,适用于定量分析一些简单样品情况。峰高法有几个致命弱点:一是各衍射线的角度不同,其 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 的重叠程度也不同,则峰高和积分强度的对应性随衍射线角度而变;二是峰高受线形的影响极大,同一个物相的同一个峰,当其线形不同(如采用不同狭缝、晶粒度大小不同等)时它与积分强度失去一一对应性;三是峰高受峰重叠的干扰很严重。由于上述本征弱点,以峰高为测定强度基础的方法都难以提高准确度。

从数据中得到,峰高法测得的结果的绝对误差最大值4.97%,相对误差最大为16.57%,积分强度法得到的结果的绝对误差最大值1.73%,相对误差最大为4%;全谱拟合法绝对误差最大值0.60%,相对误差最大为1.99%。

3 结论

全谱拟合无标样定量法测得的相对误差和绝对误差都较小,积分强度法较差,峰高法误差最大,全谱拟合法是最优的定量计算方法。

参考文献

- [1] 王英华. 晶体X射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- [2] 克鲁格, 亚历山大. X射线衍射技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996
- [3] 刘沃恒, 等. 不用纯试样X射线多相定量分析[J]. 1979(3): 224-233
- [4] 林树智, 张喜章, 等. 普适X射线无标定量[J]. 相分析学报, 1988(24): 214
- [5] 陆金生, 邸秀管, 等. 修正理论计算参考强度比分析[J]. 金属学报, 1983(19): 161
- [6] Smith D K, Johnson G G J R, Schieble A, et al. X ray powder diffraction method using the full diffraction[J]. Powder-Diffraction, 1987, 2(2): 73-77

(编辑 任涛)