

现代分析仪器分析方法通则

转靶多晶体 X 射线衍射方法通则

JY/T 009—1996

General rules for X-ray
polycrystalline diffractometry

1997-01-23 发布

1997-04-01 实施

前 言

本标准参考了 ASTM 的标准 D934-80 (1990 年重新批准)《Standard Practices for Identification of Crystalline Compounds in Water-Formed Deposits by X-Ray Diffraction》。

在我国标准中现有五个有关多晶体 X 射线衍射仪法的标准。这些标准是对金属材料制定的,而本标准适用于各种多晶体材料。

本标准的附录 A、附录 B 是标准的附录。

本标准的附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G 是提示的附录。

本标准起草单位:国家教育委员会

本标准主要起草人:马礼敦 黄清珠

目 次

1 范围	(163)
2 引用标准	(163)
3 定义	(163)
4 方法原理	(165)
5 试剂和材料	(168)
6 仪器	(168)
7 样品	(169)
8 分析步骤	(171)
9 分析结果的表述	(175)
10 安全注意事项.....	(175)
附录 A(标准的附录) 衍射峰位(2θ)的校正.....	(176)
附录 B(标准的附录) 实验数据记录.....	(178)
附录 C(提示的附录) PDF 说明	(179)
附录 D(提示的附录) 参考文献.....	(182)
附录 E(提示的附录) 各种标准物质与标准数据.....	(183)
附录 F(提示的附录) X 射线物相定性分析的实验数据与分析的记录格式.....	(185)
附录 G(提示的附录) 电离辐射标志.....	(187)

转靶多晶体 X 射线衍射方法通则

JY/T 009—1996

General rules for X-ray
polycrystalline diffractometry

1 范围

本标准规定了用多晶体 X 射线衍射仪在室温、高、低温条件下对各种多晶材料进行物相组成的定性分析、物相组成的定量分析、晶粒的大小(范围约为 1nm~200nm)及晶粒内点阵畸变的测定。属立方晶系晶体的点阵常数的测定的一般方法。

本标准适用于各种多晶体材料,如金属与合金、矿物与土壤、陶瓷与建筑材料、有机与无机化合物、药物与聚合物及环保试样等。主要适用于衍射仪法,但可参照使用于照相法。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨、使用下列标准最新版本的可能性。

- (1) JJG(教委)009—1996 转靶 X 射线多晶体衍射仪检定规程
- (2) GB5225—85 金属材料定量相分析—X 射线衍射 K 值法
- (3) GB8359—87 高速钢中碳化物相的定量分析 X 射线衍射仪法
- (4) GB8362—87 钢中残余奥氏体定量测定 X 射线衍射仪法
- (5) GB8703—83 辐射防护规定

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 X 射线 X-ray

通常将波长为 10^{-3}nm ~10nm 的电磁波叫作 X 射线。用于晶体衍射的 X 射线波长一般从 0.05nm 到 0.25nm。

3.2 晶体 crystal

由结构单元(原子,分子,离子或它们的集团)在三维空间呈周期性重复排列而成的固态物质。

3.3 多晶体 polycrystal

由许多小晶粒聚集而成的物体称多晶体或多晶材料。它可以是单相的,也可以是多相的。

3.4 (空间)点阵 lattice

在结晶学中,点阵是用来表达晶体中原子团排列的周期性的工具,是三维空间中,周期重复排列的点的集合。

3.5 晶胞 unit cell

晶体中用来反映晶体的周期性、对称性及结构单元的基本构造单元。其形状为一平行六面

国家教育委员会 1997-01-22 批准

1997-04-01 实施

体。

3.6 晶胞参数;点阵常数 unit parameters;lattice constant

平行六面体形的晶胞可用其三个边的长度 a, b, c 及它们间的夹角 α (b, c 边之夹角), β (a, c 边之夹角), γ (a, b 边之夹角) 这六个数来表达, 这六个数就叫点阵常数或晶胞参数。

3.7 点阵畸变 lattice distortion

存在于点阵内部的不均匀应变。

3.8 晶系 crystal system

晶体中可能存在的点阵, 按其本身的对称性, 也即其晶胞的对称性可分为七种, 称为七个晶系。晶胞参数可反映晶胞的对称性, 如晶胞参数为 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的晶胞具有立方对称性, 就称立方晶系。

3.9 (晶)面间距 d (interplanar) spacing

空间点阵可认为是由许多相同的具有一定周期构造的平面点阵平行等距排列而成的平面点阵族构成的。两个相邻平面点阵间的距离就叫面间距。

3.10 晶面指数 ($h k l$) indices of crystallographic plane

用来代表一个平面点阵族的, 用圆括号括起来的三个互质整数 ($h k l$)。

3.11 X射线衍射 X-ray diffraction

X射线照射在晶体上, 前进方向发生变化的现象即为X射线衍射。此种衍射的图形和数字记录即为衍射谱。每个衍射线(衍射峰)可以理解为某个平面点阵族上的反射。

3.12 高温衍射 diffraction at high temperature

将试料保持在高于室温的某个温度下进行X射线衍射。

3.13 低温衍射 diffraction at low temperature

将试料保持在低于室温的某个温度下进行X射线衍射。

3.14 布拉格公式 Bragg equation

这是一个联系入射X射线波长 λ , 反射平面点阵族的面间距 d 及反射方向 θ 的关系式:

$$2d_{(hkl)} \sin\theta_{(HKL)} = n\lambda \quad (1)$$

式中 $d_{(hkl)}$ —— 反射晶面 (hkl) 的面间距

n —— 反射级数, 为一整数

HKL —— 衍射指数 (为反射晶面指数乘上反射级数, $H=nh, K=nk, L=nl$)

$\theta_{(HKL)}$ —— (HKL) 衍射的布拉格角, 2θ 称衍射角

3.15 衍射谱 pattern

表现测角角度与衍射强度间关系的图谱。

3.16 相对强度 I/I_1 relative intensity

某衍射峰的相对强度是该衍射峰的面积(或峰高) I 与该衍射谱中最强衍射峰的面积(或峰高) I_1 的比值乘上 100。此面积(或峰高)为扣除背底后的值。物相定性分析采用相对强度。

3.17 积分强度;累积强度 integrated intensity

单位长度衍射线上接收到的累积能量。实验上是指该衍射峰的积分计数与背底计数之差。物相定量分析采用积分强度。

3.18 择优取向 preferred orientation

多晶聚集体中各小晶粒的取向不是在空中均匀分布, 而是相对集中在某些方向的现象。

3.19 半高宽 full width at half maximum of peak profile(FWHM)

衍射峰高极大值一半处的衍射峰宽。

3.20 积分宽 integral breadth

用衍射峰面积(积分强度)除以衍射峰高极大值(峰值强度)来表示的衍射线宽度。

3.21 物相;相 phase

物相是具有相同成分及相同物理化学性质的,即有相同晶体结构的物质均匀部分。

3.22 相变 phase transition

晶体结构发生变化的现象。

3.23 微观应力 micro strain

存在于晶体内部的残余应力。

3.24 (晶体)缺陷 (crystal) disorder

晶体内部周期性遭破坏的地方。

3.25 分析线 analyzing lines

在待测相、标准物质衍射图中选作定量分析用或作线形分析用的衍射线。

3.26 测角器 goniometer

这是一个安装样品、狭缝系统与探测器等部件,使入射 X 射线在样品上发生衍射,并由探测器加以记录,得出各衍射线的布拉格角的装置。

3.27 扫描 scanning

样品与探测器围绕测角器轴转动以记录衍射谱的过程。

3.28 步进扫描 step scanning

在扫描过程中,样品与探测器逐步前进,每走一步停留若干秒时间,以记录衍射强度的过程。

3.29 连续扫描 continue scanning

在扫描过程中,样品与探测器是不停地转动的,在转动中记录衍射强度的过程。

3.30 标准物质;标样 standard material

用来校正某种物理量的参比材料。

3.31 内标法 internal standard

将标准物质与待测物质混合在一起作扫描,以在同一张衍射谱上的标准物的衍射谱对待测物做某种比较或校正的方法。

3.32 外标法 external standard

标准物质与待测物质并不混合,而是分别作扫描,以在另一张谱上的标准物谱对待测物谱做某种比较或校正的方法。

3.33 Rietveld 全谱拟合 Rietveld whole pattern fitting

用含有若干个可变参数的公式计算出粉末衍射谱,改变其中的一些参数,使整个计算谱与实验测定谱相吻合的过程。

4 方法原理**4.1 物相组成的定性分析**

不同物相的多晶衍射谱,在衍射峰的数量,2 θ 位置及强度上总有一些不同,具有物相特征。几个物相的混合物的衍射谱是各物相多晶衍射谱的权重叠加,因而将混合物的衍射谱与各

种单一物相的标准衍射谱进行匹配,可以解析出混合物中的各组成相。一个衍射谱可用一张实际图谱来表示,也可以用与各衍射峰对应的一组晶面间距值(d 值)和相对强度值(I/I_1)来表示。因而这种匹配可以是图谱对比,也可将它们的各 $d(2\theta)$, I/I_1 值进行对比。这种匹配解析可以用计算机自动进行,也可用人工进行。

衍射数据国际中心将各种物相的标准粉末衍射谱进行收集、整理和出版,即为PDF卡。可作为分析依据,参见附录C(提示的附录)。此外,其它各种衍射数据汇编或散见于文献资料中的各种衍射数据或确定的新化合物的自制标准衍射谱等也均可作为分析依据。

4.2 物相组成的定量分析

4.2.1 定量相分析的基本公式

不同物相多晶体混合物的衍射谱,是各组成物相衍射谱的权重叠加。各组成相的衍射强度虽受其它物相的影响,但是与其含量成正比,故可通过衍射谱的强度分析求出各组成相的重量百分比。定量分析的基本公式为

$$I_{iH} = K_{iH} \frac{W_i}{\mu_m} \quad (2)$$

式中 I_{iH} —— 是第 i 物相的第 H 个衍射的累积强度

W_i —— i 相在样品中的重量百分比

μ_m —— 样品的平均质量吸收系数

K_{iH} —— 是与 i 物相及 H 衍射有关的一个常数

此外,随着衍射峰位与衍射强度实验测量准确度的提高及 Rietveld 法的发展,利用 Rietveld 法粉末衍射全谱拟合来进行物相定量分析的方法得到了发展,其基本公式为

$$W_i = S_i (ZMV)_i / \sum_p S_p (ZMV)_p \quad (3)$$

式中 S 、 Z 、 M 、 V 依次为 Rietveld 定标因子,晶胞中的单位化学式数量,单位化学式质量及晶胞体积。 i 表示待测相,对 p 加和是对试样中所有相加和,包括 i 相。

4.2.2 定量相分析方法

对一些特定的体系,可应用下列国标规定的方法进行分析。

GB5225-85;GB8359-87;GB8362-87

对不同的分析体系应选用合适的分析方法,下面列出几种适用在不同情况下的常用方法,未列入的其它合适的方法亦可以使用。在附录D(提示的附录)中列出了下列各方法的参考资料。使用时还应查阅这些方法的最新发展,探讨使用它们的可能性。

——外标法:参考附录D(提示的附录)中之D1、D2

——参考强度比法:参考附录D(提示的附录)中之D3、D4

——增量法:参考附录D(提示的附录)中之D5、D6、D7

——无标法:参考附录D(提示的附录)中之D8、D9、D10、D11

——Rietveld全谱拟合法:参考附录D(提示的附录)中之D12、D13

4.3 晶粒大小与点阵畸变的测定

4.3.1 联系晶粒大小 D 与衍射线宽度 β 的谢乐公式为

$$D_{HKL} = \frac{K\lambda}{\beta_{HKL} \cos\theta_{HKL}} \quad (4)$$

式中 D_{HKL} —— 晶粒在(HKL)面法线方向的平均厚度

λ —— 所用 X 射线的波长

θ_{HKL} ——(HKL)衍射的布拉格角

β_{HKL} ——(HKL)衍射的线宽,可定义为半高宽,或积分宽,或其它定义

K ——常数,与公式(4)的推导方法及 β 的定义有关,其值在1左右。在 β 定义为半高宽, D_{HKL} 定义为HKL面族法线方向的平均厚度时, K 值为0.89。

由于材料中的晶粒大小并不完全一样,故所得实为不同大小晶粒的平均值。又由于晶粒不是球形,在不同方向其厚度是不同的,即由不同衍射线求得的 D 常是不同的。一般求取数个(如 n 个)不同方向(即不同衍射)的晶粒厚度,据此可以估计晶粒的外形。取它们的平均值,所得为不同方向厚度的平均值 D ,即为晶粒大小。

$$D = \Sigma D_{HKL} / n \quad (5)$$

多方向的平均值也可用作图法求取。

4.3.2 联系点阵畸变或微应力与衍射线宽度的关系式为

$$\text{点阵畸变 } \epsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_{HKL}^2}{4 \text{tg} \theta_{HKL}} \quad (6)$$

$$\text{微应力 } \sigma = E\epsilon = \frac{E\beta_{HKL}^2}{4 \text{tg} \theta_{HKL}} \quad (7)$$

式中 β_{HKL} ——由点阵畸变造成的衍射线宽度

E ——杨氏模量

4.3.3 衍射线宽的分离

从实验得到的实际衍射峰的宽度 B ,是许多影响因素的卷积。影响因素概括起来可分为三大类:一是入射线波长不纯,主要是 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 造成的衍射峰分离使谱线加宽,这种分离程度是随 θ 角的增加而增加的;二是各种仪器因素的影响,如X光焦点的形状与大小,射线束的水平和垂直发散度,试样的偏心、吸收等等造成的仪器线宽 b ;三是样品的结构因素,如晶粒大小及点阵畸变(应变)等造成的结构线宽 β 。故而要用衍射线宽来求某种结构参数,必须先把由此参数造成的衍射线宽从总线宽中分离出来,也就是要对衍射线形进行反卷积。

反卷积分离衍射线宽的方法很多,本标准选用较简便易行的下述方法,有关方法的细节,参阅列在附录D(提示的附录)中的参考资料。其它方法也可使用。

$K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 衍射线的分离:Rachinger法及其改进,参见附录D中之D14、D15、D16。

仪器线宽与结构线宽的分离:Jones法,参见附录D中之D17。

粒度线宽与畸变线宽的分离:积分宽度法,参见附录D中之D18。

对后两种分离还可用Fourier分析法或全谱拟合法:参见附录D中之D19、D20、D21、D22。

4.4 立方晶系晶体的点阵常数测定

已经知道,属于立方晶系的物质的点阵常数与某(HKL)衍射的布拉格角 $\theta_{(HKL)}$ 间存在下列关系:

$$a_H = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(HKL)}} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (8)$$

式中 a_H ——由(HKL)衍射求得之点阵常数

λ ——所用X射线波长

对立方晶系的晶体还存在有关系:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}\theta \Delta\theta \quad (9)$$

可见要测准 a , 就要 Δa 小, 即 $\Delta\theta$ 小及 θ 接近 90° , 因此时 $\operatorname{ctg}\theta$ 趋于 0。

影响 θ 测量值精度的因素很多, 如入射线的水平和垂直发散度, 试样面的偏心程度, 试样的吸收, 仪器的准直程度, θ 轴和 2θ 轴 1:2 传动关系的失调, 零位误差等等。经过分析, 此种因素中大多数在 θ 趋近 90° 时会减小或消失, 因而选用多条高 θ 范围的衍射线, 据它们的 0_{HKL} 及 HKL 求出对应之 a , 作 $a \sim \theta$ 图用最小二乘法来拟合这些点, 并外推至 $\theta = 90^\circ$, 此处的 a 应为误差最小, 最接近真实值。外推横坐标常选用 $\cos^2\theta$, 也可选用 θ 的其它三角函数, 如 $\cos^3\theta/\sin\theta$, $\cos^2\theta/\theta$ 或它们的组合, 参见 GB 8360—87。

全谱拟合方法是求取精确点阵参数最好的方法, 有关方法可参阅附录 D(提示的附录)中之参考资料 D23~D27。

4.5 高、低温衍射

各种材料常在温度变化时发生相变, 因而利用衍射仪的高、低温衍射附件可动态测量升温、降温或恒温过程中由于试料结构的变化而引起的试料衍射花样的变化, 从而确定相变发生发展过程和相变的结果, 并可确定相变温度、固相反应温度、化合物的分解温度等。它既可测定不可逆相变, 也可观测可逆相变。

5 试剂和材料

5.1 标准物质

5.1.1 角度(2θ)校正用标准物质

最常用的是硅粉, 纯度要优于 99.999%, 粒度在 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 之间, 结晶完美, 无残余应力及太多缺陷。国际通用的是美国国家标准局出的牌号为 SRM640 系列的硅粉, 国内的硅粉标准牌号为 GBW(E)130014。硅粉适用在 $2\theta > 29^\circ$ 的范围, 在 $2\theta < 29^\circ$ 时, 需用云母 SRM675。还可用其它的二级标准物质。选取标准物质的原则、各种标准物质的名称、登载它们的标准衍射数据的 PDF 卡号、及硅、云母的标准衍射数据均列在附录 E(提示的附录)中。

5.1.2 衍射线相对强度校正用标准物质

最常用的是块状刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 其牌号为 SRM1976。它的测角范围、相对强度值也均列在附录 E(提示的附录)中。

5.1.3 仪器分辨率测定用标准物质

最常用的是硅粉。也可用其它角度校正用标准物质及其它专用物质。

5.2 清洁器皿用的有机溶剂

5.3 筛分样品用的筛子

5.4 显微镜用载玻片、平板玻璃、玛瑙研钵、夹子等制样用品

5.5 显微镜

5.6 各种试料板

如中空铝试料板, 侧空铝试料板, 凹槽玻璃试料板, 单晶硅或多孔材料等无本底试料板。

6 仪器

6.1 仪器组成

6.1.1 多晶体 X 射线衍射仪由四部分组成: X 射线发生器, Bragg-Brentano 测角器(立式或

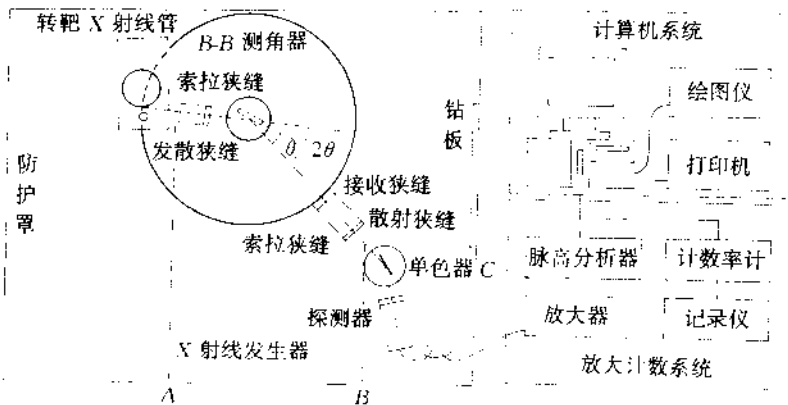


图1 X射线衍射仪构成示意图

卧式),探测和记录系统,控制和数据处理系统。其构造示意图见图1。

衍射仪应配有单色装置,可用与阳极靶子相适应的滤波片或晶体单色器,以避免 K_{β} 辐射的干扰。

θ - θ 衍射仪,使用宽角位敏探测器能同时测定各衍射线的衍射仪,均可使用。

6.1.2 旋转试样台:用来减少择优取向影响的附件。

6.1.3 高温或低温衍射附件和温度控制器。

6.2 仪器性能

6.2.1 仪器的性能等级指标按 JJG(教委)009—1996 的规定划分。

6.2.2 对物相定性分析,仪器的指标应满足 JJG(教委)009—1996 的 C 级要求。

6.2.3 对物相定量分析,仪器的强度指标应满足 JJG(教委)009—1996 的 A 级或 B 级要求。随对定量误差的要求而定。其它指标需满足 C 级。

6.2.4 对晶粒大小及点阵畸变的测定,仪器的强度指标、分辨率应满足 JJG(教委)009—1996 规定的 B 级要求,角度指标需满足 C 级。

6.2.5 对点阵常数测定,衍射仪的角度指标应据要求达到 JJG(教委)009—1996 规定的 A 级或 B 级,其它指标应达到 C 级。

6.2.6 在使用 Rietveld 全谱拟合法时,分辨率不应低于 JJG(教委)009—1996 的 B 级要求,其它指标应按测定要求满足有关指标的规定。

6.2.7 高温衍射附件:试料应能手动或程序控制升降温,衍射附件应能抽真空或通气体,用水冷却。

6.2.8 低温衍射附件:试料应能手动或程序控制升降温,衍射附件应能抽真空、通气体。

6.2.9 温度控制器:应能控制升温或降温速度,控制恒温时间。可以用自动程序温度控制器,也可以用手控。

7 样品

用作多晶体衍射的样品可以是粉末,应均匀干燥;也可以是块状物,但需有一个平整的平面。若试样在空气中不稳定,会吸湿、风化、分解,则需采取保护隔离措施。若试样易燃、易爆、有毒,则应采取相应的防护措施。

7.1 样品的预处理

7.1.1 研磨

若样品颗粒太大,则用玛瑙研钵研磨,使粒度符合要求。但要注意,研磨常会使样品发生分解(脱水),晶型转化,对于混合物,硬的一相粒度变化不大,而软的一相会非晶化,有时还会发生反应。在研磨前后作衍射图比较,以判断研磨造成的影响。

7.1.2 样品与标准样品的配比混合

7.1.2.1 各组分应事先干燥并研磨至适当的粒度。

7.1.2.2 按配比要求准确称量样品和标样。

7.1.2.3 混合:必须使各组分混合均匀。有下列几种混样方法:

(1)将被混合各组分的粉末定量转移到一玻璃小瓶中,在转动小瓶的同时将其轻叩桌面,约5min。效果较好。

(2)将试样分别制成悬浊液,然后混合再干燥得到,当然试样不能与分散用液体发生作用。

(3)在粘稠物(如凡士林)中混合,当然试料与粘稠物也不能发生作用。

7.1.2.4 混合是否均匀的判断:取不同混样时间的试样,作扫描,若所得图谱基本一样,表示混合均匀;若所得图谱上不同物相的衍射强度有较大变化,表示混合不均匀,需继续混合。

7.2 试样板的装填

7.2.1 背装法

使用中空铝试料板,此种试料板的一面是经过精磨的,比另一面更平整,是正面。可以用两种装填法。

7.2.1.1 将清洁过的试料板正面向下放在清洁过的平玻璃上。向孔中均匀填入已混合均匀的待测试样,注意四角不要空了。用一块载玻片的长边轻轻刮去多余的粉料,使孔中粉料面比铝板面略高,用载玻片平面轻轻压紧粉料,压紧度应使正面的粉料均匀平整,不会产生择优取向,而当试料板竖直或水平放置时,孔中之粉料不会落下。

7.2.1.2 将一块约300号的金相砂纸砂面向上放在平玻璃上,将中空铝试料板正面向下平放在砂纸上,填入混合试料,以后步骤同7.2.1.1。参考GB5225—85。

7.2.2 侧装法

使用侧空铝试料板,将两块载玻片放在侧空试料板的两侧,完全覆盖住长方形的孔,用夹子夹紧,然后将试料板侧面的开口向上,缓缓倒入试料粉末。倒满后,将试料板放平,再轻轻移去载玻片,亦应使孔中试样不会落下。

7.2.3 正装法

在试料量较少时使用。此时使用凹槽玻璃试料板。将试料均匀填入凹槽,试料面比玻璃板面略高,用一块载玻片压紧试料,应使试料面与试料板面在一个平面上。竖直或水平转动试料板时试料不会从槽中落下。

7.2.4 铺展法

在试料量很少时使用。使用单晶或多孔材料制的无孔无本底试料板。将试料与既不会使之溶解又不会与之发生反应的易挥发溶剂混合,将此混合液滴在试料板之正面,使其铺展开,溶剂挥发后,在试料板正面得到一薄层试料,供测定用。

7.2.5 试料板是否合用的判断

对试料板作快速扫描。若各物质的衍射线的强度序列与PDF卡片所列相近,表示无严重择优取向,此试料板可用。否则要重新填充试料板。

8 分析步骤

8.1 仪器的启动与参数设置

8.1.1 开机

按仪器操作规程启动仪器。

8.1.2 仪器参数的设置

8.1.2.1 辐射的选择

合适波长的辐射应该不会使试样产生强烈的荧光辐射,加深本底。如果衍射线数量较多,衍射线间隔较小,且重叠较多,则应选用较长波长的辐射,反之,应选较短波长的辐射。最常用的辐射是 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。

8.1.2.2 管压、管流的选择

使用的管压、管流及总功率应不超过所使用 X 光管允许的最大管压、最大管流和总功率。使用管压一般为靶材的 K 激发电压的 3~5 倍。

8.1.2.3 狭缝的选择

发散狭缝(DS)决定入射线的发散角,其值大,入射线强度就高,但分辨率降低,也会影响衍射线位置。防散射狭缝(SS)用来排除散射线,一般与 DS 有相同的张角。接收狭缝(RS),决定进入探测器的衍射线束的宽窄,RS 宽则强度大而分辨率差。单色器接收狭缝(RSM),一般比 RS 宽,主要影响强度,对分辨率影响不大。现代的测角器,一般有两个索拉狭缝,固定不动不可调,用来减少射线的垂直发散度。

8.1.2.4 扫描方式与扫描速度

常用扫描方式有连续扫描和步进扫描两种。有的测角器是以小步长、短停留时间的步进扫描来代替连续扫描的。步进扫描应确定步长和停留时间两个参数,步长短则测角准确度高,但实验时间长。每步停留时间长短决定了在该点接收到的光子数的多少,影响测量的准确度。对精确的测量应采用短步长,长停留时间的方式。有的测角器还可有定时扫描方式。

8.1.2.5 脉高分析器的调整

脉高分析器用来剔除过高和过低的脉冲信号,提高信噪比。应正确选择基线和窗口高度。窗口大,接收到的信号强,但信噪比低。窗口的选择与所用辐射的波长,单色器的优劣,探测器的分辨率都有关。改变使用辐射波长时必须重调脉高分析器。

8.1.3 仪器的调整

根据测试的要求,选择各种参数,按仪器说明书调整仪器,使仪器性能达到 6.2 仪器性能中的有关要求。必要时,用标准样品对仪器进行校正。

8.2 物相组成定性分析的分析步骤

8.2.1 测定前的准备

8.2.1.1 开机与调试仪器

按 8.1 启动仪器,设置参数,调整好仪器,使仪器性能符合 6.2.2 的要求

8.2.1.2 试料准备

(1)样品的预分离

若样品是多相混合物,则应预分离,尽可能将各相分离开来。如颗粒较粗,且不同物相的颗粒有明显差异,则可在显微镜下将它们分开;如有的溶于水而有的不溶,则可用水将它们分离;如有的能与酸作用,则可用酸除去此部分物相,分析残留物;也可用不同的有机溶剂萃取其中

一部分;还可利用密度或磁性等物理性质进行分离。分离越清楚,谱线重叠少,谱图就易分析,结果的可靠性也大。

(2) 试料板的制作

按“7 样品”中的有关规定制作。

8.2.2 测定

8.2.2.1 先作一次 2θ 约从 3° 至 100° 的快速扫描,依据峰的实际位置决定扫描范围。小角侧扫描起始角应依据第一条衍射线的 2θ 位置决定。

8.2.2.2 正确选择强度坐标的量程,使既能显示弱峰,又不使强度超出量程的衍射峰多于 3 个。也可用 2 个有不同量程的谱,一用以显示强峰,一用以显示弱峰。

8.2.3 数据处理

8.2.3.1 寻峰

对带有计算机自动寻峰的衍射仪,要选择好用于平滑、寻峰、去背底及噪声各种参数,避免漏峰或多峰。否则用人工确定各衍射峰的 2θ 位置。

8.2.3.2 求 d 值与 I/I_1

将测量所得衍射谱上各衍射峰位置(2θ)代入布拉格公式,求出面间距 d 值,并估算各衍射线的相对强度 I/I_1 ,可手工计算,也可由计算机计算。计算机尚可算出各峰之 FWHM。

8.2.4 图谱分析

使用 PDF 索引作人工检索或计算机自动检索,找出可能的已知物相的衍射卡片或其他图谱,仔细对照、比较,最后判断出试样所包含的物相。

分析时应注意由于固溶现象,混合物重叠峰,择优取向等的影响造成 d 值或相对强度数据的较大偏移。如有明显的择优取向存在,则应考虑重新制样或在测定时采用旋转试样台以减少其影响。

若在衍射实验时无法得到有尖锐衍射峰的衍射图谱,只能获得一条只有一二个弥散峰的散射曲线,或在结晶峰下有高的背底时,则该样品可判断为可能非晶态或可能含有非晶态。

8.3 物相组成定量分析的分析步骤

8.3.1 测定前的准备

8.3.1.1 开机与调试仪器

按 8.1 启动仪器,设置参数,调整好仪器,使仪器性能符合 6.2.3 的要求。

8.3.1.2 试料准备

按所选定量分析方法准备需用的试样、标样。如需混样,则按 7.1.2 进行。试料板用背装法(参见 7.2.1)或侧装法(参见 7.2.2)制取,不得已时采用正装法(参见 7.2.3)或铺展法(参见 7.2.4)。对每个试料均应制取三块试料板。

8.3.1.3 仪器参数与分析线的选择

(1) 仪器参数应按 8.1.2 设置,同时应考虑到最大计数率应小于强度的线性范围及选择分析线用的每个衍射峰的积分强度应不低于 $10^4 \sim 10^5$ 光子数。

(2) 试料板判别与分析线的选取

将所制各试料板作快速扫描,若扫得衍射谱上之强度序列与相应 PDF 上的序列相近,表示择优取向不严重,试料板可用,否则重制试料板。在全谱扫描的基础上,选取与相邻峰分离清楚的峰作为分析线。待测相的分析线应与标样的分析线靠近而不重叠。也可选取属于待测相的几个分不开,叠在一起的峰群作为分析线,或虽重叠但可进行分峰处理的峰作为分析线。

8.3.2 测定

对试样选定的分析线进行扫描。峰或峰群的两侧应有足够长度,以准确求得背底。对每块试料板应反复扫描三次。

8.3.3 数据处理

8.3.3.1 求取积分强度

可用计算机程序,曲线拟合等方法扣除本底,求取每根分析线的积分强度。若分析线与其它衍射线有重叠,则需先进行分峰,再求积分强度。若试样存在择优取向,但不严重,则对所得积分强度,按 GB5225—85 之附录 B 进行择优取向校正。

8.3.3.2 按所选方法规定的步骤进行数据处理,求出相含量 W_i 。每个试样有三块试料板,每块试料板扫描三次,共可得 9 个 W_i 。

8.3.3.3 求物相含量及标准偏差

取 9 个 W_i 的平均值 \bar{W}_i 。

计算相对标准偏差 s_{-1} 。按 GB5225—85 的计算公式

$$s_{-1} = \frac{\sqrt{\frac{\sum (\bar{W}_i - W_i)^2}{n-1}}}{\bar{W}_i} \quad (10)$$

8.4 晶粒大小与点阵畸变的线宽法测定

8.4.1 测定前的准备

8.4.1.1 开机与调试仪器

按 8.1 启动仪器,设置参数,调整好仪器,使仪器性能符合 6.2.4 的要求。

8.4.1.2 试料准备

按所选方法准备需用的试样、标样。如需混样,则按 7.1.2 进行。对每个试料、标样均应制取三块试料板。

8.4.1.3 试料板判别与分析线的选取

将所制各试料板作快速扫描,若扫得衍射谱上之强度序列与相应 PDF 上的序列相近,表示择优取向不严重,试料板可用,否则重制试料板。各待测样的衍射线宽应明显宽于标样之衍射线。若两者相差无几,表示待测样之晶粒尺寸较大,不宜用线宽法测定。在待测样衍射谱中,选取数条(如 5 条)与相邻峰分离清楚的,强度适中的峰作为分析线。如不易选到足够的数量,则可选重叠不多的衍射线,也可选用 $K_{\alpha 2}$ 生成的衍射线,或改用其它波长的辐射。

8.4.2 测定

作慢扫描。若用步进扫描,采用步长为 $0.01^\circ(2\theta)$,每步停留时间为 2 秒。若衍射峰的强度低于 1×10^4 计数,则适当延长每步停留时间。用与扫描标样相同的条件扫描已选定的待测样的各分析线。每块试样均作三次扫描。

8.4.3 图谱处理

8.4.3.1 测量标样各衍射线及待测样各分析线的线宽 B。

8.4.3.2 作衍射线线宽的分离,得出 β^s 和 β^t 。

8.4.3.3 用 β^s 求与各衍射方向对应的晶粒大小,判断晶粒外形,再求出平均值。

8.4.3.4 用 β^t 求与各衍射方向对应的应变与应力,判断应力及应变分布情况,也可求出平均值。

8.4.3.5 用多次制样和多次扫描的数据求出最后的平均值及标准偏差 S_{-1} 。

8.5 立方晶系晶体的点阵常数测定的分析步骤

8.5.1 检定前的准备

8.5.1.1 开机与调试仪器

按 8.1 启动仪器,设置参数,调整好仪器,使仪器性能符合 6.2.5 要求。

8.5.1.2 试料准备

选择适当的标样,使在高 θ 角范围内,标样与待测样的衍射线尽量少重叠。

如选用外标法校正 2θ 角,则标样与待测样均按“7 样品”中的有关规定各准备三块试料板。

如选用内标法校正 2θ 角,则按 7.1.2 将标样与待测样按一定比例混合,准备三块混合料的试料板。

8.5.1.3 仪器参数与分析线的选择

按 8.1.2 选择适当的仪器参数。

一般用 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射,在 $2\theta > 90^\circ$ 的范围内衍射线应不少于 5 条。若不足,可考虑同时使用由 $\text{CuK}\alpha_2$ 辐射生成的衍射线,或改变使用其它波长的辐射,以增加在 $2\theta > 90^\circ$ 范围内的衍射线。

恒温试样,记录试样温度。测试过程中试样温度的变化按对所测点阵常数的精度要求来决定,如不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

8.5.2 测定

对标样、待测样和混合样进行扫描测量。步进扫描,采用步长不大于 $0.01^\circ(2\theta)$,每步停留时间为 1 秒~2 秒。若衍射峰强度低于 1×10^4 计数,则应延长每步停留时间。对每块试料板扫描 3 次。

8.5.3 数据处理

8.5.3.1 求各衍射峰的峰位

8.5.3.2 对测角器及待测样的衍射峰位进行校正,校正方法见附录 A(标准的附录)

8.5.3.3 按式(11)计算与各衍射线对应的 a_H ,并按下式校正到 25°C 。

$$a_H^{25} = [1 + \alpha(T_0 - T)] \times a_H \quad (11)$$

式中 α ——待测样的线膨胀系数

T ——实验温度,单位为 $^\circ\text{C}$

T_0 ——为 25°C

a_H^{25} ——为 25°C 的点阵常数值。

8.5.3.4 作 $a_H^{25} - \cos^2\theta$ 图,对各实验点进行最小二乘方拟合,外推至 $\theta = 90^\circ$ 处求得 a 。

8.5.3.5 求 a 的平均值

将三块试料板各三次扫描得到的 a 值进行平均得最终 a 。

8.5.3.6 求出标准偏差 s_{-1} 。

8.6 高温与低温多晶体衍射

如以上各种测量需在非室温和变温条件下进行,则需使用高温或低温衍射附件。

8.6.1 测定前的准备

8.6.1.1 将高温或低温衍射附件仔细安装到测角仪之中轴上,并联结好各种气路、电路、真空线路及高温衍射用的冷却水等。

8.6.1.2 在高温或低温衍射特制的试料板上装填试料,表面需平整,竖起时不可落下。安装试料板、热电偶及各绝热用套管及温度控制器。

8.6.1.3 按仪器说明仔细进行零位调整,使试样表面与测角器中轴线相符合,整个仪器应符合第6章的有关要求。

8.6.1.4 做高温衍射时,对高温衍射附件抽真空,或充以必要的气体。做低温衍射时,样品室需抽真空,在低温衍射附件的杜瓦瓶中注入液氮。

8.6.1.5 按照试验方案,编制升温或降温程序。

8.6.2 测定

使试样按程序升温或降温,或保温。在预定温度处进行衍射测定。

8.6.3 数据处理

按测定要求对衍射图谱进行处理与分析。作处理时应注意因试样表面收缩或膨胀引起的衍射图变化,必要时应作校正。

8.7 测定后的检查

8.7.1 检查测定后的试样状态是否仍和测定前一样,有无脱落、潮解、变色等情况。如有,则应重新制样测定。

8.7.2 检查仪器是否仍满足第6章的要求,若发现仪器性能不稳定,性能指标有较大的变动,则应重调仪器,在性能达到要求后,重新测定试样。

8.8 在试样测定完成后,按仪器操作规程关机。

9 分析结果的表述

9.1 测定数据记录

对本标准规定的任一种测定,都必须详细记录其有关的测定数据,成为分析结果表述中的必备内容。需记录的基本内容见附录B(标准的附录),可用计算机打印出来的测试条件表格代替。

9.2 测定用方法及测定过程

叙述所选测定方法及实际处理过程。列出所用标样及配比量。列出选用的各分析线的衍射指数及 2θ 值。如使用高低温衍射装置,则应列出控温程序。如使用 Rietveld 全谱拟合法,则应说明选用的各种近似函数的形式及各种参数。

9.3 分析结果

列出测定所得结果及标准偏差。对于物相定性分析,要附有数据分析表格,将实验图谱与对上的标准谱按 d 值(或 2θ 值)顺序匹配排列,附录F(提示的附录)为一例子。也可用计算机打印出来的对比图谱或数据对比表代替。除列出分析得出的结论外,并且对其可靠性作出估计,还应列出存在的问题,如未能与标准谱匹配的衍射线等。

10 安全注意事项

10.1 X射线是一种高能辐射,会危害人体健康。仪器应有良好的防护装置,防护罩外的散射剂量应低于安全标准,工作室外应没有散射线,应贴有表示射线工作的国际统一标志,见附录G。实验时应严格执行GB8703—88中有关环境与个人的安全防护规则。

10.2 X射线发生器使用高压,必须有接地良好的专用地线。

10.3 样品可能有毒、会腐蚀或爆炸,在处理样品前需详细了解,并适当处理。

注:本标准未提出使用此标准过程中会碰到的所有安全问题,使用人有责任在使用本标准前,作好一切必要的安全准备。

附录 A(标准的附录)

衍射峰位(2θ)的校正

仪器与 2θ 测量值的校正方法可有外标法和内标法两种方法。

外标法可用来校正衍射仪本身及光源的各种各样的系统误差,但对试样的移动及由 X 射线透入试料的深度等试样本身造成的误差,它无法校正,若要校正这两项误差,则需使用内标法。外标法的好处是其校正曲线对一定状态下的仪器,可以通用于各个试样。而对内标法,各试样需逐个进行。

A.1 外标法

A.1.1 标准物质的选取

可选取云母(SRM675)和硅粉(SRM640)的混合物作为校正用标样,角度覆盖范围可从 $9^\circ \sim 159^\circ(2\theta)$ 。美国国家标准和技术局(NIST)选用云母与硅粉及钨粉三者的混合物为标样。标样衍射峰的覆盖 2θ 范围应大于待测样衍射峰的覆盖 2θ 范围。外推校正曲线进行校正是不可靠的。

A.1.2 实验

A.1.2.1 制作试料板

按本通则“7 样品”的规定进行混样和装填试料板。

A.1.2.2 调整仪器

包括光路调整及脉高分析器等电子部件的调整,按本通则 8.1 节操作。

A.1.2.3 衍射谱扫描

扫描范围:对待测样,先做一次快速扫描,由第一衍射线的位置决定小角侧的扫描起始角,终止角视情况而定。对标样,不得小于待测样衍射谱上衍射线的分布范围。

扫描步长: $0.01^\circ(2\theta)$

每步停留时间:5s

狭缝系统:DS=1.0°,SS=1.0°,RS=0.15mm

用单色器或滤色片使入射线单色化。

样品室温度或实验室温度应控制在 $25\text{C} \pm 1\text{C}$ 。

每块试料板扫描三次。

A.1.3 外标校正曲线的制作

将标准物质的三次扫描谱分别作平滑、寻峰等处理,定出各衍射峰的位置 2θ 值。将三个谱上相同衍射峰的 2θ 取平均,得 $(2\theta_0)_i$,下标 i 表示第 i 个衍射峰, 0 表示实验测量值。

求出实验值与标准值之差 $\Delta(2\theta_0)_i$

$$\Delta(2\theta_0)_i = (2\theta_0)_i - (2\theta_0)_s \quad (\text{A1})$$

下标 s 表示标准值

作 $\Delta(2\theta_0)_i \sim (2\theta_0)_i$ 图。对各 $\Delta(2\theta_0)_i$ 作最小二乘拟合,拟合式为

$$\Delta(2\theta_0)_i = \Sigma[A_n(2\theta - 2\theta_0)^n]$$

n 为方程的次数, A_n 为系数, $2\theta_0$ 为 2θ 值之中点,拟合即使下式最小

$$S_0 = \sum_{i=1}^n [\Delta(2\theta_0)_i - \Delta(2\theta_0)_i]^2 \quad (\text{A2})$$

n 为衍射线数, $\Delta(2\theta_c) \sim 2\theta$ 曲线即为校正曲线。

拟合式也可用下式或其它合适的方程

$$\Delta(2\theta_c) = a_0 + a_1(2\theta) + a_2(2\theta)^2 + a_3(2\theta)^3 \quad (\text{A3})$$

a_1, a_2, a_3 为拟合系数。

A. 1. 4 待测物 2θ 测量值的校正

将待测物的三次扫描谱分别作平滑、寻峰等处理, 定出各衍射峰的 2θ 位置。将三个谱上相同衍射峰的 2θ 取平均, 得 $(2\theta_o)_i$, 上下标 i, o 分别表示待测物的第 i 衍射峰的实测值。

据各 $(2\theta_o)_i$, 从 $\Delta(2\theta_c) \sim 2\theta$ 校正曲线上找到相应的校正值 $\Delta(2\theta_c)_i$, 则各 $(2\theta_o)_i$ 按下式做校正, 校正后得 $(2\theta_c)_i$

$$(2\theta_c)_i = (2\theta_o)_i + \Delta(2\theta_c)_i \quad (\text{A4})$$

A. 2 内标法

A. 2. 1 标准物质的选取

除按 A. 1. 1 外, 还需注意标样与待测物的各衍射线应尽量少重叠, 对于强峰更不能重叠。若基本标准物质由于重叠不宜采用时, 可选用二级标准物质, 见本通则附录 E(提示的附录)。

A. 2. 2 实验

同 A. 1. 2。

A. 2. 3 内标校正曲线的制作

将混合样的三次扫描谱分别作平滑、寻峰等处理, 定出各衍射峰的 2θ 位置。将三个谱上相同衍射峰的 2θ 取平均, 得 $(2\theta_o)_i^s$, 从其中取出那些属于标样的衍射峰, 它们的衍射角为 $(2\theta_o)_i^s$, 其它的为待测物的衍射角 $(2\theta_o)_i^s$ 。

求出标样的实验值与标准值之差:

$$\Delta(2\theta_o)_i^s = (2\theta_o)_i^s - (2\theta_o)_i \quad (\text{A5})$$

作 $\Delta(2\theta_o)_i^s \sim (2\theta_o)_i^s$ 图。用方程(A1)、(A3)

或其它合适的方程对各 $\Delta(2\theta_o)_i^s$ 作最小二乘拟合。所得

$\Delta(2\theta_c)_i^s \sim (2\theta_o)_i^s$ 曲线即为校正曲线。

A. 2. 4 待测物 2θ 测量值的校正

据各 $(2\theta_o)_i^s$, 从校正曲线上找到相应的校正值 $\Delta(2\theta_c)_i^s$, 则各 $(2\theta_o)_i^s$ 按下式做校正, 校正后值为 $(2\theta_c)_i^s$

$$(2\theta_c)_i^s = (2\theta_o)_i^s + \Delta(2\theta_c)_i^s \quad (\text{A6})$$

PDF 说明

C.1 概况

PDF 的英文全名是 Powder Diffraction File.

PDF 由总部设在美国宾夕法尼亚州的牛顿广场的衍射数据国际中心(International Center for Diffraction Data 缩写为 ICDD)、联合美国材料试验协会(ASTM)、美国结晶协会、英国矿物协会、澳大利亚 X 射线分析协会等 12 个单位编辑出版。它收集散见于各种杂志或直接投寄给它的各种衍射数据,经过一定的程序(NBS. EXAIDS83)的审核,将每一物相的各种有关数据汇集在一张卡片上出版。

PDF 每年出版一组,分无机化合物和有机化合物两卷,至 1994 年共出版 44 组,包括的粉末衍射谱已超过 6 万,还编辑出版特定范围的衍射卡集,如矿物卡集、金属与合金卡集、法学家材料卡集、高聚物卡集、NBS 高精度卡集等。

PDF 以多种形式发行,最早是卡片形式,以后有缩微胶片、书本形式。为了使用它包含的大量卡片,伴随有检索索引的发行。检索索引有两类,一为字母顺序索引,有按每个物相的化学名称的首字母顺序排列的索引;对矿物,有按其矿物名称的首字母排列的索引;对有机物,有按其分子式中所含碳元素及其它元素的数量多少顺序排列的索引等等。在对待测物中所含元素或分子式有所了解时,使用此类索引颇为方便。二为 Hanawalt 索引,俗称三强线索引。是取每个物相的三个最强衍射线的 d 值,按一定规则排列而成的。在对待测物情况了解不多时,常使用此索引。使用方法可见索引书前的说明。随着计算机的发展,ICDD 也发行了磁带、磁盘或光盘为存储介质的粉末衍射数据库,并随同发行了用来检索这些数据库的软件,如 PC-PDF, PCPDFWIN 等。

C.2 PDF 卡的样式与内容

C.2.1 PDF 卡的样式

1		8					
2		dA	int	hkl	dA	int	hkl
3							
Red	λ	Filter	d-sp				
Cat. of	Int		1/1000				
Ref.		4					
Syn.		S. G.					
a	b	c	A	C			
Ref.	ρ	γ	Z	mp			
Dr.	Dm.	SS/FOM/5					
Ref.	η	ϵ 6	Sign	zv			
7				9			

C.2.2 PDF 卡的内容

PDF卡共分9个区,各区包含的内容及符号意义解释如下:

1区:PDF卡号 $\times\times-\times\times\times\times$ 短划前两个数字为组号,后四个数字为顺序号。若有的卡片数据较多,需用两张卡时,则第二张的PDF卡号与第一张相同,在其后加-a字。

2区:上为物相之化学式,下为样品名,按1957IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry命名。

3区:上为物相之点式或结构式,下为矿物名。

4区:实验条件数据

Rad: X射线源

λ : X射线波长,以 \AA 为单位

Filter: 用来除去不需波长X射线的物质。

d-sp: 用来测量面间距的方法(Guin 纪尼叶法; D. S. 德拜-谢乐法; Mono. 单色器; Diff. 衍射仪; S. S. Det 固体探测器)

Cut off: 使用设备的允许的最大面间距

Int: 测量强度的方法

I/I₀: 谱中最强线的强度,对刚玉中最强线强度的比值

Ref: 列在4区和9区中各种数据的来源

5区: 晶体学数据

Sys: 样品所属的晶系

S. G.: 空间群符号,括号中为此空间群在“International Tables for X-Ray Crystallography”中的代码

a, b, c: 点阵参数,以 \AA 为单位

$A=a/b$, $C=c/b$ (在四方、六方及三方晶系时用 c/a); 点阵参数的比值

α, β, γ : 轴间夹角

Z: 对化学元素,Z代表每个晶胞中所含的原子数;对化合物,Z代表每个晶胞中所含化学式单位的数目

mp: 熔点

Ref: 5区中各数据的来源

SS/FOM: Smith-Snyder 品质指数

6区: 光学数据

$n_{\alpha}, n_{\omega}, \beta, \epsilon, \gamma$: 折射指数

Sign: 用来说明折射的中间指数,对最大指数和最小指数的关系

2V: 在双轴晶体中,光轴间的夹角

Ref: 6区中所列数据的来源

7区: 一般说明

一些有关信息,如衍射,样品的化学分析,样品的来源,品质指数,热处理,得到衍射谱的温度,“Crystal Data”中的晶胞参数(若与卡片作者在第5区中的晶胞参数不同),CAS号码, Merk Index 号码, PSC(Person Symbol Code)等。

8区: 衍射谱质量标记

这是由编者用 NBS • EXAIDS83 对衍射谱作审查后的结论。

* 表示所列数据质量好

i 表示所列数据质量较好

o 表示所列数据质量较差或可能是混合相等

空白 既不是 * 或 i, 也不是 o

c 这是一张由结构参数计算得到的粉末衍射谱

9 区: 粉末衍射数据

有三列, 分列晶面间距、相对强度及衍射指数

下列缩写的意义为

b 宽化的、模糊的或漫散的衍射线

n 由所给空间群不允许的衍射指数

x 由于 β 线的存在或重叠而不能确定强度的

+ 外加的可能的衍射指数

c 由 NBS • EXAIDS83 计算出来的

参考文献

- [1] J. Leroux, D. H. Lennox, K. Kay, *Anal. Chem.*, 25(1953), 740
- [2] R. F. Karlak, D. S. Burnett, *Anal. Chem.*, 38(1966), 1741
- [3] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, 7(1974), 519
J. Appl. Cryst., 7(1974), 526
J. Appl. Cryst., 8(1975), 17
- [4] C. R. Hubbard, R. L. Snyder, *Powder Diffraction*, 3(2)(1988), 74
Powder Diffraction, 7(4)(1992), 186
- [5] L. E. Copeland, R. H. Bragg, *Anal. Chem.*, 30(1958), 196
- [6] A. Bezjak, I. Jelenic, *Croat. Chem. Acta*, 43(1971), 193
- [7] S. Popovic, B. Grzeta-Plenkovic, *J. Appl. Cryst.*, 12(1979), 205
- [8] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, 10(1977), 147
J. Appl. Cryst., 12(1979), 582
- [9] 刘沃恒 物理, 8(1974), 224
- [10] 林树智, 张喜章, *金属学报*, 24(1988), B53
金属学报, 25(1989), B125
- [11] J. Fiala, *Anal. Chem.*, 52(1980), 1300
- [12] R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, 20(1987), 467
- [13] D. L. Bish, S. A. Howard, *J. Appl. Cryst.*, 21(1988), 86
- [14] D. K. Smith, *Powder Diffraction*, 2(2), (1987) 73
- [15] G. S. Pawlay, *J. Appl. Cryst.*, 14, (1981), 357
- [16] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 19(1986), 440
- [17] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.*, 23(1988), 447
- [18] H. Toraya, T. Ochiai, *Powder Diffr.*, 9(1994), 272
- [19] H. Toraya, *Adv. X-Ray Anal.*, (1994), 37
- [20] A. J. C. Wilson, *X-Ray Optics*, London, Methuen, 1962
- [21] W. A. Rachinger, *J. Sci. Instrum.*, 25(1948), 254
- [22] J. Ladell, A. Zagofsky and S. Pearlman, *J. Appl. Cryst.*, 8(1975), 499
- [23] G. Platbrood, *J. Appl. Cryst.*, 16(1983), 24
- [24] F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 160A(1938), 499
- [25] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, 1974, Chap. 9
- [26] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1969
- [27] A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc. (London)* A61(1948), 382
- [28] Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer and H. C. F. Rozendaal, *J. Appl. Cryst.*, 16(1983), 309
- [29] H. Toraya, *Powder Diffraction*, 4(3), (1989), 130

附录 E(提示的附录)

各种标准物质与标准数据

E.1 选择标准物质的原则

标准物质应该是容易得到的,而且化学稳定的,不会自然变化,也不易与其它物质发生反应,其各种物理性能也是稳定的,其晶体对称性比较高,X衍射图谱衍射线条不多,且数据稳定,不易变化。

在选用标准物质时,标准物质的衍射线最好靠近待测物的衍射线,但两者的衍射线不重叠或尽量少重叠。

E.2 各种标准物质

牌号	名称或化学式	用途	PDF 卡号	晶系	晶胞参数(Å)	
					a	c
基本标准物质						
SRM640a	硅粉	2θ角校正	27-1402	立方	5.430825	
SRM675	云母	小2θ角校正	16-344	单斜	$d_{(001)} = 9.98104$	
SRM676	α -Al ₂ O ₃ 粉末	强度标准	29-63	三方	4.758846	12.99306
SRM1976	块状 α -Al ₂ O ₃ (刚玉)	强度标准	29-63	三方	4.758846	12.99306
SRM660	LaB ₆	线形标准	34-427	立方	4.15690	
二级标准物质						
	钨粉	2θ角校正	4-806	立方	3.16529	
	银粉	2θ角校正	4-783	立方	4.0862	
	α -Al ₂ O ₃ 蓝宝石	2θ角校正	10-173	三方	4.758846	12.99306
	MgAl ₂ O ₄ 尖晶石	2θ角校正	21-1152	立方	8.0831	
	SiO ₂ 石英	2θ角校正	33-1161	六方	4.9133	5.4053
	C 金刚石	2θ角校正	6-675	立方	3.5667	
	Al 铝	2θ角校正	4-787	立方	4.0494	
	CaCO ₃ 方解石	2θ角校正	5-586	六方	4.989	17.062
	Zn ₅ (NO ₃) ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O	小2θ角校正	24-1460	单斜	a. 19.480 b. 6.238	c. 5.517
	CeO ₂ 萤石结构	强度标准	34-394	立方	5.41134	
	Cr ₂ O ₃ 刚玉结构	强度标准	38-1479	三方	4.95876	13.5942
	TiO ₂ 金红石	强度标准	21-1276	四方	4.59365	2.95874
	ZnO 纤维锌矿	强度标准		六方	3.24982	5.20661

E.3 标准衍射数据

E.3.1 硅 SRM640a

(测定温度, 25.0℃, CuK_{α1}辐射, 2θ值为计算值, I(rel)为实测值, 可有±3%的不确定度)

hkl	2θ peak	I(rel)	hkl	2θ peak	I(rel)
111	28.443°	100	511,333	94.955	6
220	47.304°	55	440	106.712	3
311	56.124°	30	531	114.096	7
400	69.132°	6	620	127.550	8
331	76.378°	11	533	136.900	3
422	88.033°	12	444	158.644	*

* 没有测定

E. 3. 2 云母 SRM675

HKL	2θ	I ^{rel} (不变狭缝)
001	8.853	81
002	17.759	4.8
003	26.774	100
004	35.962	6.8
005	45.397	28
006	55.169	1.6
007	65.399	2.0
008	76.255	2.0
0010	101.025	0.5
0011	116.193	0.5
0012	135.674	0.1

注:使用 θ 补偿狭缝, I^{rel}从 θ 补偿狭缝算得

E. 3. 3 α-Al₂O₃ SRM1976

HKL	扫描角度范围		相对强度		点阵参数
	低	高	积分面积	峰高	
012	24.7	26.2	32.34	33.31	a=4.758846 Å (109) c=12.99306 Å (24) λ(CuKα)=1.540629 Å
104	34.0	36.2	100.0	100.0	
113	42.4	44.2	51.06	49.87	
024	51.8	53.3	26.69	25.17	
116	56.0	59.0	92.13	83.6	
300	67.4	69.0	19.13	16.89	
(1.0.10)(119)	75.7	78.2	55.57	34.61	
(0.2.10)	88.1	89.7	11.76	8.99	
(226)	94.3	96.0	10.14	7.25	
(2.1.10)	100.1	102.0	16.13	10.94	
(3.24)(0.1.14)	115.4	117.4	20.86	10.09	
(1.3.10)	126.8	128.95	15.58	7.56	
(146)	135.2	137.4	15.47	6.55	
(40.10)	144.3	146.7	11.29	4.06	

附录 F(提示的附录)

X 射线物相定性分析的实验数据与分析的记录格式

分析结果:

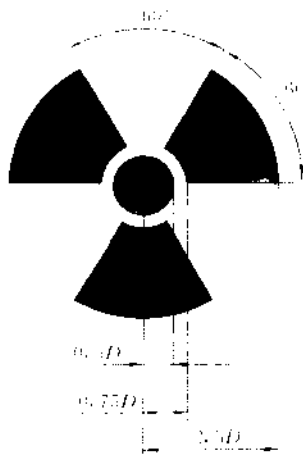
实验数据			分 析 数 据					
CuK α =0.15401nm			SiO ₂ 5-490		Si 5-565		LiF 4-857	
2 θ /°	d/A*	I/I ₁	d/A*	I/I ₁	d/A*	I/I ₁	d/A*	I/I ₁
20.78	4.271	22	4.26	35				
26.56	3.353	100	3.343	100				
28.38	3.142	28			3.138	100		
36.48	2.461	9	2.458	12				
38.62	2.329	35					2.325	95
39.4	2.285	7	2.282	12				
40.2	2.241	3	2.237	6				
42.38	2.131	9	2.128	9				
44.9	2.017	37					2.013	100
45.72	1.982	6	1.980	6				
47.22	1.923	9			1.920	60		
50.08	1.819	17	1.817	17				
			1.801	<1				
54.8	1.673	4	1.672	7				
54.94	1.669	2						
56.24	1.661	2	1.659	3				
56.04	1.639	7			1.638	35		
			1.608	<1				
59.86	1.543	9	1.541	15				
63.96	1.454	2	1.453	3				
65.42	1.425	14					1.424	48
			1.418	<1				
67.66	1.383	5	1.382	7				
67.88	1.379	3						
68.08	1.376	6	1.375	11				
68.24	1.373	10	1.372	9				
68.42	1.37	4						
69.06	1.358	1			1.357	8		
73.38	1.289	2	1.288	3				
75.58	1.257	2	1.256	4				
76.3	1.247	2			1.246	13		
77.58	1.229	2	1.228	2				
78.66	1.215	3					1.214	10
79.82	1.200	2	1.200	5				
80.02	1.198	2	1.197	2				
81.08	1.185	2	1.184	4				
81.38	1.181	3	1.180	4				

实验数据			分 析 数 据		
CuK α =0.15401nm			SiO ₂ 5-490	Si 5-565	LiF 4-857
81.64	1.178	2			
82.92	1.163	3			1.163 11
83.76	1.153	2	1.153 2		
			1.141 <1		
			1.114 <1		
87.96	1.109	2		1.108 17	
90.76	1.082	3	1.082 4		
			1.064 1		
94.58	1.048	2	1.048 2		
94.92	1.045	4		1.045 9	
95.24	1.042	2	1.044 2		
96.18	1.035	2	1.035 2		
98.66	1.015	1	1.015 2		
99.76	1.007	1			1.007 3
			plus 6 lines	plus 4 lines	plus 3 lines
* λ A=0.1nm					

在实验数据中尚有下列 5 个衍射峰未能匹配(2 θ :54.94、67.88、68.42、78.66、81.64)。由于均为小 d 值峰,无法进一步作出分析。

附录 G(提示的附录)

电离辐射标志



附图 PDF 卡的样式

1		8							
2		3		dA	h	hkl	dA	mt	hkl
Rad	x	Edose	d-sp						
Use ID	bu								
Ref.		4							
Sys.		S.G.							
a	h		A						
Ref	8	γ	Z						
Dr	Um	SS 10000							
su	mp	cy 6	Sign	zv					
Ref.									
		7							

