

中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0587—2020
代替 JY/T 009—1996

多晶体 X 射线衍射方法通则

General rules for X-ray polycrystalline diffractometry



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 分析方法原理	4
4.1 物相的定性分析	4
4.2 物相的定量分析	4
4.3 晶粒大小与点阵畸变的测定	5
4.4 立方晶系晶体的晶胞参数测定	6
4.5 从头(ab initio)多晶体衍射数据解晶体结构	6
4.6 高、低温衍射	6
5 试剂和材料	6
5.1 标准物质	6
5.2 有机溶剂	7
5.3 筛子	7
5.4 制样工具	7
5.5 显微镜	7
5.6 各种试样板	7
6 仪器	7
6.1 仪器的组成	7
6.2 检定或校准	8
7 样品	8
7.1 样品的预处理	8
7.2 试样板的填装	8
7.3 判断试样板是否可用	8
8 分析步骤	8
8.1 仪器的启动与参数设置	8
8.2 物相定性分析的步骤	9
8.3 物相定量分析的步骤	10
8.4 晶粒大小与点阵畸变的线宽法测定	11
8.5 立方晶系晶体的晶胞参数测定的步骤	12
8.6 从头多晶体衍射数据解晶体结构分析步骤	13
8.7 高温与低温多晶体衍射	13
8.8 结晶度分析步骤	14
8.9 测定后的检查	14
9 结果报告	15

9.1 基本信息 15

9.2 分析结果的表述 15

10 安全注意事项 15

10.1 X射线防护 15

10.2 水电安全防护 15

10.3 实验人员安全防护 15

附录 A (资料性附录) PDF 说明 16

附录 B (资料性附录) 各种标准物质与标准数据 19

附录 C (资料性附录) 衍射峰位置(2θ)的校准 23

附录 D (资料性附录) 结晶度分析方法 26

参考文献 28



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 JY/T 009—1996《转靶多晶体 X 射线衍射方法通则》，与 JY/T 009—1996 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 修改了标准名称为“多晶体 X 射线衍射方法通则”；
- 扩充了适用范围，包括薄膜、纳米材料与食品等（见第 1 章）；
- 增加了规范性引用文件（见第 2 章）；
- 修改了“晶体”、“布拉格公式”、“物相”、“相变”、“微应力”、“测角仪”的定义（见 3.2、3.15、3.22、3.23、3.24、3.26，1996 年版的 3.2、3.14、3.21、3.22、3.23、3.26）；
- 删除了“X 射线衍射”、“低温衍射”、“高温衍射”、“分析线”、“内标法”、“外标法”（见 1996 年版的 3.11、3.12、3.13、3.25、3.31、3.32）；
- 增加了“英国剑桥晶体学数据中心的 CCDC 数据库和开放晶体结构数据库 COD”谱图的数据库（见附录 A.1）；
- 增加了结晶度分析方法的内容（见 4.2.2）；
- 修改了仪器的结构图（见 6.1.1，1996 年版的 6.1.1）；
- 删除了“脉高分析器的调整”的相应内容（见 1996 年版的 8.1.2.5）；
- 修改并完善了“谱图分析”的相应内容（见 8.2.4，1996 年版的 8.2.4）；
- 修改并完善了“求物相含量的数据处理”的相应内容（见 8.3.3，1996 年版的 8.3.3）；
- 完善了“数据处理”的内容（见 8.6.3，1996 年版的 8.6.3）；
- 修改了分析结果的表述（见第 9 章，1996 年版的第 9 章）；
- 删除了“附录 B”和“附录 G”的内容（见 1996 年版的附录 B 和附录 G）；
- 更新了“附录 A”、“附录 C”、“附录 D”的内容（见附录 A、附录 C、附录 D，1996 年版的附录 A、附录 C、附录 D）；
- 增加了参考文献的内容（见参考文献）。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会（SAC/TC 125/SC 5）归口。

本标准起草单位：吉林大学、北京大学、浙江大学、东北大学、上海交通大学、山东理工大学。

本标准主要起草人：高忠民、孙俊良、胡秀荣、贺彤、饶群力、王永在。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- JY/T 009—1996。



晶体 X 射线衍射方法通则

1 范围

本标准规定了使用多晶体 X 射线衍射仪对各种多晶材料进行物相组成的分析方法原理、试剂和材料、仪器、样品、分析步骤、结果报告、安全注意事项。

本标准适用于常规多晶体 X 射线衍射仪,配备二维面探测器的 X 射线衍射仪可参照此方法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 13869—2008 用电安全导则

GB 18871—2002 电离辐射防护与辐射源安全基本标准

JY/T 009—1996 转靶多晶体 X 射线衍射方法通则

3 术语和定义

JY/T 009—1996 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

X 射线 X-ray

波长为 10^{-3} nm~10 nm 的电磁波。

注:用于晶体衍射的 X 射线波长为 0.05 nm~0.25 nm。

3.2

晶体 crystal

广义的晶体是有明确衍射图案的固体,其原子、分子或离子在空间按一定规律高度有序地排列,包括传统周期性晶体和非周期性晶体。

3.3

多晶体 polycrystal

由许多小晶粒聚集而成的固态粉末或块状物体,也称为多晶材料。

3.4

空间点阵 space lattice

在结晶学中,用来表达晶体中结构单元周期性排列的工具,是三维空间中周期重复排列的点的集合。

3.5

晶胞 unit cell

晶体中原子、分子或离子在三维空间周期性长程有序排列的最小构造单元。其形状为平行六面体。

3.6

晶胞参数 unit cell parameters

描述平行六面体形晶胞的参数,即三个边的长度 a 、 b 、 c 及它们间的夹角 α (b 边和 c 边之夹角)、 β (a 边和 c 边之夹角)、 γ (a 边和 b 边之夹角)。

3.7

点阵畸变 lattice distortion

存在于点阵内部的不均匀应变。

[JY/T 009—1996, 定义 3.7]

3.8

晶系 crystal system

晶体中晶胞可能存在的点阵数目,按照晶体点阵对称性可分七种。

3.9

晶面间距 interplanar spacing

晶体中两个相邻平面点阵间的垂直距离。

注:常用符号“ d ”表示。

3.10

晶面指数 indices of crystallographic plane

用来代表一个平面点阵族的指标,用圆括号括起来的三个互质整数(h/n k/n l/n)表示, n 为正整数。

3.11

衍射指数 hkl indices of interference plane

用来代表一个干涉平面点阵族的指标,用三个整数 hkl 表示。

3.12

晶体结构 crystal structure

原子、离子或分子等结构单元在三维空间的周期性排列组合。

3.13

空间群 space group

反映晶体结构对称性的对称要素的集合,共有 230 种。

3.14

X 射线衍射 X-ray diffraction

单色 X 射线扰动晶体中原子外层电子产生相干散射,散射波在特定方向上干涉加强的现象。

3.15

布拉格公式 Bragg equation

入射 X 射线波长 λ ,干涉晶面的面间距 d_{hkl} 及衍射方向 θ_{hkl} 之间的关系式:

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

式中:

d_{hkl} ——干涉晶面(hkl)的面间距(h, k, l 可不互质);

hkl ——衍射指数;

θ_{hkl} —— hkl 衍射的布拉格角, 2θ 称为衍射角。

3.16

衍射谱 diffraction pattern

表示 hkl 衍射角度与对应衍射强度关系的图谱。

3.17

相对强度 I/I_0 relative intensity

某衍射峰面积(或峰高) I 与该衍射谱中最强衍射峰面积(或峰高) I_0 的比值乘上 100%。物相定性分析采用相对强度来表示各 hkl 衍射峰的强度。

3.18

积分强度 integrated intensity

衍射峰轮廓线以下,背底以上的峰面积。

3.19

择优取向(织构) preferred orientation(texture)

多晶聚集体中各小晶粒的(hkl)晶面不是在三维空间随机分布,而是相对集中分布在某些方向的现象。

3.20

半高宽 full width at half maximum of peak profile;FWHM

扣除背底后衍射峰高极大值一半处的衍射峰宽。

3.21

积分宽 integral breadth(IWHM)

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。

[JY/T 009—1996,定义 3.20]

3.22

物相 phase

具有相同化学组成和特有三维周期性排列的晶体物质。

3.23

相变 phase transition

物质从一种物相转变为另一种物相的过程,即晶体结构发生变化的现象。

3.24

微应变 micro-strain

存在于晶体局部的不均匀弹性应变,衍射谱图上表现为衍射峰宽度的变化。

3.25

(晶体)缺陷 (crystal)defect

晶体结构中原子排列的某种不规则性,衍射谱图上表现为衍射峰宽度和面积的变化。

3.26

测角仪 goniometer

用来记录多晶样品在单色 X 射线照射下产生衍射谱的部件。

注:实验室中广泛采用 Bragg-Brentano 衍射几何学设计的 B-B 测角仪。

3.27

扫描 scanning

样品、光源或探测器围绕测角仪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,探测器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,探测器连续转动记录衍射强度的过程。

3.30

标准物质 standard material

用来校准某种物理量的参比物质,简称“标样”。

3.31

Rietveld 全谱拟合 Rietveld whole pattern fitting

由若干个可变参数(包括结构、峰型、织构、背底等)计算得到粉末衍射谱,通过精修其中的一些参数,

使整个计算衍射谱与实验测定谱相吻合的过程。

注：内容引自参考文献[1]。

4 分析方法原理

4.1 物相的定性分析

根据待分析样品的 X 射线衍射图谱(峰位、强度、元素组成)检索匹配与粉末衍射数据库进行对比分析确定其物相组成的过程。

物相分析要利用各种样品的粉末衍射数据库进行人工或计算机检索从数据库中搜寻匹配物相。国际衍射数据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,并建立了检索方法、手册和计算机软件分析系统,数据库的内容逐年更新。参见附录 A。

4.2 物相的定量分析

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(标度因子)叠加。各组成相的衍射强度(指全谱强度)虽受其他物相的影响(指总质量吸收系数),但是与其含量成正比,故可以通过多相 Rietveld 全谱拟合精修来得到。多相 Rietveld 全谱拟合分析相定量本质上是多相一维重叠谱的分离方法。利用 Rietveld 全谱拟合精修粉末衍射来进行物相定量分析的基本公式为

$$W_i = S_i (ZMV)_i / \sum_{p=1}^n S_p (ZMV)_p \dots\dots\dots (2)$$

式中:

i ——表示待测相;

W_i ——待测相的质量分数;

S ——Rietveld 标度因子;

Z ——晶胞中的单位化学式数量;

M ——单位化学式质量;

V ——晶胞体积;

p ——加和是对试样中所有相加和,包括 i 相。

注：内容引自参考文献[2~5]。

4.2.2 结晶度分析

晶态物质的衍射谱图一般由相对较锐的衍射峰组成,非晶态物质的衍射谱图一般为弥散衍射峰。试样中晶态结构和非晶态物质共存时,所含的晶态结构的质量百分含量称为结晶度。结晶度的分析一般利用加入内标,通过 Rietveld 全谱拟合精修得到;对于难于进行 Rietveld 全谱拟合精修但组成均匀的样品,可以通过比较晶态衍射峰和非晶散射峰的积分面积来确定。

$$W_{c,x} = I_c / (I_c + k_x I_a) \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$W_{c,x}$ ——结晶度;

I_c ——晶态的衍射峰积分面积;

I_a ——非晶态的衍射峰积分面积;

k_x ——总校准因子。

注：内容引自参考文献[6~9]。

4.3 晶粒大小与点阵畸变的测定

4.3.1 谢乐公式

表示晶粒大小 D 与衍射线宽度 β 关系的谢乐公式为：

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}^d \cos\theta_{hkl}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

D_{hkl} ——晶粒在 $(h/n \ k/n \ l/n)$ 晶面法线方向的厚度, (n 为 h, k, l 的最大公约数)；

λ ——所用 X 射线的波长；

θ_{hkl} —— hkl 衍射的布拉格角；

β_{hkl}^d —— hkl 衍射的线宽(用弧度表示), 可定义为半高宽, 或积分宽；

K ——为谢乐形状因子, 与衍射线宽的计算方法、微晶大小的定义、微晶的几何形状及衍射面指标有关, 其值在 1 左右。在 β 定义为半高宽时, K 值为 0.89。对纤维材料 K 值一般取 0.9(L_c) 和 1.84(L_a)。

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。因晶粒不是球形, 在不同方向其厚度是不同的, 即由不同衍射线求得的 D_{hkl} 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。

$$D = \sum D_{hkl} / n \quad \dots\dots\dots (5)$$

4.3.2 点阵畸变或微应力与衍射线宽度的关系式

点阵畸变与衍射线宽度的关系式为：

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_{hkl}^d}{4 \tan \theta_{hkl}^d} \quad \dots\dots\dots (6)$$

微应力与衍射线宽度的关系式为：

$$\sigma = E_\epsilon = \frac{E \beta_{hkl}^d}{4 \tan \theta_{hkl}^d} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

β_{hkl}^d ——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

从实验测得的衍射线宽一般用 B 表示, 是许多影响因素的卷积。由晶粒大小和点阵畸变(应变)引起的衍射线宽一般用 β 表示, 由 X 光焦点的形状与大小, 射线束的水平 and 垂直发散度, 试样的偏心、吸收等造成的仪器宽化一般用 b 表示。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, 参阅列在参考文献中的资料。

- K_{a1}, K_{a2} 衍射线的分离: Rachinger 法及其改进。
- 仪器线宽与结构线宽的分离: Jones 法。
- 粒度线宽与畸变线宽的分离: 积分宽度法。
- 对 b) 和 c) 还可用 Fourier 分析法或全谱拟合法。

注: 内容引自参考文献[10~18]。

4.4 立方晶系晶体的晶胞参数测定

4.4.1 立方晶系物质的晶胞参数与某 hkl 衍射的布拉格角 θ_{hkl} 的关系

立方晶系物质的晶胞参数与某 hkl 衍射的布拉格角 θ_{hkl} 的关系为：

$$a_h = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：

a_h ——由衍射(hkl)求得之晶胞参数；

λ ——所用 X 射线波长。

对立方晶系的晶体还存在如下关系：

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = \cot\theta \Delta\theta \quad \dots\dots\dots (9)$$

可见要测准 a ，就要 Δa 小，即 $\Delta\theta$ 小及 θ 接近 90° 。

4.4.2 影响 θ 测量值精度的因素

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，零点误差等等。这些影响因素大多数在 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 θ_{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 的其他三角函数，如 $\cos^2\theta/\sin\theta$ ， $\cos^2\theta/\theta$ 或它们的组合。

4.4.3 推荐方法

推荐采用全谱拟合方法求取晶胞参数。

注：内容引自参考文献[19~24]。

4.5 从头(ab initio)多晶体衍射数据解晶体结构

许多材料无法获得可供单晶法测定晶体结构的完整小晶体，多晶体衍射谱失去了单晶衍射三维的特性，退化为一维衍射图。从头粉末衍射数据解晶体结构实质是把一维衍射图还原成三维的信息，再用从头单晶法解结构的方法获得晶体结构。

注：内容引自参考文献[4,24~25]。

4.6 高、低温衍射

某些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试升温、降温或恒温过程中由于试样结构的变化而引起的试样衍射花样的变化，从而确定相变发生过程和相变的结果，并可确定相变温度、固相反应温度、化合物的分解温度等。它既可表征不可逆相变，也可表征可逆相变。

5 试剂和材料

5.1 标准物质

最常用的是硅粉，纯度要优于 99.999%，粒度在 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 之间，结晶完美，无残余应力及太多缺陷。硅粉适用在 $2\theta > 29^\circ$ 的范围，在 $2\theta < 29^\circ$ 时，推荐使用云母。还推荐使用其他的二级标准物质，选取标准物质的原则、各种标准物质的名称，记录它们的标准衍射数据的 PDF 卡号及硅、云母的标准衍射数据可参考附录 B。

5.2 有机溶剂

清洁器皿用乙醇、丙酮等有机溶剂。

5.3 筛子

筛分样品用筛子的筛孔尺寸 0.04 mm~0.075 mm。

5.4 制样工具

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

用于观察样品粒度均匀和判别试样板是否平整的光学显微镜。

5.6 试样板

如中空铝试样板、凹槽玻璃试样板、单晶硅或多孔材料等无背底试样板。

6 仪器

6.1 仪器的组成

6.1.1 结构示意图

多晶体 X 射线衍射仪主要由四部分组成：X 射线发生器，Bragg-Brentano 测角仪（立式或卧式），探测和记录系统，控制和数据处理系统。其结构示意图见图 1。

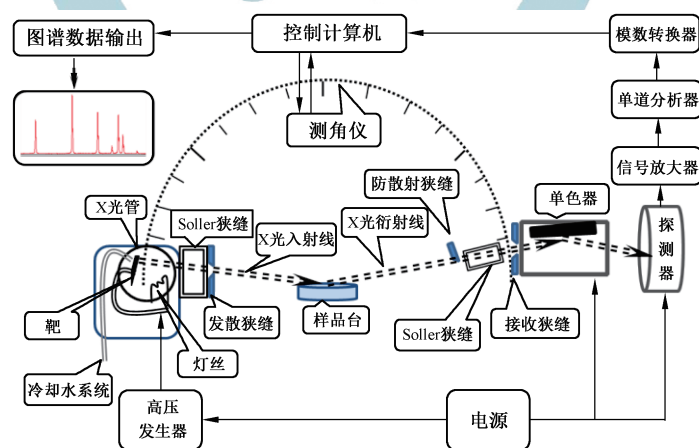


图 1 X 射线衍射仪结构示意图

6.1.2 旋转试样台

用来减少择优取向影响的附件。

6.1.3 附件

高温或低温衍射附件和温度控制器。

6.2 检定或校准

设备在投入使用前,应采用检定或校准等方式,对检测分析结果的准确性或有效性有显著影响的设备,包括用于测量环境条件等辅助测量设备有计划地实施检定或校准,以确认其是否满足检测分析的要求。检定或校准应按有关检定规程、校准规范或校准方法进行。

7 样品

7.1 样品的预处理

样品的预处理包括研磨、抛光等。研磨样品的设备包括粉碎机、球磨机、研钵等。根据分析试样的硬度和可能带入杂质的影响而选择不同的研磨设备及附件。

7.1.1 研磨

若样品颗粒太大,则用玛瑙研钵研磨和过筛,使颗粒符合要求。研磨常会使样品发生分解(脱水),晶型转化,故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

各组分应预先干燥并研磨至适当的粒度,使颗粒符合要求。按配比要求准确称量样品和标样,混合必须使各组分均匀混合。有下列几种混样方法:将被混合各组分的粉末定量转移到一玻璃小瓶中,在转动小瓶的同时振动瓶子或使用振荡器混合,振动加转动直至样品混合均匀,也可以用玛瑙研钵对粉末进行充分研磨混合;将试样分别制成悬浊液,然后混合再干燥得到,前提是试样不能与分散用液体发生反应;在粘稠物(如凡士林)中混合,前提是试样与粘稠物也不能发生反应。

7.1.3 判断混合物是否均匀

取不同混样时间的试样,做衍射扫描,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 试样板的填装

7.2.1 通常使用凹槽试样板,将试样均匀填入凹槽,试样面比试样板面略高,用一块载玻片压紧试样,应使试样面与试样板面在一个平面上。

7.2.2 试样很少时,使用单晶或多孔材料制的无孔无背底试样板,将试样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,将此混合液滴在试样板正面,使其铺展开,溶剂挥发后,在试样板正面得到一薄层试样,供测定用。

7.3 判断试样板是否可用

对试样板快速扫描,若各物质的衍射线强度序列与 PDF 卡片所列相近,表示无严重择优取向,此试样板可用。否则,应重新填充试样板。

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,使谱图背底升高。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 倍~5 倍,除非特殊要求,通常使用功率不超过满量程的 80%。

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(在低角度区,狭缝的选择应保证低角域区 X 射线入射光束不超出样品面而造成强度失真)。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。一般还有两个索拉狭缝,固定不可调,用来减少 X 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。扫描速度是指接收狭缝(RS)和探测器在测角仪上均匀转动的角速度,以 $^{\circ}/\text{min}$ 计。增大扫描速度可以节省测试时间,但将导致强度和分辨率的下降。

8.1.2.5 扫描结束后仪器状态设置

仪器在维护、检修等特殊情况下才进行整机停机;平时应处在分析等待状态。但为了延长 X 射线管、真空泵及 X 射线管冷却部分的使用寿命,扫描结束后仪器应保持待机状态,按仪器厂家的指导参数降低管压、管流至规定数值。

8.2 物相定性分析的步骤

8.2.1 测定前的准备

8.2.1.1 开机与校准仪器

按 8.1 的规定启动仪器,设置参数,按 6.2 的规定确定仪器是否检定或校准。

8.2.1.2 试样准备

按第 7 章中的有关规定制作试样。

8.2.2 测定

8.2.2.1 确定扫描范围

先做一次 2θ 约从 3° ~ 100° 的快速扫描,依据峰的实际位置决定扫描范围。低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 确定扫描方式

选择步进扫描或连续扫描,获得衍射图谱。

8.2.3 数据处理

8.2.3.1 寻峰、求 d 值与 I/I_1

在计算机自动寻峰时,要选择好用于去背底及噪声、平滑和寻峰的各种参数,避免漏峰或多峰。根据寻峰结果,由计算机给出衍射角 2θ 、晶面间距 d 值、衍射线的相对强度 I/I_1 及衍射峰之 FWHM。

8.2.4 图谱分析

8.2.4.1 检索匹配试样所含的物相

使用 PDF 或 CCDC 索引做计算机自动检索或人工检索,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。

8.2.4.2 减少影响因素

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。

8.2.4.3 判断样品为非晶态或可能含有非晶态

若在衍射实验时无法得到较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。

8.2.4.4 结合其他分析手段进行综合判断

对衍射谱中难以确定为何种物相的衍射峰,可借助试样的信息(如试样来源、化学组分、处理情况等)或借助其他分析手段确定化合物中含有的元素,如化学分析、X 射线荧光分析、电镜分析等进行综合判断。

8.2.4.5 分析试样中的微量相

如试样中含有微量相,最好是用萃取富集法获得微量相单相样品,对其单独进行物相分析;如无法萃取,可通过加大辐射功率或延长数据采集时间等方法,使试样出现尽可能 3 条或以上衍射线,进行物相分析。

8.3 物相定量分析的步骤

8.3.1 测定前的准备

8.3.1.1 开机与校准仪器

按 8.1 的规定启动仪器,设置参数,按 6.2 的规定确定仪器是否检定或校准。

8.3.1.2 试样准备

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 的规定进行。

8.3.1.3 仪器参数选择

选择仪器参数应符合 8.1.2 的规定。

8.3.2 测定

对试样进行全谱扫描,并得到高质量的可靠数据。

8.3.3 求物相含量的数据处理

8.3.3.1 物相分析

利用 Rietveld 全谱拟合精修粉末衍射进行物相定量分析方法规定的步骤进行数据处理,对衍射谱作物相分析,确定物相组成。

8.3.3.2 建模

将衍射谱调入 Rietveld 全谱拟合软件中,并输入每个组成相的晶体结构模型、峰型模型、织构模型及衍射谱的背底模型。

8.3.3.3 精修

Rietveld 全谱拟合精修。

8.3.3.4 结果输出

记录分析过程,保存分析结果并输出。

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 开机与校准仪器

按 8.3.1.1 的规定。

8.4.1.2 试样准备

按 8.3.1.2 的规定。

8.4.1.3 试样板选择

将所制各试样板作快速扫描,若扫得衍射谱上之强度序列与相应 PDF(或 CCDC)上的序列相近,表示择优取向不严重,试样板可用,否则重制试样板。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。

8.4.2 测定

对样品作扫描测试,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。

8.4.3 谱图处理

8.4.3.1 衍射峰的选择及半峰宽计算

测试标样各衍射线及待测样各衍射线的线宽 B 。

8.4.3.2 计算 β^a 和 β^d

作衍射线线宽的分离,去除仪器宽化的影响,分别得出晶粒加宽 β^a 和晶格畸变加宽 β^d 。

8.4.3.3 计算晶粒尺寸

用 β^a 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 计算应变及应力

用 β^d 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。

注:内容引自参考文献[26~28]。

8.5 立方晶系晶体的晶胞参数测定的步骤

8.5.1 测定前的准备

8.5.1.1 开机与校准仪器

按 8.3.1.1 的规定。

8.5.1.2 试样准备

按第 7 章中的有关规定制作试样。

8.5.1.3 仪器参数选择

一般用 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 辐射,在 $2\theta > 90^\circ$ 在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,或改变使用其他波长的辐射,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晶胞参数的精度要求来决定,如不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

8.5.2 测定

按 8.4.2 的规定。

8.5.3 数据处理

8.5.3.1 寻峰

求各衍射峰的峰位。

8.5.3.2 Theta 校准

对测角仪及待测样的衍射峰位置进行校准,校准方法见附录 C。

8.5.3.3 计算 a_h

按式(10)计算与各衍射线对应的 a_h ,并按下式校准到 25°C 。

$$a_h^{25} = [1 + \alpha(T_0 - T)] \times a_h \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

α ——待测样的线膨胀系数;

T ——实验温度,单位为摄氏度($^\circ\text{C}$);

T_0 ——为 25°C ;

a_h^{25} —— 25°C 的晶胞参数值。

8.5.3.4 计算 a 值

作图,对各实验点进行最小二乘方拟合,外推至 $\theta = 90^\circ$ 处求得 a 。

8.6 从头多晶体衍射数据解晶体结构分析步骤

8.6.1 测定前的准备

8.6.1.1 开机与校准仪器

按 8.3.1.1 的规定。

8.6.1.2 试样准备

按 8.3.1.2 的规定。

8.6.1.3 仪器参数选择

按 8.1.2 的规定。

8.6.2 测定

按 8.3.2 的规定进行测试。

8.6.3 数据处理

8.6.3.1 指标化

采集样品衍射谱,指标化全谱,确定晶系、空间群、晶胞参数,全谱分解,把一维衍射谱还原成三维衍射谱,将数据文件导入解结构软件中。

8.6.3.2 归一化

用 wilson 法标化观察强度和归一化结构因子。

8.6.3.3 建模

用 Patterson function 法、直接法、电荷翻转法、最大熵法、基因算法、模拟退火法、模型法等方法建立晶体结构模型。

8.6.3.4 精修

把一维衍射谱同结构解析得到的晶体结构数据输入 Rietveld 全谱拟合软件进行精修。

8.6.3.5 结果

提交结构模型并输出结果。

8.7 高温与低温多晶体衍射

如以上各种测试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。

8.7.1 测定前的准备

8.7.1.1 安装附件

将高温或低温衍射附件安装到测角仪的中轴上,并连接好各种气路、电路、真空线路及高温衍射用的冷却水等。

8.7.1.2 填装试样

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

8.7.1.3 零点校准

按仪器说明仔细进行零位校准,使试样表面与测角仪中轴线相符合,整个仪器应符合第 6 章的有关要求。

8.7.1.4 抽真空

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,可以用液氮或液氦作为降温媒介。

8.7.1.5 程序设定

按照实验方案编制升温或降温程序。

8.7.2 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。

8.7.3 数据处理

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

8.8 结晶度分析步骤

按 8.3 测试,得到结晶峰和非结晶峰面积,按以下公式计算结晶度:

$$W_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

W_c ——结晶度;

I_c ——晶态的衍射峰积分面积;

I_a ——非晶态的衍射峰积分面积;

推荐采用附录 D 的结晶度分析方法。

8.9 测定后的检查

8.9.1 样品状态检查

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、熔融、变色、明显突起等情况。如有上述情况应重新制样测定。

8.9.2 仪器状态检查

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,根据 6.2 的规定确定检定或校准,重新测定试样。

在试样测定完成后,按仪器操作规程关机。

9 结果报告

9.1 基本信息

对本标准规定的任一种测定,结果报告至少应包括:委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、检测方法(标准)、检测人、检测日期等。

9.2 分析结果的表述

列出所得结果及相对误差。对给出的分析结果,应叙述采用的测定方法及实际处理过程。列出所用标样及配比量。列出选用的各衍射线的衍射指数及 2θ 或 d 值。如使用高低温原位反应衍射装置,则应列出非环境衍射程序。对于物相定性分析,要附有数据分析图表。对于物相定量分析,计算晶胞参数、晶粒尺寸、结晶度等应说明计算结果及相对误差;如使用 Rietveld 全谱拟合法,则应说明所用的晶体结构模型、选用的背底模型、峰型近似函数的形式、所修正的各种修正参数及修正所用的软件,应列出精修结果图谱及精修结果评价 R 因子。

10 安全注意事项

10.1 X 射线防护

X 射线衍射仪为射线装置,X 射线是一种电离辐射,会危害人体健康,在仪器显著位置应贴有辐射警告标志。使用该设备的人员应进行上机前安全培训,定期进行被照射剂量的测试,并按放射工作的有关安全条例定期进行身体健康检查。使用 X 射线衍射仪时应遵守相关法律法规及使用单位的相关制度和仪器供应商的申明,而且测试时应严格执行 GB 18871—2002 中有关环境与个人的安全防护规定。

10.2 水电安全防护

用电安全应严格执行 GB/T 13869—2008 中有关规定。为防止 X 射线管高压发生器的电击,仪器的接地电阻应小于 $10\ \Omega$ 或遵从仪器制造商规定,并接触良好,高压电缆插头必须保证干净和干燥。如仪器昼夜连续运行,则仪器室内必须安装对室温敏感的控制装置,一旦室温超过预定的警戒线,该装置能自动切断仪器供电电源。供电电源应安装一种当外界供电突然中断后又恢复供电时,须人工重新启动,才能接通电源的一类开关。所有冷却水管的连接处必须坚固可靠。

10.3 实验人员安全防护

对有毒、会腐蚀或爆炸样品,在处理样品前需详细了解,并适当处理。X 射线光管多安装有铍窗,铍是剧毒物质,应避免直接接触。做低温衍射时用液氮或液氦注意安全,房间保持通风、防止冻伤。

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,应作好一切必要的安全准备。

附录 A
(资料性附录)
PDF 说明

A.1 概况

PDF 的英文全名是 Powder Diffraction File。

PDF 数据库是由总部设在美国宾夕法尼亚州的非营利性组织——国际衍射数据中心 (International Center for Diffraction Data 缩写为 ICDD) 收集、编辑、出版和发行。PDF 数据库每年更新。

PDF 卡片数据库包括的粉末衍射谱已有 799700 多,分为无机化合物、有机化合物、矿物等。PDF 数据库以多种形式发行,最早是卡片形式,以后有缩微胶片、书本形式。随着计算机技术和互联网技术的发展,现今 ICDD 发行的 PDF 卡数据库主要以 CD、DVD 及网络为存储介质。针对不同需求的用户,ICDD 提供有几种不同的 PDF 数据库版本,主要包括:PDF-2,PDF-4+,PDF-4/Minerals,PDF-4 Organics 及 WebPDF-4+。2015 年更新的每种版本的 PDF 卡数量及来源见下表 A.1。随同这些数据库 ICDD 也发行了 Sieve 等检索软件。它利用高度自动化的 Hanawalt, Fink 和 Long-8 检索来为用户提供快速的检索和鉴定。它利用现代计算机强大的动态计算能力在数十万条储存的数据中执行快速的排列搜索操作。另外为了利用这些数据库,各粉末衍射仪器生产商也都有自己的检索分析软件。

表 A.1 不同版本的 PDF 卡数量及来源

数据源	PDF-2 (2014 版)	PDF-4+2014 WebPDF-4+2014	PDF-4/ Minerals2014	PDF-4 Organics 2015
00-ICDD	111 864	111 864	11 747	37 753
01-FIZ	152 103	61 376	10 929	10 991
02-CCDC	0	0	0	431 359
03-NIST	10 067	3 018	207	281
04-MPDS	0	177 597	18 518	0
05-ICDD Crystal data	409	409	22	14 582
注: 美国国家标准技术学会(NIST)、德国卡尔斯鲁厄专业信息中心(FIZ)、英国剑桥晶体学数据中心(CCDC)、瑞士物相数据系统(MPDS)和开放晶体结构数据库(COD)。				

A.2 PDF 卡的样式和内容

A.2.1 PDF 卡的样式

PDF 卡的样式如表 A.2 所示。

表 A.2 PDF 卡的样式

Name and formula——①
Crystallographic Parameters——②
Subfiles and Quality——③
Comments——④
References——⑤
Peak list——⑥
Stick Pattern——⑦

A.2.1 PDF 的内容

PDF 卡一般分为 7 个部分,各部分包含的内容及符号意义解释如下。

A.2.2.1 名称和化学式(Name and formula)

最新版 PDF 卡号 $\times\times-\times\times-\times\times\times\times$ 前面数字为数据来源,中间数字为组号,后四位数字为顺序号。也采用过 $\times\times-\times\times\times\times$ 前面数字为组号,后四位数字为顺序号;

物相的样品名、矿物名,按 1957 IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry 命名;

物相的化学式、化学经验式。

A.2.2.2 晶体学数据(Crystallographic Parameters)

Crystal System:样品所属的晶系;

Space group:空间群符号;

Space group number:此空间群在“International Tables for X-ray Crystallography”中的代码;

a 、 b 、 c :晶胞参数,以 $\text{\AA}$ 为单位;

α 、 β 、 γ :轴间夹角,以 $^\circ$ 为单位;

Calculated density(g/cm^3):理论密度;

Volume of Cell(10^6 pm^3):晶胞体积;

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

RIR:参比强度(Reference Intensity Ratio)的缩写。

A.2.2.3 卡片的组别与质量(Subfiles and Quality)

Status:得到衍射数据的实验条件;

Subfiles:所属组别;

Quality:衍射谱的质量;

* 表示所列数据质量好;

i 表示所列数据质量较好;

o 表示所列数据是可疑的,质量较差或可能是混合相等;

c 表示这是由晶体结构参数计算得到的粉末衍射谱。

A.2.2.4 一般说明(Comments)

主要包括样品的化学分析、样品来源、品质指数、热处理、得到衍射谱的温度,卡片状态(是否删除)、

附图等。

A.2.2.5 参考文献(References)

列出提供 PDF 卡片晶体结构数据的主要参考文献(Primary reference)。

A.2.2.6 粉末衍射数据列表(Peak list)

主要有三列,分别为晶面间距(d)、相对强度(I/I_0)及衍射指数 hkl 。

A.2.2.7 特征峰图(Stick pattern)

由粉末衍射数据产生的直观图表。

注:除了以上这些信息,一些 PDF 卡数据库中还添加了单晶结构数据以方便用户进行物相的定量分析工作。



附 录 B
(资料性附录)
各种标准物质与标准数据

B.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,也不易与其他物质发生反应,其各种物理性能也是稳定的,其晶体对称性比较高,X衍射图谱衍射线不多,且性质稳定,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。

B.2 各种标准物质

表 B.1 标准物质信息

名称或化学式	用途	PDF 卡号	晶系	晶胞参数(Å) a, b, c
基本标准物质				
硅粉	2θ 角校准($>29^\circ$)	27-1402	立方	$a=b=c=5.430\ 8$
云母	2θ 角校准($<29^\circ$)	16-344	单斜	$a=5.307, \alpha=90.0^\circ$ $b=9.192, \beta=100.07^\circ$ $c=10.142, \gamma=90.0^\circ$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末	强度标准	29-63	三方	$a=b=4.758\ 8$ $c=12.993\ 1$
块状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)	强度标准	29-63	三方	$a=b=4.758\ 8,$ $c=12.993\ 1$
LaB_6	线性标准	34-427	立方	$a=b=c=4.156\ 9$
二级标准物质				
钨粉	2θ 角校准	4-806	立方	$a=b=c=3.165\ 3$
银粉	2θ 角校准	4-783	立方	$a=b=c=4.086\ 2$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 蓝宝石	2θ 角校准	10-173	三方	$a=b=4.758\ 8,$ $c=12.993\ 1$
MgAl_2O_4 尖晶石	2θ 角校准	21-1152	立方	$a=b=c=8.083\ 1$
SiO_2 石英	2θ 角校准	33-1161	六方	$a=b=4.913\ 3,$ $c=5.405\ 3$
C 金刚石	2θ 角校准	6-675	立方	$a=b=c=3.566\ 7$
Al 铝	2θ 角校准	4-787	立方	$a=b=c=4.049\ 4$

表 B.1 (续)

名称或化学式	用途	PDF 卡号	晶系	晶胞参数(Å) <i>a</i> 、 <i>b</i> 、 <i>c</i>
CaCO ₃ 方解石	2θ 角校准	5-586	六方	<i>a</i> = <i>b</i> = 4.989, <i>c</i> = 17.062
Zn ₅ (NO ₃) ₂ (OH) ₈ · 2H ₂ O	2θ 角校准	24-1460	单斜	<i>a</i> = 19.480, α = 90.0° <i>b</i> = 6.238, β = 93.28° <i>c</i> = 5.517, γ = 90.0°
CeO ₂ 萤石结构	强度标准	34-394	立方	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> = 5.411 3
Cr ₂ O ₃ 刚玉结构	强度标准	38-1479	三方	<i>a</i> = <i>b</i> = 4.958 8, <i>c</i> = 13.594 2
TiO ₂ 金红石	强度标准	21-1276	四方	<i>a</i> = <i>b</i> = 4.593 7, <i>c</i> = 2.958 7
ZnO 纤维锌矿	强度标准	36-1451	六方	<i>a</i> = <i>b</i> = 3.249 8, <i>c</i> = 5.206 6

B.3 标准衍射数据

B.3.1 硅 SRM640c(推荐作为 2θ > 29°衍射线峰位置校准用标准物质)

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

表 B.2 硅 SRM640c 标准物质

<i>hkl</i>	2θ peak(°)	I(rel)	<i>hkl</i>	2θ peak(°)	I(rel)
111	28.443	100.0	511, 333	94.955	6.0
220	47.304	55.0	440	106.712	3.0
311	56.124	30.0	531	114.096	7.0
400	69.132	6.0	620	127.550	8.0
331	76.378	11.0	533	136.900	3.0
422	88.033	12.0	444	158.644	*
注: * 没有测定。					

B.3.2 云母 SRM675(推荐作为 2θ < 29°时衍射线峰位置校准用标准物质)

表 B.3 云母 SRM675 标准物质

<i>hkl</i>	2θ peak(°)	I ^{rel} (不变狭缝)
001	8.853	81.0
002	17.759	4.8

表 B.3 (续)

hkl	2θ peak($^{\circ}$)	I^{rel} (不变狭缝)
003	26.774	100.0
004	35.962	6.8
005	45.397	28.0
hkl	2θ peak($^{\circ}$)	I^{rel} (不变狭缝)
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。

B.3.3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SRM1976(推荐作为衍射峰相对强度校准用标准物质)表 B.4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SRM1976 标准物质

hkl	Peak List $2\theta(^{\circ})$	Relative Intensity (I/I_0)	晶胞参数
012	25.592	51.4	$a=4.758\ 3(2)\text{Å}$ $b=4.758\ 3(2)\text{Å}$ $c=12.990\ 3(6)\text{Å}$ $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1})=1.540\ 629\text{ Å}$
104	35.173	91.8	
110	37.797	39.0	
113	43.374	100.0	
202	46.183	1.1	
024	52.578	45.8	
116	57.518	88.6	
211	59.767	2.0	
122	61.158	4.5	
018	61.333	7.0	
214	66.533	32.4	
300	68.224	50.7	
125	70.460	0.7	
208	74.341	0.9	
1010	79.893	14.0	
119	77.257	7.8	
220	80.708	5.2	

表 B.4 (续)

<i>hkl</i>	Peak List $2\theta(^{\circ})$	Relative Intensity (I/I_0)	晶胞参数
306	83.231	0.6	$a=4.758\ 3(2)\text{\AA}$ $b=4.758\ 3(2)\text{\AA}$ $c=12.990\ 3(6)\text{\AA}$ $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1})=1.540\ 629\ \text{\AA}$
223	84.367	4.1	
312	86.406	3.7	
0210	89.012	6.1	
0012	90.737	1.5	
134	91.200	7.3	
226	95.283	10.2	
042	98.420	1.3	
2110	101.092	10.4	
404	103.358	1.3	
321	109.544	0.3	
1211	109.893	0.3	
318	110.992	2.2	
229	114.118	1.4	
324	116.114	10.0	
0114	116.632	3.6	
410	117.866	5.8	
235	120.307	0.2	
413	122.039	2.3	
048	124.612	1.4	
1310	127.702	11.8	
3012	129.898	4.4	
2014	131.128	4.8	
147	136.099	19.1	
* 固定狭缝			

附 录 C
(资料性附录)
衍射峰位置(2θ)的校准

仪器与 2θ 测量值的校准方法可有外标法和内标法两种方法。

外标法可用来校准衍射仪本身及光源的各种系统误差,但对试样的移动及由 X 射线透入试样的深度等试样本身造成的误差,它无法校准,若要校准这两项误差,则需使用内标法。外标法的好处是其校准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。

C.1 外标法

C.1.1 标准物质

可选取云母(SRM675)和硅粉(SRM640C)的混合物作为校准用标样,角度覆盖范围可从 $9^\circ \sim 159^\circ$ (2θ)。美国国家标准和技术局(NIST)选用云母、硅粉及钨粉三者的混合物为标样。标样衍射峰所覆盖的 2θ 范围应大于待测样衍射峰的 2θ 范围。外推校准曲线进行校准是不可靠的。

C.1.2 实验

C.1.2.1 制作试样板

按第 7 章的规定进行混样和装填试样板。

C.1.2.2 校准仪器

按 8.1 的规定校准仪器。

C.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低角侧的扫描起始角,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:5 s;

狭缝系统:DS= 1.0° 、SS= 1.0° 、RS=0.15 mm;

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 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,湿度 $\leq 75\%$ 。

C.1.3 外标校准曲线的制作

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 $(2\theta_o)_i$,下标 i 表示第 i 个衍射峰, o 表示实验测量值。

求出实验值与标准值之差 $\Delta(2\theta_o)_i$;

$$\Delta(2\theta_o)_i = (2\theta_o)_i - (2\theta_s)_i \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

s ——标准值。

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

$$\Delta(2\theta_c) = \sum [A_n (2\theta - 2\theta_o)^n] \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

n ——为方程的次数;

c ——为拟合值;

A_n ——为系数;

$2\theta_o$ —— 2θ 值之中点。

拟合即使下式最小:

$$S_\theta = \sum_{i=1}^n [\Delta(2\theta_o)_i - \Delta(2\theta_c)_i]^2 \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

n ——衍射线数;

$\Delta(2\theta_c) \sim 2\theta$ ——校准曲线。

拟合式也可用下式或其他合适的方程:

$$\Delta(2\theta_c) = a_0 + a_1(2\theta) + a_2(2\theta)^2 + a_3(2\theta)^3 \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

a_0, a_1, a_2, a_3 ——拟合系数。

C.1.4 待测物 2θ 测量值的校准

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 $(2\theta_o)_i$,下标 i 表示第 i 个衍射峰, o 表示实验测量值。

根据各 $(2\theta_o)_i$,从 $\Delta(2\theta_c) \sim 2\theta$ 校准曲线上找到相应的校准值 $\Delta(2\theta_c)_i$,则各 $(2\theta_o)_i$ 按下式做校准,校准后得 $(2\theta_c)_i$

$$(2\theta_c)_i = (2\theta_o)_i + \Delta(2\theta_c)_i \dots\dots\dots (C.5)$$

C.2 内标法

C.2.1 标准物质的选取

除按 C.1.1 的规定外,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,见附录 B。

C.2.2 实验

同 C.1.2 的规定。

C.2.3 内标校准曲线的制作

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 $(2\theta_o)_i$,从其中取出那些属于标样的衍射峰,它们的衍射角为 $(2\theta_o)_i^s$,其他的为待测物的衍射角 $(2\theta_o)_i^u$ 。

求出标样的实验值与标准值之差:

$$\Delta(2\theta_o)_i^s = (2\theta_o)_i^s - (2\theta_s)_i \dots\dots\dots (C.6)$$

作 $\Delta(2\theta_o)_i^s \sim (2\theta_o)_i^s$ 图。用公式(C.1)和(C.4)或其他合适的方程对各 $\Delta(2\theta_o)_i^s$ 作最小二乘拟合,所得 $\Delta(2\theta_c)^s \sim (2\theta)$ 曲线即为校准曲线。

C.2.4 待测物 2θ 测量值的校准

根据各 $(2\theta_o)_i^u$, 从校准曲线上找到相应的校准值 $\Delta(2\theta_o)_i^u$, 则各 $(2\theta_o)_i^u$ 按公式 C.7 做校准, 校准后值为 $(2\theta_c)_i^u$:

$$(2\theta_c)_i^u = (2\theta_o)_i^u + \Delta(2\theta_o)_i^u \quad \dots\dots\dots (C.7)$$



附 录 D
(资料性附录)
结晶度分析方法

晶态物质的衍射线是很锐的衍射峰,非晶物质的衍射线一般为弥散衍射峰,而试样中晶态结构和非晶态结构共存时,试样所含的晶态结构的比例(结晶相含量)称为结晶度。

D.1 测定方法

D.1.1 方法一

相干性散射强度无论非晶态或晶态的数量比如何,总是一个常数,因此从 100% 的非晶态标样或 100% 的晶态标样着手,在样品取向不严重的情况下,由公式 D.1 或公式 D.2 求得结晶度。

$$X = (1 - \sum_{i=1}^n I_a / \sum_{i=1}^n I_{a100}) \times 100\% (n \geq 5) \quad \text{.....(D.1)}$$

式中:

X ——试样的结晶度;

I_a ——试样的非晶态部分的散射强度;

I_{a100} ——100%非晶态试样的散射强度。

或

$$X = (\sum_{i=1}^n I_c / \sum_{i=1}^n I_{c100}) \times 100\% (n \geq 5) \quad \text{.....(D.2)}$$

式中:

X ——试样的结晶度;

I_c ——试样晶态部分的散射强度;

I_{c100} ——100%晶态试样的散射强度。

D.1.2 方法二

对于已知晶相与非晶相,求非晶相含量的,根据公式 D.3、公式 D.4 和公式 D.5 计算。

$$X_a / X_c = k - I_a / I_c \quad \text{.....(D.3)}$$

式中:

X_a ——试样中所含非晶相的质量分数;

X_c ——试样中所含结晶相的质量分数;

I_a ——非晶相的衍射强度;

I_c ——结晶相的衍射强度;

K ——与吸收系数和实验条件有关常数。

因为 $X_a + X_c = 1$ 故

$$X_c = I / (I + k - I_a / I_c) = I_c / (I_c + k - I_a) \quad \text{.....(D.4)}$$

则结晶度:

$$X = X_c \times 100\% \quad \text{.....(D.5)}$$

式中 k 值可按下面方法确定:

(1) 先从试样图谱中求出 I_c 和 I_a ,然后在试样中掺入已知量的与其对应的纯非晶试样,再用相同的实验条件获得衍射图,并求出 I'_c 和 I'_a ,将 I_c 、 I_a 和 I'_c 、 I'_a 分别代入公式(D.4)中,求出常数 k 值,同时得到结

晶度 X_c 。

(2) 先将样品在 T_1 ($T_1 > T_c$, T_c 指临界温度(物态转变温度,或保持某态时的最高温度)) 温度下退火一段时间,测出 I_{c1} 和 I_{a1} ,然后将样品在 T_2 ($T_2 > T_1$) 温度下再退火一段时间,测出 I_{c2} 和 I_{a2} 。在第二次退火后,结晶度的增量为 $\Delta X_c = X_{c2} - X_{c1}$,非晶体的减少量为 $\Delta X_a = X_{a1} - X_{a2}$,故 $k = (I_{c2} - I_{c1}) / (I_{a1} - I_{a2})$ 。

D.1.3 方法三

求多个相中某一相的含量:

样品中加入已知含量的参考物 S(如 Si)作为第 $(n+1)$ 个相,根据物相定量公式,可得:

$$I_i / I_s = k_i X_i / X_s \quad \dots\dots\dots (D.6)$$

式中:

X_i ——掺入 S 后样品中物相 i 的质量百分数;

I_s ——掺入 S 后样品中物相 S 的衍射强度;

I_i ——某相 i 的某一衍射线的衍射强度;

X_s ——S 相的质量百分数;

k_i ——参比强度,可通过查 PDF 卡片里的 I/I_{cor} 得到。

则原样品中 i 相的质量分数为:

$$W_i = X_i / (I - X_s) \quad \dots\dots\dots (D.7)$$

D.2 应用示例

D.2.1 已知 A、B 两相混合物,求 A 相的含量

采用 5 点作图法,画出一条工作曲线,如:分别称取不同质量百分数(0%、25%、50%、75%、100%)的 A 相样品,相对应分别称取质量百分数(100%、75%、50%、25%、0%)的 B 相样品,将以上样品分别混合均匀,压入样品板中,上机测试,分别确定 A 相和 B 相的特征峰,然后将此特征峰的衍射强度与此时 A、B 相所对应的质量百分数作图,绘制出工作曲线。再将所测样品装入样品板测试,分别找出谱图中 A、B 相的特征峰此时的衍射强度,对比工作曲线求得结果。

D.2.2 有 n 个相,求其中非晶相的含量(内标法)

在一定条件下,试样中某结晶相的 X 射线衍射强度与该晶相的含量成正比,因此有:

$$X_i / X_R = I_i \cdot W_i / I_R \cdot W_R \quad (I \cdot W = \text{积分强度}) \quad \dots\dots\dots (D.8)$$

式中:

X_i ——试样的结晶度;

X_R ——标样(Si)的结晶度(设为 100%);

I_i ——试样 i 的峰高和;

I_R ——标样 Si 的峰高和;

W_i ——试样 i 的某峰的半高宽;

W_R ——标样 Si 的某峰的半高宽;

则试样 i 中非晶相的含量为:

$$A_i = 1 - X_i \quad \dots\dots\dots (D.9)$$

参 考 文 献

- [1] Rietveld, H.M., *J. Appl. Cryst.*, 2(1969), 65.
- [2] R.J. Hill, C.J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, 20 (1987), 467.
- [3] D.L. Bish, S.A. Howard, *J. Appl. Cryst.*, 21 (1988), 86.
- [4] R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. *Powder diffraction: theory and practice*, Cambridge, UK, 2008, 298.
- [5] E.J. Mittemeijer, U. Welzel. *Modern Diffraction Methods*, Wiley-VCH, 2012, 283.
- [6] 江超华. 多晶 X 射线衍射技术与应用 北京化学工业出版社. 2014, 209.
- [7] 周公度、郭可信、李根培、王颖霞. 晶体和准晶体的衍射 (第二版) 北京大学出版社. 2013, 255.
- [8] 莫志深、张宏放、张吉东. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射 (第二版) 科学出版社. 2010.
- [9] Y.V. Kolen'ko, W. Zhang, R.N. d'Alnoncort, *Chem. Cat. Chem.* (3) 2011, 1598.
- [10] D.K. Smith. *Powder Diffraction*, 2 (2), (1987), 73.
- [11] G.S. Pawlay, *J. Appl. Cryst.*, 14 (1981), 357.
- [12] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 19 (1986), 440.
- [13] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988), 477.
- [14] H. Toraya, T. Ochiai, *Powder Diffr.*, 9 (1994), 272.
- [15] H. Toraya, *Adv. X-Ray Anal.*, (1994), 37.
- [16] A.J.C. Wilson, *X-Ray Optics*, London, Methuen, 1962.
- [17] W.A. Rachinger, *J. Sci. Instrum.*, 25 (1948), 254.
- [18] J. Ladell, A. Zagofaky and S. Pearlman, *J. Appl. Cryst.*, 8 (1975), 499.
- [19] G. Platbrood, *J. Appl. Cryst.*, 16 (1983), 24.
- [20] F.W. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 160A (1938), 499.
- [21] H.P. Klug and L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, 1974, Chap. 9.
- [22] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1969.
- [23] A.R. Stokes. *Proc. Phys. Soc. (London)* A61 (1948), 382.
- [24] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射—实验技术与数据分析 化学工业出版社. 2004, 399.
- [25] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 (上、下册) 科学出版社. 2011.
- [26] 李树堂. X 射线衍射实验方法 冶金工业出版社 1993, 99.
- [27] Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer and H.C.F. Rozendaal, *J. Appl. Cryst.*, 16 (1983), 309.
- [28] H. Toraya, *Powder Diffraction*, 4(3), (1989), 130.