

3.5 X射线粉末衍射物相定性分析



X射线物相定性分析

- 定性物相分析的目的是判定物质中的物相组成；
- X射线衍射线的位置取决于晶胞形状、大小，也取决于各晶面间距；
- 衍射线的相对强度则取决于晶胞内原子的种类、数目及排列方式；
- 当物质中包含有两种或两种以上的晶体物质时，它们的衍射花样也不会相互干涉；
- 根据这些表征各自晶体的衍射花样，我们就能来确定物质中的晶体。

X射线物相定性分析

- 物相定性分析国际标准
- **PDF(The Power Diffraction File)**卡片
(由粉末衍射标准联合委员会编制, **PDF**卡片的内容及形式见**p117**)

2. PDF卡片

10

PDF卡片形式

| d | 1a | 1b | 1c | 1d | 7 | | | | | | 8 | |
|------------------|----------------|----------------|--------------|----|-----|------------------|-----|-----|------------------|-----|---|--|
| I/I ₁ | 2a | 2b | 2c | 2d | d Å | I/I ₁ | hkl | d Å | I/I ₁ | hkl | | |
| Rad. | λ | | Filter | | | | | | | | | |
| Dia. | Cut off | | Coll. | | | | | | | | | |
| I/I ₁ | | | d corr.abs.? | | | | | | | | | |
| Ref. | 3 | | | | | | | | | | | |
| Sys. | | | S.G. | | | 9 | | | 9 | | | |
| a ₀ | b ₀ | c ₀ | A | C | | | | | | | | |
| A | β | γ | Z | | | | | | | | | |
| Ref. | 4 | | | | | | | | | | | |
| ε _α | n ω β | | e γ Sign | | | | | | | | | |
| 2V | D | mp | Color | | | | | | | | | |
| Ref. | 5 | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | |

3. PDF卡片索引及检索方法

PDF卡片的索引:

Alphabetical Index

Hanawalt Index

Fink Index

4. 物相定性分析过程

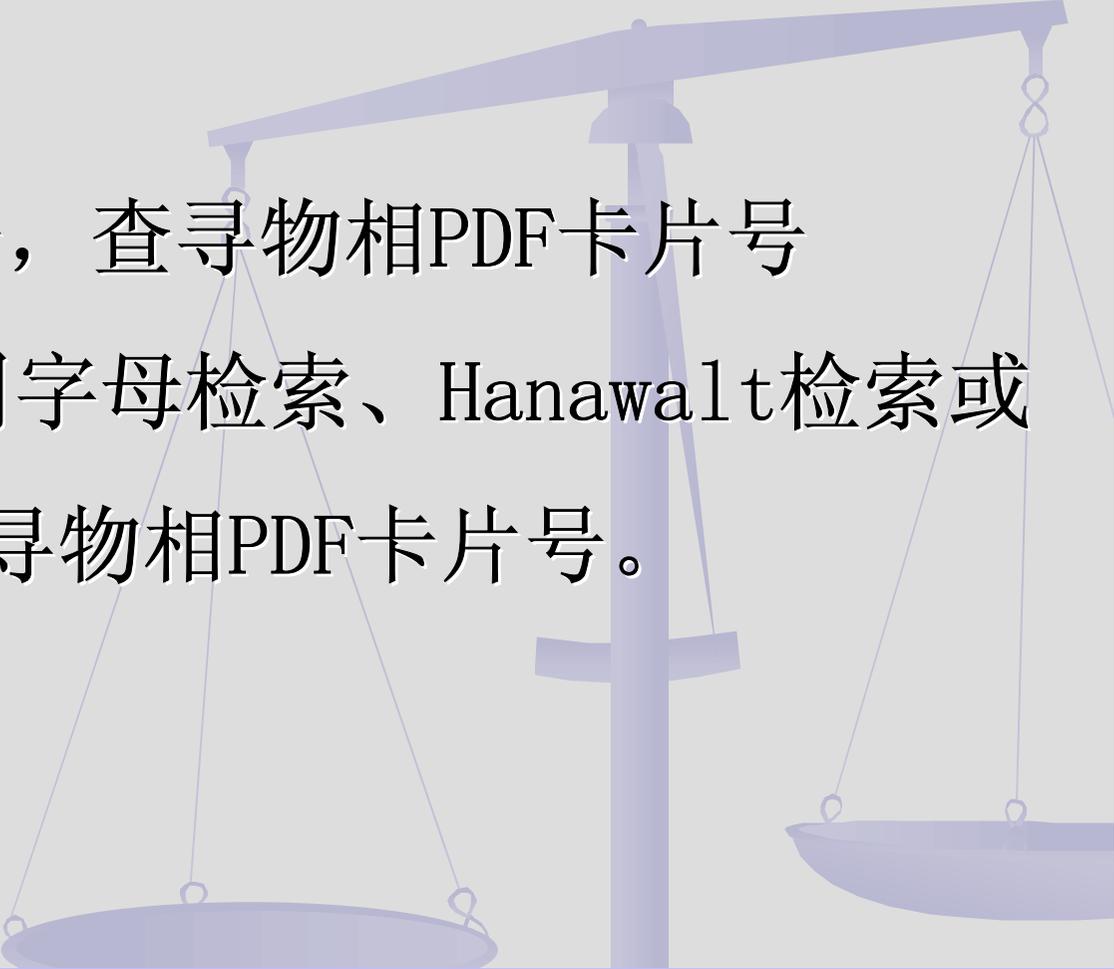
常规物相定性分析的步骤如下：

(1) 实验

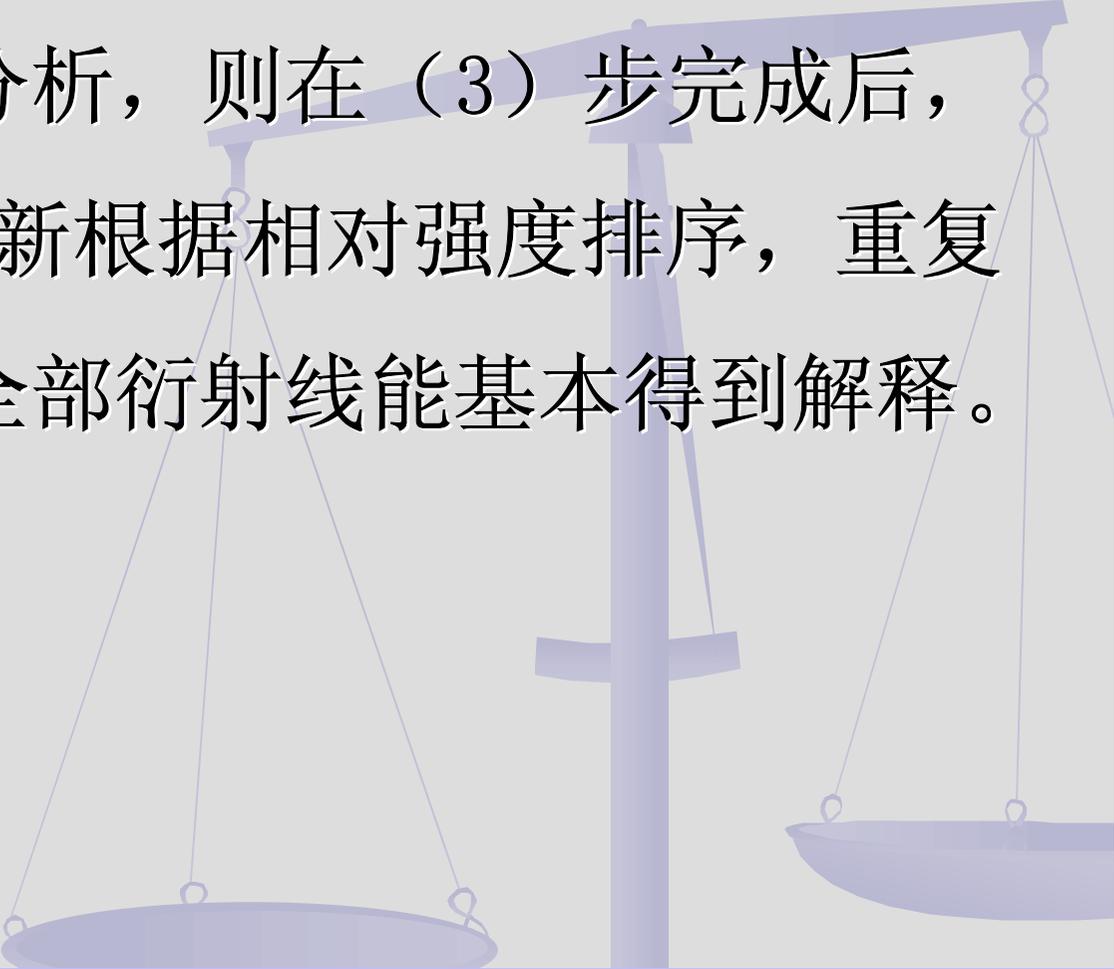
用粉末照相法或粉末衍射仪法获取被测试物相的衍射花样或图谱。

常规物相定性分析的步骤如下：

(2) 通过对所获衍射图谱或花样的分析和计算，获得各衍射线条的 2θ ， d 及相对强度大小 I/I_1 。在这几个数据中，要求对 2θ 和 d 值进行高精度的测量计算，而 I/I_1 相对精度要求不高。目前，一般的衍射仪均由计算机直接给出所测物相衍射线条的 d 值。

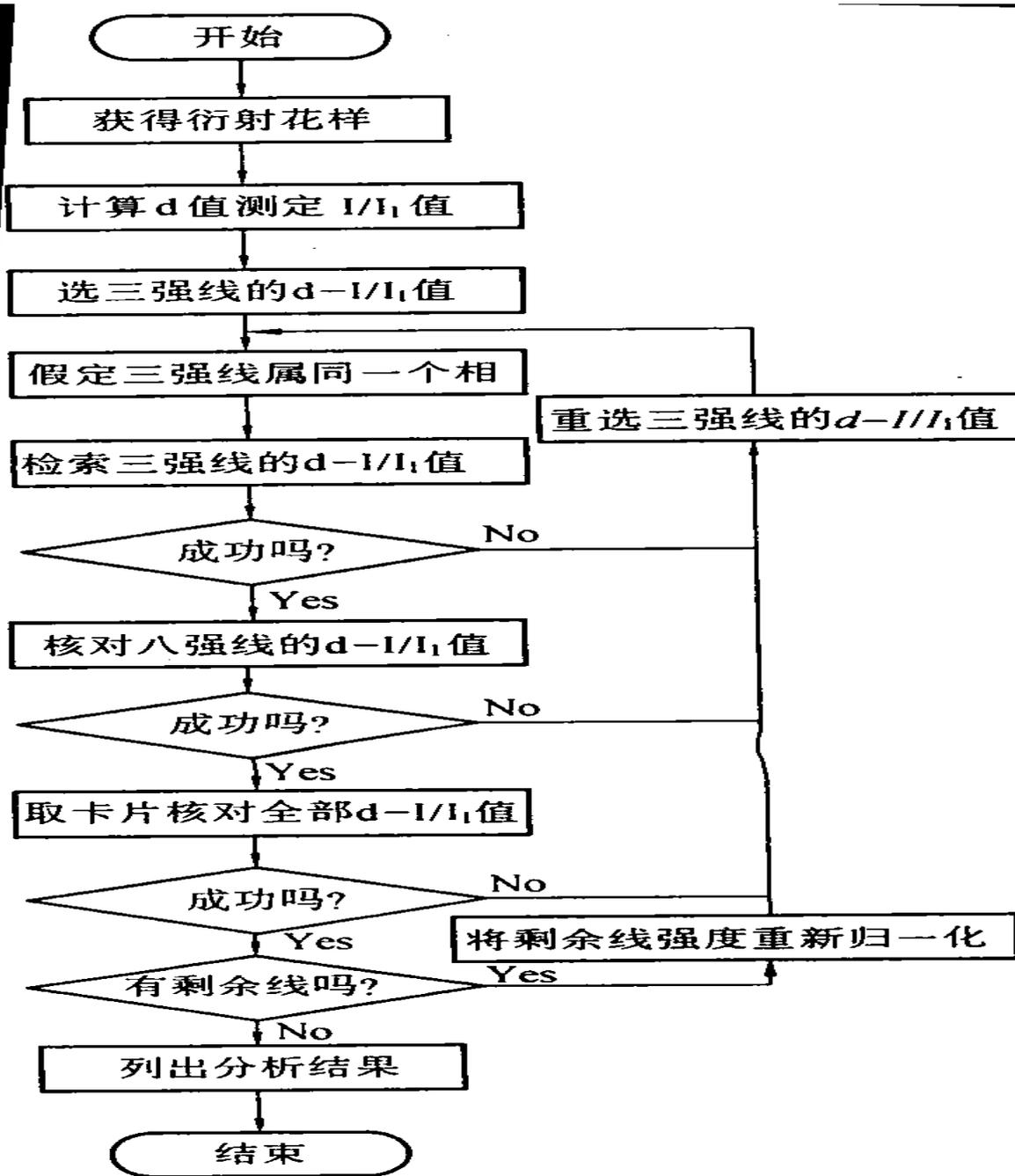


(3) 使用检索手册，查寻物相PDF卡片号
根据需要使用字母检索、Hanawalt检索或
Fink检索手册，查寻物相PDF卡片号。



(4) 若是多物相分析，则在(3)步完成后，对剩余的衍射线重新根据相对强度排序，重复(3)步骤，直至全部衍射线能基本得到解释。

常规衍射仪所采取的检索程序框图



5 物相定性分析所应注意问题

(1) 一般在对试样分析前，应尽可能详细地了解样品的来源、化学成分、工艺状况，仔细观察其外形、颜色等性质，为其物相分析的检索工作提供线索。

(2) 尽可能地根据试样的各种性能，在许可的条件下将其分离成单一物相后进行衍射分析。

5 物相定性分析所应注意问题

(3) 由于试样为多物相化合物，为尽可能地避免衍射线的重叠，应提高粉末照相或衍射仪的分辨率。

(4) 对于数据 d 值，由于检索主要利用该数据，因此处理时精度要求高，而且在检索时，只允许小数点后第二位才能出现偏差。

(5) 特别要重视低角度区域的衍射实验数据，因为在低角度区域，衍射所对应 d 值较大的晶面，不同晶体差别较大，衍射线相互重叠机会较小。

(6) 在进行多物相混合试样检验时，应耐心细致地进行检索，力求全部数据能合理解释，但有时也会出现少数衍射线不能解释的情况，这可能由于混合物相中，某物相含量太少，只出现一、二级较强线，以致无法鉴定。

(7) 在物相定性分析过程中，尽可能地与其它的分析结合起来，互相配合，互相印证。

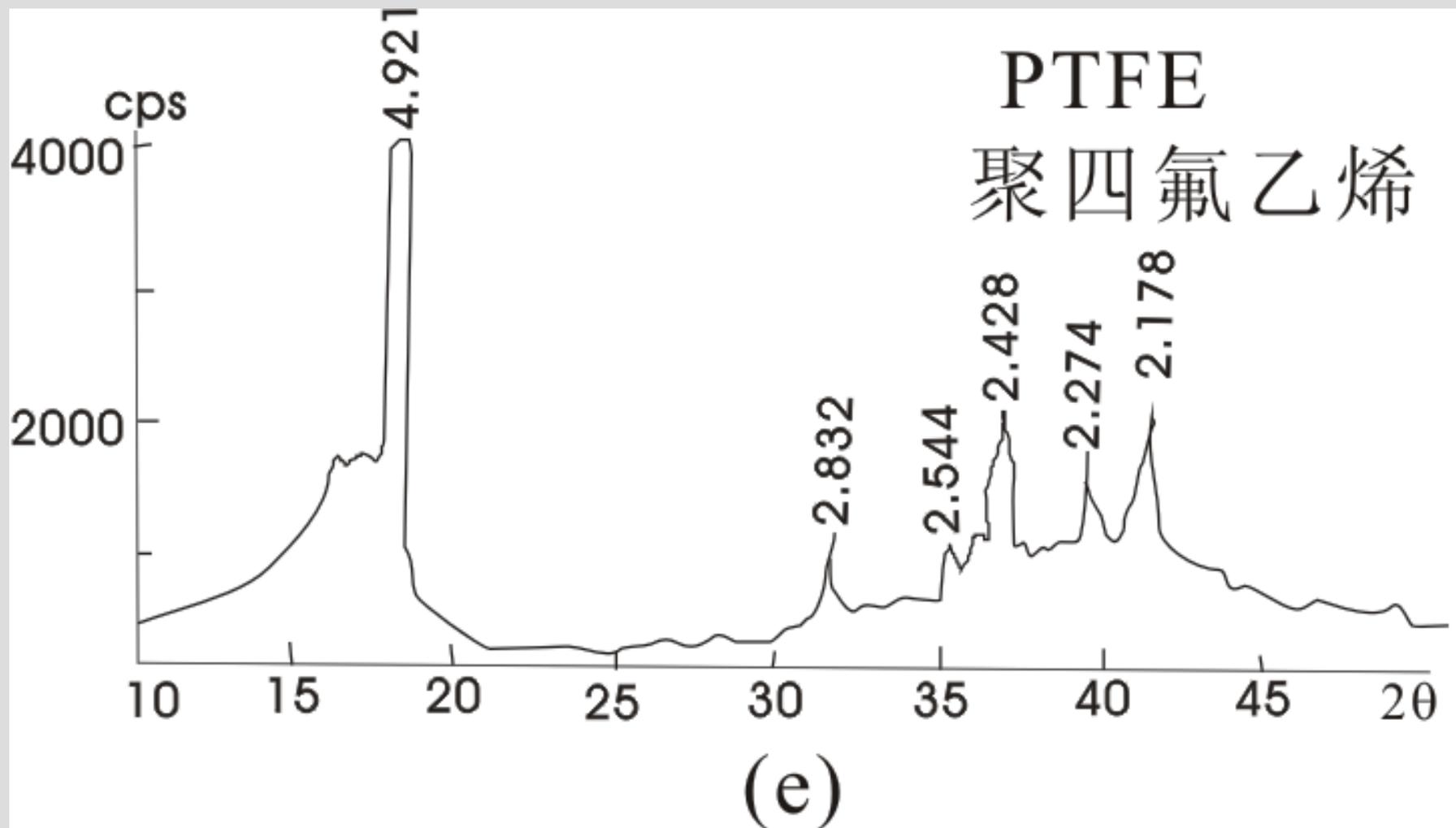
从目前所应用的粉末衍射仪看，绝大部分仪器均是由计算机进行自动物相检索过程，但其结果必须结合专业人员的丰富专业知识，判断物相，给出正确的结论。

一般来说，拿到一个未知的高分子材料，X射线衍射很快可以做出如下判断：

- 1) 晶态还是非晶态，非晶态衍射是漫散的“晕环”，晶态为有确定 d 值的锐衍射峰；
- 2) 如果是晶态也可以初步判断一下是有机类还是无机类，一般有机材料晶胞都比较大，衍射线条多在低衍射角区出现，由于晶体对称性比较低，使衍射线条较少；

3) 高聚物材料一般是晶态和非晶态共存（两相模型）既有非晶漫散射，也有锐衍射峰，强衍射峰总邻近非晶漫散射极大强度处附近出现；

4) 也可以是某种程度的有序，如纤维素，具有一定锐度的漫散射；也可以是完全的非晶态，如PS，散射强度分布相当漫散。



塑料中添加剂的物相分析

- (1) 当添加剂为无机材料时，衍射峰都比较尖锐，容易区别；
- (2) 添加剂含量较少时，要结合其他方法来分析；
- (3) 可把有机部分烧掉，分析烧过的“灰”，得到灰的物相作为添加剂物相参考；
- (4) 研究添加剂与聚合物在结构上因相互影响而产生的变化，例如可能改变聚合物的结晶度、有序度、甚至引起某些新相的产生。

3.6 X射线物相定量分析

- **X**射线物相定性分析是确定物质中有那些物相
- **X**射线物相定量分析则是测定和计算某物相在物质中的含量

物相衍射线的强度或相对强度与物相在样品中的含量相关。

- 1) 1948年，Alexander提出了著名的内标法理论；
- 2) 1974年，Chung等提出了著名的基体冲洗法（K值法），其后又提出了绝标法；
- 3) Hubbard、刘沃恒等还提出了其它分析方法。
- 4) Rietveld全谱拟合无标样定量分析。

常用物相定量分析基本原理

粉末平板状样品：

$$I = G \cdot C \cdot A(\theta) \cdot V$$

式中：

$$G = \frac{L}{32\pi R} \cdot I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3$$

$$C = N_c^2 n F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M}$$

实验条件固定时，G为常数。A(θ)为吸收因子，V是被X射线照射的样品体积。

样品中第j相的体积为 V_j ，其密度为 ρ_j ，则其重量 $W_j = V_j \cdot \rho_j$ 。又设样品重量为 W ，那么j相的重量分数为：

$$X_j = \frac{W_j}{W} = \frac{\rho_j \cdot V_j}{W}$$

$$V_j = \frac{W}{\rho_j} \cdot X_j$$

平板状样品，衍射线累积强度中的吸收因子与 θ 角无关，此时 μ 为试样的线吸收系数。

$$I_j = G \cdot C_j \frac{\rho}{\mu_l} \cdot \frac{X_j}{\rho_j} = G \cdot C_j \frac{1}{\mu_m} \cdot \frac{X_j}{\rho_j} \quad 3-54$$

上式将粉末衍射线强度与物相的质量百分含量联系在一起。

式3-54即为X射线物相定量分析的基础理论公式。

3.6.1 外标法

外标法是采用对比试样中第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。外标法，原则上只适于含两相物质系统的含量测试。

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

$$I_1 = G \cdot C_1 \cdot \frac{1}{\mu_{m1}X_1 + \mu_{m2}X_2} \cdot \frac{X_1}{\rho_1}$$

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$I_1 = G \cdot C_1 \cdot \frac{1}{X_1(\mu_{m1} - \mu_{m2}) + \mu_{m2}} \cdot \frac{X_1}{\rho_1}$$

以 I_{10} 表示纯1相的某衍射线强度，此时， $X_2=0$ ， $X_1=1$
则：

$$I_{10} = G \cdot C_1 \frac{1}{\rho_1 \mu_{m1}}$$

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

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。

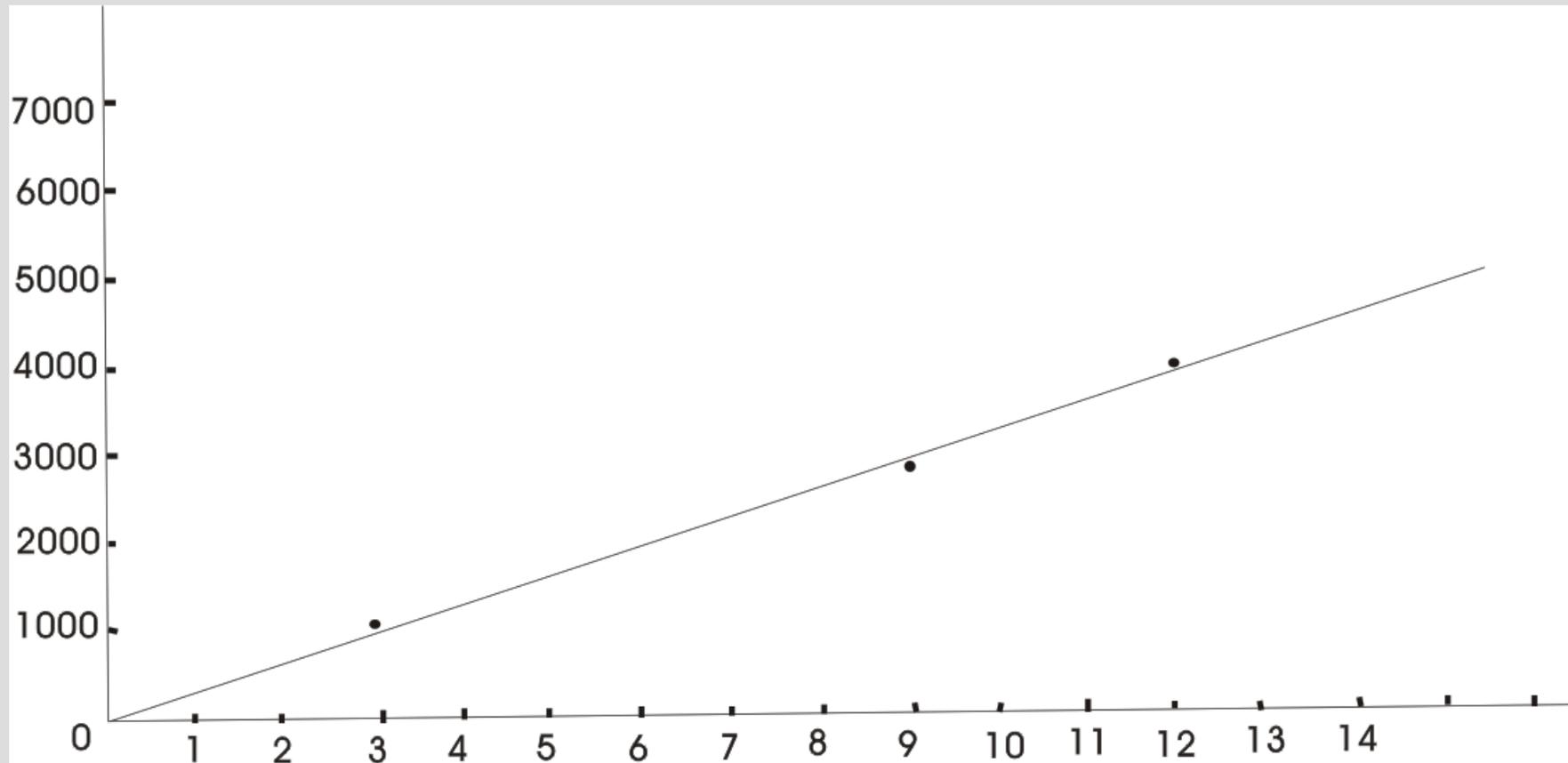


图3-41为测定水泥水化产物钙矾石（AFt）的X射线定量分析用定标曲线。

3.6.2 内标法

设样品有几个物相，质量分别为 $W_1, W_2, W_3, \dots, W_n$ ，样品总质量 $W = \sum_{j=1}^n W_j$ 。试样中加入标准物相S，质量为 W_S 。 X_j 为第 j 相（待测相）的质量百分数，而 X_j' 为加入标样后的质量百分数， X_S 为标样的质量百分数。那么 X_j' 有：

$$X_j' = \frac{W_j}{W + W_S} = \frac{W_j}{W} \left(1 - \frac{W_S}{W + W_S}\right) = X_j (1 - X_S)$$

当试样中所含**物相数大于2**时，且各相的吸收系数不同，常采用在试样中加入某种标准物相来进行分析，此方法通常称为内标法。

由式可得到j物相某衍射线强度：

$$I_j = G \cdot C_j \frac{1}{\mu_m} \cdot \frac{X_j(1 - X_S)}{\rho_j}$$

对于标准物，其某一衍射线强度为：

$$I_S = G \cdot C_S \frac{1}{\mu_m} \frac{X_S}{\rho_S}$$

比较两式可得：

$$I_j/I_s = \frac{C_j \cdot \rho_s \cdot (1 - X_s)}{C_s \cdot \rho_j \cdot X_s} \cdot X_j$$

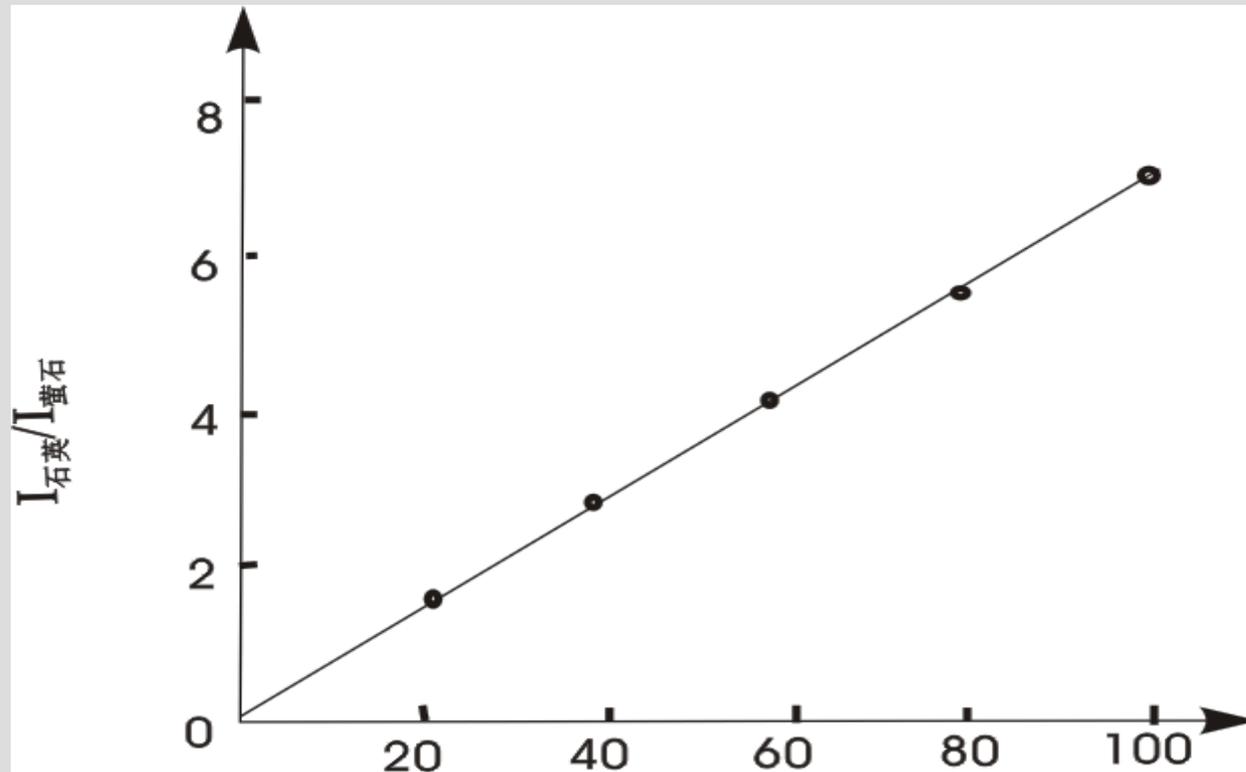
一般情况下，标样的加入量为已知，因 X_s 为常数，故令：

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

那么上式可写作：

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

上式即为内标法基本公式。



如图3-42为石英定量分析的定标曲线，以萤石为内标物相。对于掺入的内标物，通常要求物理、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。

3.6.3 基体冲洗法（K值法）

从式 $I_j / I_s = C \cdot X_j$ 中知，常数 **C** 与标样物相的掺入量有关，这必然会导致因实验过程测定定标曲线时，因样品的混合、计量等引入较多的误差，为消除此不足，**F.H.Chung** 改进了内标测试方法，基本消除了因外掺标样物相所造成的误差，并称此改进方法为基体冲洗法，而习惯上由称之为**K**值法。

在式（3-56）中令：

$$K_s^j = \frac{C_i}{C_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_j}$$

则式（3-56）可变为：

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

(3) 进行定标曲线的测定或 K_j^s 测定

选择的标样物相与纯的待测物相按要求制成混合试样，选定标样物相及待测物相的衍射，测定其强度 I_s 和 I_j ，用 I_j/I_s 和纯相配比 X_j^s 获取定标曲线或 K_j^s 。

(4) 测定试样中标准物相 j 的强度或测定按要求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 。

3.6.5 X射线物相定量分析过程应注意的问题

在定量分析的基础公式中，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。