

近代物理实验报告 5.2: X 射线衍射物相分析

xy 学号 匡亚明学院

2019 年 2 月 29 日

1 引言

物相分析中的衍射方法包括 X 射线衍射、电子衍射和中子衍射三种, 其中 X 射线衍射方法使用最广、最为经常, 它包括德拜照相法、聚焦照相法和衍射仪法等, 本实验重点介绍衍射仪法。

2 实验目的

1. 掌握物相定性分析基本方法。
2. 掌握 XD-3A X 射线衍射仪的使用。

3 实验原理

任何结晶物质, 无论它是单晶体还是多晶体, 都具有特定的晶体结构类型、晶胞大小、晶胞中原子、粒子或分子数目的多少, 以及它们所在的位置, 因此给出特定多晶体 X 射线衍射花样, 更明确地说, 一种多晶物质, 无论是纯相还是存在于多相混合试样中, 它都给出特定的衍射花样、事实上没有两种不同的结晶物质可以给出完全相同的衍射花样。另一方面, 未知混合物的花样是混合物中各相物质衍射花样的总和, 每种相的各衍射线条的 d 值、相对强度不变, 这就是能用 X 射线衍射方法作物相定性分析 (物相鉴定) 的基础。

定性分析的基础方法是将未知物相的衍射花样与已知物质的衍射花样相对照, 这种方法是 Hanawalt 及其合作者首先创建的, 起初它们搜集了 1000 多种化合物的衍射数据作为基本参考。后来, 美国材料试验学会和 X 射线及衍射电子学会在 1942 年出版了第一组衍射数据卡片, 以后逐年增编, 到 1963 年一共出版了 13 组, 后来每年出版一组, 并分为有机和无机两部分, 称为 ASTM 卡片, 1969 年建立了粉末衍射标准联合委员会 (简称 JCPDS), 这个国际性组织, 在有关国家相应组织的合作下, 编辑出版粉末衍射卡组, 简称 PDF 卡组, 为了查寻与未知物质花样对比的卡片, 还编制了各种索引。

4 实验仪器

德国布鲁克公司 D8 X 射线衍射仪

- X 射线光源: 3kW 封闭靶 (陶瓷 X 光管)。
- 测角仪: 扫描方式 θ/θ 联动测角仪, 测角仪的样品台水平放置并保持不动, 角度重现性达到 0.0001° 。

- 驱动方式：步进马达驱动; 最高定位速度：1500°/min
- 狭缝系统：包括索勒狭缝、发散狭缝、防散射狭缝、接受狭缝等。
- LynxEye 探测器：（1）强度增益比常规的闪烁计数器高 150 倍，同时具有优秀的分辨率及信噪比。（2）超快的测量速度。（3）良好的低角度测量性能。（4）良好的分辨率。
- 循环水冷系统：要求连续工作；控温精度 $\leq \pm 2^{\circ}\text{C}$ ；供水流量，满足发生器要求，进水度可调；过热保护。

5 实验内容

1. 样品的制备和安装。

- (a) 将被测试样放在玛瑙研钵中研磨至 200~300 目（本次实验略去这一步）。
- (b) 把平板玻璃与试样板擦净，试样板放在玻璃上，把有线条一面朝下，用刮刀将粉末填入样品板孔中，略高于样品板，用刮刀将试样压平，勿反复压，也不要拖刮刀。试样压好后，紧贴平板玻璃一面作为 X 光照射面，并检查一下是否平整，然后将样品板插入样品台架，其中心线对准样品台的中心线。

2. 按 D8 X 射线衍射仪操作规程开机。

- (a) 开总电源。
- (b) 开电脑。
- (c) 开循环水。
- (d) 开仪器电源（按绿色按钮，由 4 灯全亮变成 ON 和 ALARM 灯亮）。
- (e) 开 X-ray 高压（右侧扳手顺时针向上扳 45 度保持 3~5 秒，直到 Ready 灯亮）。
- (f) 开 BIAS（在前盖盘内）。

3. 开软件 XRD Commander。在 XRD Commander 里升电压和电流，每隔 30 秒加 5kV 直到 40kV；然后加电流，每隔 30 秒加 5mA 直到 40mA。如果停机 2 天以上最好做光管老化。

4. 在 XRD Commander 中初始化（点击两个轴上面的选项 Requested，选定两个轴，使 Tube 为 20，Detector 为 20，点击菜单里的初始化图标进行初始化）。做物相分析在 Scantype 中选 Locked Coupled，并且在 Detail 中将探测器改为 1D。在 XRD Commander 中选择各参数（起始角、终止角、步长等）开始测量。即可获得一张衍射图谱，将其保存为 *.raw 文件。

对于未知的样品：首先，扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ，步长大些，快速扫描。然后，参照第前面的谱线，把扫描起始角放在第一个峰前一点，把终止角放在最后一个峰后一点。对于一般定性分析用连续扫描。对于定量分析（例如无标样定量相分析等）对强度要求高，就用步进扫描。

5. 按 XD-3A X 射线衍射仪操作规程关机。

- (a) 在软件里降高压。在软件 XRD Commander 里将高压调到 20kV~5mA，点击“Set”。
- (b) 关软件 XRD Commander。
- (c) 关 X-ray 高压（右侧扳手逆时针向上扳 45 度），再等 5 分钟。
- (d) 关仪器电源（按红色按钮）。

(e) 关循环水（关仪器电源后迅速关水）。

(f) 关 BIAS（在前盖盘内）。

(g) 关电脑。

(h) 关总电源。

6. 物相分析。

(a) 根据衍射图谱选出三条最强线 d_1 , d_2 , d_3 (按强度减弱排列)。

(b) 根据最强线的面间距 d_1 , 在 Hanawalt 数字索引中找到所属的组, 再根据 d_2 和 d_3 找到其中的一行。

(c) 比较此行中的三条线, 看其相对强度是否与待测试样的三强线基本一致。如 d 和 $\frac{I}{I_1}$ 都基本一致, 则可初步判断未知试样中含有所载的这种物质。

(d) 根据索引中查找的卡片号, 从卡片盒中找到所需卡片。

(e) 将卡片上全部 d 和 $\frac{I}{I_1}$ 与未知试样的 d 和 $\frac{I}{I_1}$ 对比, 如果完全吻合, 则卡片上记载的物质, 就是要分析的试样。

实验中得出的 d 和 $\frac{I}{I_1}$, 与卡片上记载的数据可能有出入, 这是由于实验条不同和测量准确度不同所造成。在 d 和 $\frac{I}{I_1}$ 这两组数据中, 应以 d 的吻合为主。

6 实验数据

7 误差分析

8 思考题

定性物相分析的基本方法是什么?

XD-3A X 射线衍射仪由哪几部分组成?

实验中怎样选择时间常数?

简述物相分析的步骤。

叙述物相定性分析的局限性? 如何避免相分析的误判或漏判现象?

为什么衍射仪法记录的始终是平行于试样表面的晶面的衍射? 不平行表面的晶面是否也有衍射产生?

参考文献

[1] 黄润生. 近代物理实验. 南京大学出版社, 2 edition, 2008.