

# 目 录

第一章 X射线的性质及其产生.....	(1)
第一节 X射线的基本性质.....	(1)
一、可见光与X射线.....	(1)
二、衍射图.....	(3)
三、X射线探查的空间结构层次.....	(4)
第二节 X射线的产生.....	(5)
一、X射线管.....	(5)
二、旋转阳极X射线发生器.....	(7)
三、特征和连续X射线.....	(7)
四、X射线的吸收.....	(10)
五、 $\beta$ 滤波片和平衡滤波片.....	(11)
第三节 相干散射.....	(14)
一、X射线与物质的相互作用.....	(14)
二、非相干散射.....	(15)
三、单电子的相干散射.....	(15)
四、原子散射因子.....	(17)
五、可见光的干涉和X射线衍射.....	(18)
第四节 X射线与物质的能量结构.....	(20)
一、X荧光和光电子.....	(20)
二、X荧光的元素特征.....	(21)
三、光电子动能与元素及其价态特征.....	(21)
第二章 物相的定性鉴别.....	(23)

超星阅读器  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

第一节 纤维图和粉末图	(23)
一、X射线照相法	(23)
二、平板相机	(23)
三、各类纤维图的花样特征	(26)
四、圆筒相机和衍射层线	(27)
五、粉末相机及其装片方法	(29)
六、底片特征和测微光密度计	(30)
第二节 纤维品种的鉴别	(32)
一、各种成品纤维的纤维图	(32)
二、混纺纱的纤维图	(43)
第三节 工艺和测量条件对纤维图的影响	(44)
一、涤纶纺丝过程中的纤维图和结构状态变化	(44)
二、DMF溶剂处理的PET纤维图	(46)
三、棉纤维的丝光处理	(47)
四、尼龙6的晶型变化	(48)
五、共聚纤维的多晶相共存	(49)
六、弹性纤维的拉伸行为	(50)
七、纤维图的衍射特征与结构信息	(51)
第四节 粉末法的物相鉴别	(54)
一、粉末照片的d值	(54)
二、相对强度	(55)
三、粉末衍射卡片组	(55)
四、卡片索引	(57)
五、纤维中结晶粉末物质的分析	(59)
第三章 物相的定量分析	(61)
第一节 X射线衍射仪	(61)
一、多晶衍射仪的基本原理和构造	(61)

二、衍射几何安排和吸收校正 .....	(65)
三、测量条件的选择 .....	(68)
四、制样技术和洛仑兹因子 .....	(71)
五、衍射仪实验方案的确定 .....	(73)
<b>第二节 定量分析的基本原理和方法 .....</b>	<b>(74)</b>
一、粉末衍射定量分析的基本原理 .....	(74)
二、被分析的第j相与其余组分的合成质量 吸收系数相同, 且有纯样可得 .....	(75)
三、两相混合物中各相质量吸收系数不同, 且有纯样可得 .....	(76)
四、N个物相中各相质量吸收系数不同时, 加入标准物质进行分析 .....	(76)
五、K值法 .....	(77)
<b>第三节 混合物组分快速分析 .....</b>	<b>(78)</b>
一、钛白粉的晶型分析 .....	(78)
二、涤纶和棉花混纺织物的快速组成分析 .....	(79)
三、涤纶和腈纶混纺织物的混和比分析 .....	(81)
四、棉和黄麻混纺织物的成分分析 .....	(82)
<b>第四节 多晶相纤维的物相分析 .....</b>	<b>(85)</b>
一、纤维素纤维中的晶相转换和序态变化 .....	(85)
二、共聚和共混纤维中的物相分析 .....	(89)
<b>第四章 纤维的晶区结构 .....</b>	<b>(91)</b>
<b>第一节 晶体的基本知识 .....</b>	<b>(91)</b>
一、晶体结构的周期性 .....	(91)
二、晶系和布拉维点阵 .....	(92)
三、晶面指数 ( $hkl$ ) 和面间距 $d$ .....	(94)
四、晶体的宏观对称性——点群 .....	(94)

五、晶体的微观对称性——空间群.....	(95)
第二节 晶体的X射线衍射.....	(97)
一、一维点阵的衍射.....	(97)
二、晶格的衍射.....	(98)
三、倒易晶格与反射球.....	(99)
四、衍射强度.....	(101)
第三节 晶体结构分析的一般步骤.....	(102)
一、晶体结构分析的一般问题.....	(102)
二、晶胞参数和对称性的确定.....	(104)
三、分子和晶体结构模型的建立.....	(105)
四、傅里叶合成和加细.....	(106)
五、对苯二甲酸乙二酯环状三聚体-齐聚物的 晶体结构.....	(107)
第四节 聚对苯二甲酸乙二酯的晶体结构测定.....	(109)
一、样品、晶胞参数和实验强度校正.....	(109)
二、链构型和原子位置的确定.....	(112)
三、晶体结构和原子间距.....	(112)
第五章 晶胞参数的精密测定.....	(115)
第一节 纤维样品晶胞参数精密测定的原理和 方法.....	(115)
一、一般考虑.....	(115)
二、误差来源.....	(116)
三、 $K_0$ 和 $K_1$ 衍射线的分离.....	(118)
四、衍射线位置的确定.....	(120)
五、标样法.....	(122)
六、最小二乘法.....	(123)
七、平板相机法.....	(125)

八、晶体单色器 .....	(125)
第二节 聚对苯二甲酸乙二醇酯晶胞参数的精密	
测定 .....	(126)
一、样品制备 .....	(126)
二、测定方法 .....	(126)
三、测定结果及其物理意义 .....	(127)
第三节 纤维晶区弹性模量的测量 .....	(128)
一、原理和测定方法 .....	(128)
二、链轴方向的晶区弹性模量 $E_{tc}$ .....	(130)
三、链轴方向应力分布均匀性的实验验证 .....	(136)
四、垂直链轴方向的晶区弹性模量 $E_{tc}$ .....	(136)
第六章 纤维结晶度的测定 .....	(139)
第一节 结晶度测定的基本原理 .....	(139)
一、基本公式 .....	(139)
二、衍射强度的修正 .....	(140)
第二节 测定结晶度的经验方法 .....	(142)
一、纤维素纤维 .....	(142)
二、涤纶 .....	(145)
第三节 测定结晶度的鲁兰德方法 .....	(147)
第四节 测定结晶度的计算分峰方法 .....	(151)
一、方法的大意 .....	(151)
二、关于峰形函数 .....	(152)
三、测定实例 .....	(154)
第五节 结晶度指数及其测定 .....	(158)
一、测定方法及其特点 .....	(158)
二、棉纤维的结晶度指数 .....	(160)
三、涤纶的结晶度指数 .....	(163)

<b>第七章 纤维中晶区与非晶区的取向</b> .....	(165)
<b>第一节 晶区取向与X射线衍射</b> .....	(165)
一、完全取向.....	(165)
二、不完全取向.....	(167)
三、纤维取向的完全描述.....	(169)
四、纤维取向的统计描述.....	(170)
<b>第二节 取向因子的测定 (一)</b> .....	(172)
一、子午衍射的获取.....	(172)
二、涤纶的105衍射.....	(173)
<b>第三节 取向因子的测定 (二)</b> .....	(176)
一、正交晶系.....	(176)
二、非正交晶系 (维尔钦斯基方法).....	(178)
<b>第四节 关于纤维素纤维的取向</b> .....	(182)
一、X射线角度.....	(182)
二、取向因子与平均取向角.....	(182)
三、棉纤维的螺旋角.....	(185)
<b>第五节 非晶区的取向</b> .....	(188)
一、非晶区取向因子的测定.....	(188)
二、涤纶中取向非晶态含量的测定.....	(189)
<b>第六节 极图和取向的类型</b> .....	(192)
一、极图.....	(192)
二、极图与X射线衍射.....	(196)
三、取向的分类.....	(200)
<b>第八章 纤维中的晶粒尺寸和晶格畸变</b> .....	(202)
<b>第一节 谢乐公式</b> .....	(202)
一、谢乐公式的推导.....	(202)
二、关于谢乐公式的进一步说明.....	(205)

第二节 晶格的无序.....	(207)
一、第一类晶格畸变与第二类晶格畸变.....	(207)
二、晶格畸变对X射线衍射的影响.....	(208)
三、晶格微应变对X射线衍射的贡献.....	(211)
第三节 仪器宽化及其校正.....	(211)
一、仪器宽化.....	(211)
二、仪器宽化的校正.....	(212)
三、仪器宽化的精确校正方法.....	(214)
第四节 晶粒尺寸的测定.....	(215)
一、衍射峰无重叠, 不考虑晶格畸变.....	(215)
二、衍射峰重叠, 不考虑晶格畸变.....	(216)
三、晶粒尺寸与晶格畸变的同时测定.....	(218)
第五节 方差-范围函数方法.....	(223)
一、方差及其性质.....	(223)
二、背景的精确校正.....	(224)
三、 $W-\sigma$ 直线及仪器宽化校正.....	(225)
四、结构参数的计算.....	(226)
第九章 小角X射线散射的应用.....	(230)
第一节 SAXS装置.....	(231)
一、带有针孔准直系统的照相装置.....	(231)
二、四狭缝系统小角散射仪.....	(232)
三、克拉凯 (Kratky) 狭缝系统小角散射仪.....	(235)
第二节 SAXS漫散射与纤维中的孔隙.....	(236)
一、纤维中孔隙的存在.....	(236)
二、纪尼叶方法测孔隙的平均半径.....	(240)
三、内表面和波罗德 (Porod) 孔隙半径.....	(242)
四、相关距离和不均匀性范围.....	(245)

五、纤维中孔隙体积分数的测定 .....	(247)
六、孔隙尺寸的分布 .....	(249)
第三节 两点图、四点图及长周期 .....	(253)
一、两点图与四点图 .....	(253)
二、长周期 .....	(258)
附表1 质量吸收系数 $\mu_m$ .....	(261)
附表2 原子散射因数 $f$ .....	(267)
附表3 非相干散射强度 $I_{inc}/R$ .....	(272)
参考文献 .....	(276)



# 第一章 X射线的性质及其产生

## 第一节 X射线的基本性质

### 一、可见光与X射线

与可见光一样，X射线的本质也是一种电磁波或电磁辐射。就辐射本身而言，它们的主要差别是波长的不同。以 $1\text{\AA}$ （埃） $=10^{-8}\text{cm}$ 为单位，可见光的波长范围是 $4000\sim 7500\text{\AA}$ ；而通常X射线的波长范围为 $0.01\sim 100\text{\AA}$ 。图1-1是各类电磁波的划分。在X射线衍射技术中常用的X射线波长

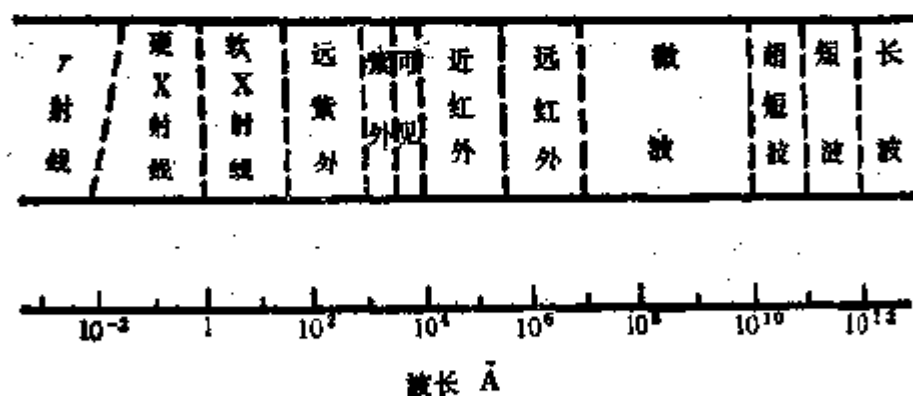


图1-1 各类电磁波按波长的划分

为 $0.5\sim 2.5\text{\AA}$ 之间，即图1-1中硬和软X射线的分界线附近。X射线波长常用单位除 $\text{\AA}$ 以外，还有晶体单位 $\text{kx}$ 。它们的换算关系是

$$1\text{kx} = 1.002076 \pm 0.000007\text{\AA} \quad (1965\text{年确定})$$

以keV（千电子伏特）为单位的光量子能量E与以Å为单位的波长λ之间成立关系式

$$E = 12.4/\lambda \quad (1-1)$$

由此，X射线的光量子能量约是可见光的5000倍。高能量的X射线光子对物质具有强大的穿透能力。这对于了解物质内部的状态，而又不破坏样品，是很有利的。

X射线可以使银盐底片感光；与ZnS，CdS，NaI等物质相互作用可以产生可见光的荧光效应；可以使空气或其他气体电离。利用这些性质能够检知X射线。

可见光在透明物质之间具有一定的折射率。利用这一性质，人们制成各种显微镜来放大微小物体的可见光象。然而，X射线在不同物质的界面几乎不发生折射现象，亦即X射线的折射率几乎等于1。这就不可能利用折射现象获得微小物体的放大X射线象。另外，电子束可以在电场或磁场中偏转。由此制成的电子显微镜可以提供微小物体的放大电子束象。但是，外加任何电场和磁场都不可能偏转X射线。要想用偏转原理形成放大的X射线象也是不可能的。近十年来，人们力图发明X射线激光器，并预言由X射线激光器提供的全息干涉象，可能直接得到物体的微观放大象。可惜的是，实用的X射线激光器至今尚未问世。总之，目前还不能进行X射线成象。

射线的波长越短，则可以分辨物体中的最短距离越小。可见光的最短分辨距离约为1μm（微米=10<sup>4</sup>Å）。从X射线波长可以估计，它的可分辨距离小于1Å。这是十分诱人的。况且，由于电子束的低穿透能力和制作接近1Å分辨率电子显微镜的高昂费用，利用X射线探知物体内部微观结构仍是常用的方法。

## 二、衍射图

虽然X射线不能成象，却可以利用衍射原理借助X射线来探知物质的微观结构。考察光学显微镜中的衍射现象。图1-2是通常的光学显微镜的成象光路图。AB为原物体，A'B'为放大的虚象。聚光镜把单色光源发出的光线变为平行光束

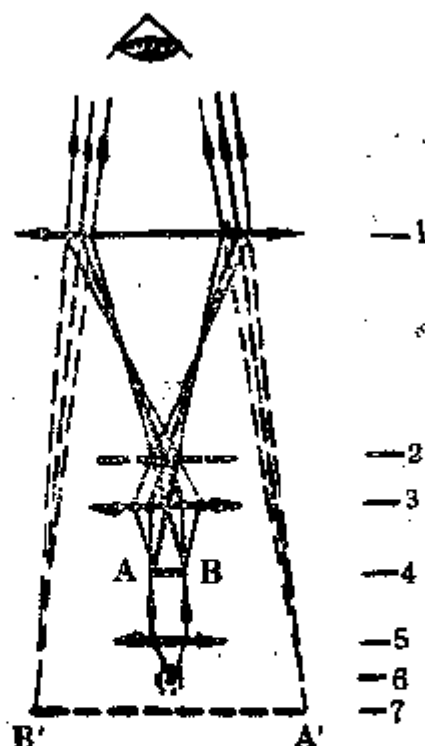


图1-2 常见光学显微镜成象光路图

- 1—目镜 2—物镜焦平面（衍射图） 3—物镜  
4—原物体AB 5—聚光镜 6—单色光源  
7—物体放大虚象A'B'

照射在物体上。物体被照明后，发出散射光线。由物体各个部分发出的平行散射光线，则必然聚焦在物镜的焦平面上。因为这些平行光之间的强度和位相差不同，所以形成焦平面上表现强度分布花纹的衍射图。我们完全可以把显微镜的成象过程当作两个步骤组成。第一步从物体形成衍射图；第二步

由衍射图通过目镜形成物体的虚象。在光学显微镜中，衍射图只是成象的一个中间步骤。当然，衍射图并非一个中间象，它与原物体无直接相似之处。但是，它的每一点的强度由原物体各个部分散射光干涉叠加而成。可以说，衍射图的任何小部分均包含了原物体的整体光密度信息。

就X射线而言，一束平行X射线投射在物体上，物体各部分接着散射的X射线并不能通过某种“物镜”聚焦。但是，只要把X射线检测装置放在与样品物体尺寸相比相当远的地方，可以同样近似地认为物体不同部分射向检测装置的散射X射线是平行的。这样，在检测装置所安放的位置上仍可获得X射线衍射图。这一情形相当于图1-2中的物镜几乎没有放大作用，从而物镜焦平面移向无限远处。当然，还没有制造出X射线“目镜”，把衍射图变成某种X射线象。然而，已有的衍射理论指出，通过傅里叶 (Fourier) 变换或级数的数学工具，用巧妙的运算和各种其他信息的综合，人们可能从衍射图获得物体的微观结构情报。这就是X射线衍射方法在各个领域（包括纺织工业）作为分析和研究工具获得广泛应用的理性基础。

### 三、X射线探查的空间结构层次

波长 $1\text{ \AA}$ 左右的X射线可以探知物体 $\text{\AA}$ 尺度以上的空间结构。由于实验条件的限制，实际可探知的空间结构尺度为 $0.5\sim 2000\text{ \AA}$ 。在精细结构研究方面，它可以在原子水平上了解纤维、染料和添加剂等有机分子，与消光剂和填充料等无机分子的晶体结构；分析大分子的构型、构象和螺旋性等分子结构；测量非晶物质中的序态情况；决定结晶区的晶格畸变和次晶程度。在精粗结构研究方面，用X射线衍射法可以进行结晶度、三相指数、结晶的晶粒形状和尺寸的测定，

分析晶区和非晶区的取向状态；测量微纤或原纤的形态；进而研究几百Å尺度的空洞形状、尺寸和分布；非晶超结构体的存在和侧序分布；以及相之间排列与连结的缚结分子和过渡区。由此可见，X射线可以探知的空间结构层次的尺度范围是相当宽的。

## 第二节 X射线的产生

### 一、X射线管

同步加速器 (synchrotrons) 可以产生高功率、高度单色化的X射线，但它昂贵、庞大，难以广泛使用。目前常用的X射线发生器是X射线管。通常在高度真空 ( $5 \times 10^{-5}$  mm Hg以上) 的系统中，对钨丝进行电加热，发射热电子。在灯丝 (阴极) 对面置一纯金属制成的阳极靶。靶与灯丝之间施加几十千伏的高电压，热电子发射后被加速成为高速电子。在灯丝近旁置一阴极罩。阴极罩相对于灯丝施加少许负偏电压，可以适当会聚电子，减小电子打到阳极靶面的面积。当这些高速电子打到靶面时，从靶面上就会发射出X射线。

高速运动电子的能量将大部分转化为热量，它们产生X射线的效率约为

$$\eta = 1.1 \times 10^{-8} ZV \quad (1-2)$$

式中：Z——阳极靶金属元素的原子序；

V——加速电压 (V)。

图1-3是按上述原理制作的封闭式X射线管的结构示意图。管内空间的真空度达 $10^{-7} \sim 10^{-8}$  mmHg，保证灯丝有较长的寿命。通常在阳极靶被沾污以前，仍能保证灯丝的完整性。真空为恒定封闭，故称为封闭式。冷却水套使水流

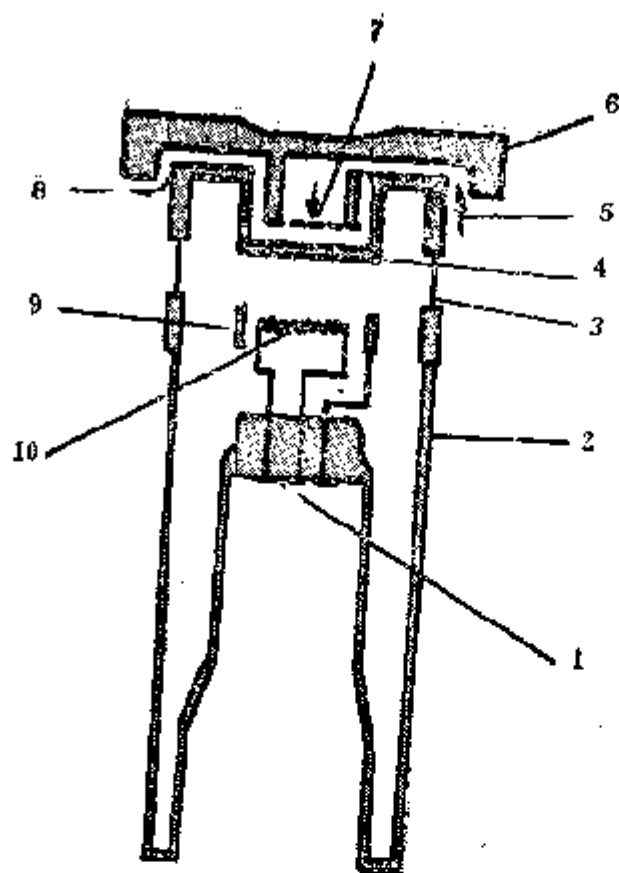


图1-3 封闭式X射线管结构示意图

- 1—高压电缆连结处 2—玻璃外壳  
3—X射线窗口 4—阳极靶 5—水流入口  
6—水冷套 7—过滤网 8—水流出口  
9—阴极罩 10—灯丝

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

不断通过阳极靶的背面，以降低靶面温度，增加产生X射线的效率和功率。阳极靶和X射线发生器机壳均与地线相联结，保持零电位。这样，插入玻璃外壳内部电缆连结处的电缆头将处于几十千伏的负高压，用以提供阳极靶与灯丝间的高加速电压。其真焦斑（电子束打在阳极靶面上的痕迹）常为 $1 \times 10 \text{ mm}^2$ 。有时也用细焦斑 $0.4 \times 8 \text{ mm}^2$ 或粗焦斑 $2 \times 12 \text{ mm}^2$ 。在金属管套的壁上均布四个窗口，打到窗口上的X射

线将大部穿出射线管外。长方形真焦斑长方向所指向的两个窗口，称为点焦斑窗口；另外两个称为线焦斑窗口。由于热量耗散的困难，封闭式X射线管的输入功率（即管电流与管电压的乘积）通常不超过3kW。它的窗口材料常用极薄的铍箔，在安装时应当小心。

## 二、旋转阳极X射线发生器

纤维和有机物的组成元素往往原子序低，电子数目少，衍射能力弱。同时，纤维中的结晶小而不完整，衍射峰较为宽散。要想保证测量精度，减少计数统计误差，加大X射线发生器的功率十分重要。为此，采用高速旋转阳极，有利于热量的耗散，降低阳极靶面温度，承受较大的输入功率，提高X射线的强度。现有旋转阳极X射线发生器的输入功率可达90kW。与衍射仪匹配的X射线发生器必须具有较高的光源稳定性，在现阶段，满足稳定性要求的旋转阳极发生器通常不超过12kW。

旋转阳极的结构原理和真空系统见图1-4。它的真空系统是可拆式的，可以更换灯丝，并定期对阳极靶面和阴极罩进行清洁处理。封闭管一旦靶面沾污就必须报废，而旋转阳极则无此缺点。用油旋转泵作为真空的前级（低真空）抽运，用涡轮分子泵作为后级高真空抽运，真空度可达 $10^{-6} \sim 10^{-7}$  Torr。其真空度稍差于封闭管。鼓状阳极靶转速为2500~6000r/min（转/分），靶内面通以大流量冷却水。高真空系统的动态密封依靠用磁流体原理制成的磁封部件，这一部件也同时完成高速旋转时水路系统与真空系统的隔离。

## 三、特征和连续X射线

高速电子撞击阳极靶原子会产生两种类型的X射线。当高速电子与原子碰撞后，击出原子中近核的内层电子，使原

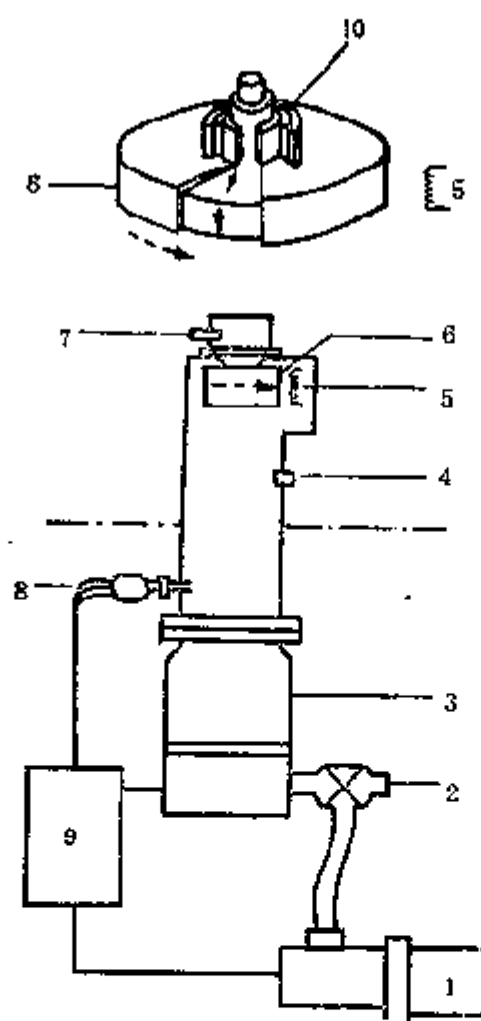


图1-4 旋转阳极X射线发生器结构原理和真空系统

1—旋转泵 2—手阀 3—涡轮分子泵

4—泄放阀 5—灯丝 6—旋转阳极

7—水路 8—电离真空规 9—真空控制器

10—磁封；—→水流 ---→旋转 ~→X射线

子电离。此时，由于原子的电子内层存在空位，外层电子将跃迁到这个内层空位上。这种跃迁的部分能量将以X射线辐射形式释放。这类X射线的光子能量与靶原子的电子壳层间能量差有关，具有靶原子的标识特征，称之特征X射线。在产生特征X射线的同时，高速电子在通过近核的强电场时产



生一种减速过程。这也是一种量子过程。此时，电子动能的减少 $\Delta E$ 将转化为频率为 $\nu$ 的X射线光子发射。 $\Delta E = h\nu$ 。 $h$ 为普朗克常数。由此产生第二种类型的X射线。它的光子能量与靶原子特征无关。其波长在一定范围内连续分布，称之为连续X射线。它们的波长下限，即最高光子能量，取决于高速撞击电子的最大能量。

绝大部分的衍射实验利用特征X射线。用靶原子的电子组态符号对其加以标志。例如，由靶原子电子组态K跃迁到L（或L层电子跃迁到K层空位）而发射的X射线标为 $K_{\alpha}$ ，由K组态跃迁到M组态（或M层电子跃迁到K层空位）的X射线标为 $K_{\beta}$ ，…等等。由于电子组态的能级裂分，相应X射线也有裂分。如 $K_{\alpha}$ 射线裂分为 $K_{\alpha_1}$ 和 $K_{\alpha_2}$ 两条射线。表1-1是常用靶金属元素的特征X射线波长 $\lambda$ 。

为了提高特征X射线对于连续X射线的相对强度，必须

表1-1 常用靶元素的特征X射线波长 $\lambda$

元素	$K_{\alpha_1}$ (Å)	$K_{\alpha_2}$ (Å)	$K_{\alpha}$ (Å)	$K_{\beta}$ (Å)
Ag	0.55941	0.56380	0.56084	0.49707
Mo	0.70930	0.71369	0.71073	0.63229
Cu	1.54056	1.54439	1.54184	1.39222
Ni	1.65791	1.66175	1.65918	1.50014
Co	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Fe	1.93604	1.93998	1.93735	1.75661
Cr	2.28970	2.29361	2.29100	2.08487

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

注  $\lambda(K_{\alpha}) = \frac{2}{3} \lambda(K_{\alpha_1}) + \frac{1}{3} \lambda(K_{\alpha_2})$

选择适宜的X射线管高压值。表 1-2 中列出了常用靶元素的适宜工作电压值。此外，利用特征X射线与连续X射线的发射方位分布的不同，把X射线窗口开在与靶平面成小角度（ $2^{\circ} \sim 12^{\circ}$ ）的位置上，也有利于提高相对强度。

表1-2 常用靶元素的适宜工作电压值  
和相应的强吸收与散射元素

靶元素		Ag	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
适宜管电压(kV)		55~60	60~65	35~40	30~35	30	25~30	20~25
强吸收与散射元素	K <sub>α</sub>	Ru	Y	Co	Fe	Mn	Cr	Ti
		Mo	Sr	Fe	Mn	Cr	V	Sc
		Nb	Ru	Mn	Cr	V	Ti	Ca
	K <sub>β</sub>	Pd	Nb	Ni	Co	Fe	Mn	V
		Rh	Zr					

#### 四、X射线的吸收

强度为 $I_0$ ，近于平面波的单色X射线束，正交地入射到厚度为 $t$  (cm) 的均匀片状样品上。测得样品后方的直接X射线透射强度为 $I_t$ 。成立关系式

$$I_t = I_0 e^{-\mu t} \quad (1-3)$$

式中 $\mu$ 为线性吸收系数；通过1cm厚的样品后，X射线的相对衰减量 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 。

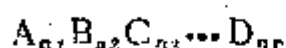
令  $\mu_m = \mu / \rho \quad (1-4)$

式中： $\rho$ ——样品密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ；

$\mu_m$ ——质量吸收系数 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) 。

质量吸收系数是通过截面积为 $1\text{cm}^2$ 的每克样品后X射线强度的相对衰减量。从 $\mu$ 和 $\mu_m$ 的物理意义可知，同一物质的气

态、液态和固态样品可以具有不同的 $\mu$ 值；但它们的 $\mu_m$ 值总是相同的。亦即，质量吸收系数与物质的物理状态无关。因为X射线与物质的相互作用只涉及标志样品中原子特征的内层电子。于是，可以列出每个元素所固有的质量吸收系数（对一定波长的X射线），并且用简单的元素组成的加和平均来计算任何化合物、固溶体和混合物的质量吸收系数。例如，某一物质的平均化学元素组成式为



则它的质量吸收系数为

$$\mu_m = \frac{n_1 a \mu_m(A) + n_2 b \mu_m(B) + n_3 c \mu_m(C) + \cdots + n_r d \mu_m(D)}{n_1 a + n_2 b + n_3 c + \cdots + n_r d} \quad (1-5)$$

式中： $a, b, c, \cdots, d$ ——元素A, B, C,  $\cdots$ , D分别的原子量；

$\mu_m(A), \mu_m(B), \cdots, \mu_m(D)$ ——相应元素分别的质量吸收系数。

从式(1-3)可知，上述两种吸收系数在本质上由物质的透射能力而定。而吸收系数所决定的X射线被物质所“吸收”的部分，还将以多种方式转化它的能量。X射线衍射所涉及的相干散射就是其中一种方式的能量转换。书末的附表1列出了对五种靶元素X射线的质量吸收系数 $\mu_m$ 值。

### 五、 $\beta$ 滤波片和平衡滤波片

考察某吸收元素对X射线波长的关系。图1-5是铂元素的质量吸收系数 $\mu_m$ 对X射线波长 $\lambda$ 的关系图。可以观察到 $\mu_m$ 的几处突变现象。这些突变是铂元素的X射线特征吸收，称为吸收刃。在两个相邻吸收刃之间， $\mu_m$ 与 $\lambda^3 Z^3$ 成正比地单调上升。Z是吸收元素的原子序。大多数元素都出现吸收刃。

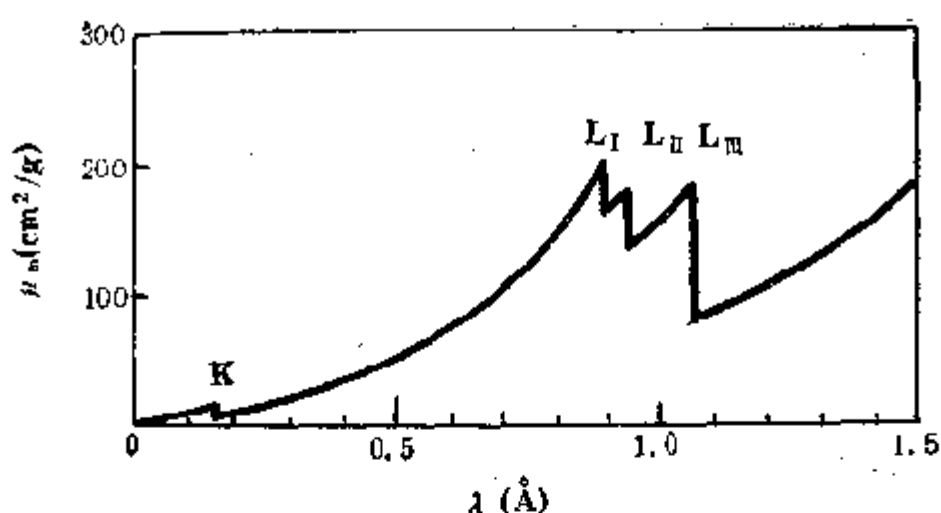


图1-5 铂 (Pt) 元素质量吸收系数 $\mu_m$   
与X射线波长 $\lambda$ 的关系

利用吸收刃现象可以使X射线单色化。例如铜的发射X射线谱(图1-6下图),其 $K_\beta$ 线的强度是 $K_\alpha$ 线的1/5以上,并且 $K_\alpha$ 和 $K_\beta$ 都重叠在一个强连续背景上。镍箔的吸收曲线在图1-6中用粗虚线表示。镍对 $CuK_\beta$ 线及其邻近的连续背景产生强烈吸收,而对 $CuK_\alpha$ 线及其邻近的连续背景吸收较少。经镍(Ni)箔吸收后的 $CuK_\alpha$ 单色化X射线(图1-6上图),其 $K_\beta$ 线强度明显下降,大约只有 $K_\alpha$ 射线强度的1/500。Ni箔

表1-3 常用平衡滤波片和 $\beta$ 滤波片

$K_\alpha$ 特征X射线	平衡滤波金属箔	
	A( $\beta$ 片)	$\beta$
Cr	V	Ti
Fe	Mn	Cr
Co	Fe	Mn
Cu	Ni	Co
Mo	Zr	Sr

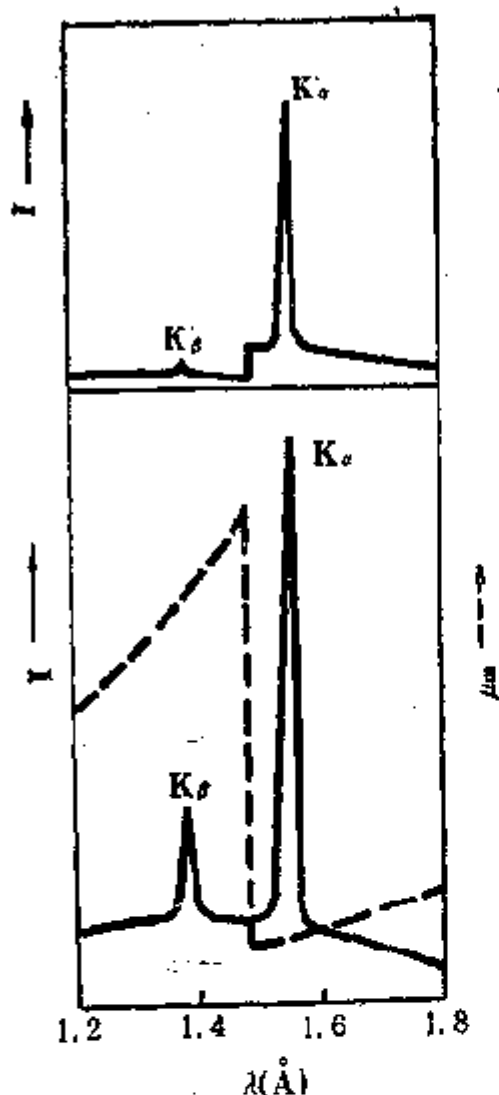


图1-6 铜(Cu)的发射X射线强度(I)曲线(下图); 镍(Ni)的质量吸收系数 $\mu_m$ (粗虚线); 经Ni吸收后的CuK $\alpha$ 单色化X射线谱(上图)

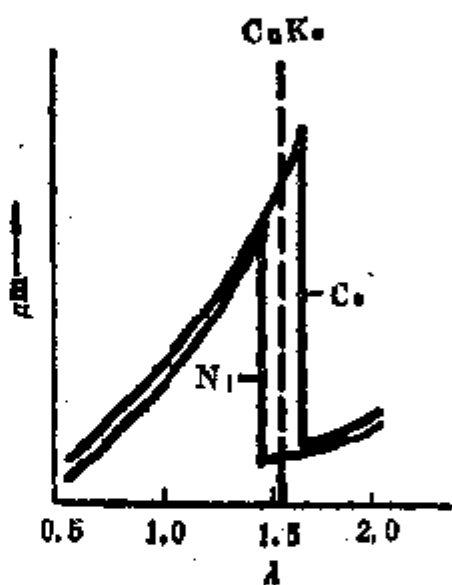


图1-7 CuK $\alpha$ 射线平衡滤波片Ni和Co的线性吸收系数 $\mu$ 对X射线波长 $\lambda$ 的关系

称为Cu射线的K $\beta$ 滤波片, 简称 $\beta$ 滤波片。仅管 $\beta$ 滤波片大大压低了K $\beta$ 对谱图的影响, 但仍存在其他连续背景的干扰。

要得到单色性更为优异的K $\alpha$ 射线, 可以使用平衡滤波片。例如, 对于Cu靶, 由于Ni和Co的吸收刃波长分别在CuK $\alpha$ 射线波长的两近侧。选取适当厚度的Ni箔和Co箔, 经过调

整，可以使Ni和Co的吸收曲线除 $K_{\alpha}$ 附近外均基本重合（见图1-7）。这样，在实际测量时，先用Ni滤波片测出样品的X射线衍射谱，再用Co滤波片测出样品的衍射谱。两谱相减，即可获得几乎只由 $CuK_{\alpha}$ 射线贡献的衍射谱。表1-3是常用的平衡滤波片。

### 第三节 相干散射

#### 一、X射线与物质的相互作用

由上节中吸收系数所确定的“吸收”是X射线与物质相互作用后饱藏信息的部分。实际上，这个“吸收”由真吸收和散射两部分组成。真吸收涉及X射线击出物质中原子的内层电子。光电子的击出是真吸收能量损耗的一部分。留下具有内层空位的离子通过各种跃迁过程变为基态离子。跃迁过程之一为把能量转化为晶格振动或分子运动，形成热能方式的损耗。另一跃迁过程为发射二次特征辐射或二次电子，即X射线荧光或俄歇（Auger）电子。这种荧光方式的能量耗散会形成X射线衍射谱中的弥散背景。所以，在X射线衍射实验中，真吸收是有害的。上述吸收刃的突变现象，也主要是真吸收的贡献。这样，在实验中应当然避免样品对X射线的强烈吸收。对于低原子序元素组成的大多数纤维和有机化合物，常用的特征X射线均不在吸收刃附近，从而并不产生强烈的荧光背景。

散射过程把入射X射线的部分能量转移到由样品原子发出的散射X射线上。同时存在两类散射过程。由弹性散射构成的散射X射线，其波长与入射X射线相同。散射与入射之间存在确定的相位关系。称这类散射为汤姆逊（Thomson）散射

或相干散射。它是衍射实验和理论的研究对象。由非弹性散射构成康普顿 (Compton) 散射或非相干散射。非相干散射的波长总是大于入射波长,且两者之间没有确定的相位关系。

低原子序元素的非相干散射在总散射贡献中占有较大的分量。由于非相干散射也形成X射线衍射的弥散背景,因而在衍射强度的数据处理中,如何正确地扣除非相干散射是必须重视的环节。

## 二、非相干散射

非相干散射的波长 $\lambda'$ 与入射X射线波长 $\lambda$ 之差

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.0243(1 - \cos\phi) \quad (1-6)$$

式中: $\phi$ ——散射对入射方向的夹角,

$\Delta\lambda$ ——散射波长增量 ( $\text{\AA}$ )。

附表3 (书末)列出了一些常用原子和离子的非相干散射强度值。对于化合物或混合物样品,只要知道它的平均化学元素组成式 (见第二节),以平均组成式为一个基本单元,把附表3中属于基本单元的原子或离子的非相干散射值,进行权重加和,即获得一个基本单元的非相干散射强度。

至于如何正确地总散射贡献中扣除非相干散射,从而获得相干散射的衍射贡献,方法是多样的,适用情形也有所不同,将在以后有关章节中予以介绍。

## 三、单电子的相干散射

考察相干散射时,往往存在下列前提假定:首先,只考虑物质中电子对X射线电场的散射;其次,与物质中要探知的尺度相比,X射线检测装置位置与样品之间的距离可以看作无限大。这两个假定均具有物理上的合理性。

如果入射X射线是偏振电矢量方向为 $\vec{n}$ 的平面电磁波;X射线检测位置离样品的距离矢量为 $\vec{R}$ ;入射X射线强度为 $I_0$ ,

则样品中任一单电子的相干散射强度为

$$I_1 = A_1 A_1^* = \frac{I_0 r_e^2}{R^2} \sin^2 \beta \quad (1-7)$$

式中：  $I_1$ ——散射强度；

$A_1, A_1^*$ ——分别为散射振幅和它的复共轭；

$r_e$ ——经典“电子半径”，  $2.82 \times 10^{-13} \text{cm}$ ；

$R$ ——矢量  $\vec{R}$  的模；

$\beta$ ——矢量  $\vec{R}$  对偏振矢量  $\vec{n}$  的夹角。

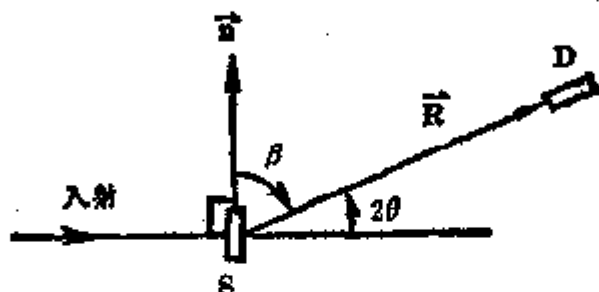


图1-8 单电子散射的矢量关系

S—样品 D—检测器

图1-8表明角 $\beta$ 的几何关系。但在通常的衍射实验中，原始入射X射线往往是非偏振的。利用式(1-7)，可以导出非偏振的单电子散射公式

$$I_1 = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1-8)$$

式中 $2\theta$ 为散射方向对入射方向的夹角， $\theta$ 是布拉格(Bragg)角。

把式中  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  称为偏振因子或极化因子。在使用第一节所提到的 $\beta$ 和平衡滤波片进行单色化时，仍然使用  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  作为偏振因子。在精细的衍射实验中，常利



用晶体单色器进行单色化。由于非偏振射线经过晶体单色化（衍射）时就产生偏振效应，则式（1-8）中的偏振因子不能适用晶体单色器的情况。把晶体单色器放在衍射束路径上，偏振因子应取

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{2} \quad (1-9)$$

把它放在入射束路径上，偏振因子应取

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \quad (1-10)$$

式中 $\theta_M$ 为所用晶体衍射点的布拉格角。有关晶体单色器的基本原理，可参阅第五章第一节。

#### 四、原子散射因子

从偏振因子的推导过程可以看出，上述单电子的偏振因子同样适用于任何多电子体系。这样，对任何样品（体系）的衍射或散射谱，先对实验强度除以上述相应的偏振因子，所获得的校正强度将不再有偏振因子的影响。在以后的讨论中，将认为所列强度均进行过偏振校正。

对核位置在坐标原点的原子a，它的电子云密度函数为 $\rho_a(r)$ 。这里， $r$ 是位置矢量 $\vec{r}$ 的模。可以求得原子a的相干散射振幅为

$$A_a f_a(S) = A_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a(r) \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \quad (1-11)$$

式中， $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ；

$A_0$ ——单电子散射振幅。

$f_a(S)$ 称为原子散射因子。附表2（书末）列出了常用的原子散射因子值。若取电子单位，即令 $A_0$ 为单位值，则 $f_a(S)$

就是原子a的散射振幅。

## 五、可见光的干涉和X射线衍射

图1-2所示的光学显微镜均用短焦距的物镜。这样，在

它的焦平面上产生的衍射图将没有足够的分辨率。为此，人们专门设计了具有长焦距（焦距约150cm）镜头的光学衍射仪。在光学衍射仪的焦平面上可以获得物体各部分产生光波的清晰干涉衍射图。图1-9是光学衍射仪的光路示意。从光源1发出的细束平行光，通过光阑2、发散透镜3和聚光镜4后成为宽度为几厘米以上的宽束平行光。宽束光照射在模拟物体微观结构的光栅5上。透过光栅5的出射光在聚光镜6（与4完全相同）的焦平面8上，由于干涉现象产生物体微观模拟结构的衍射图照片。

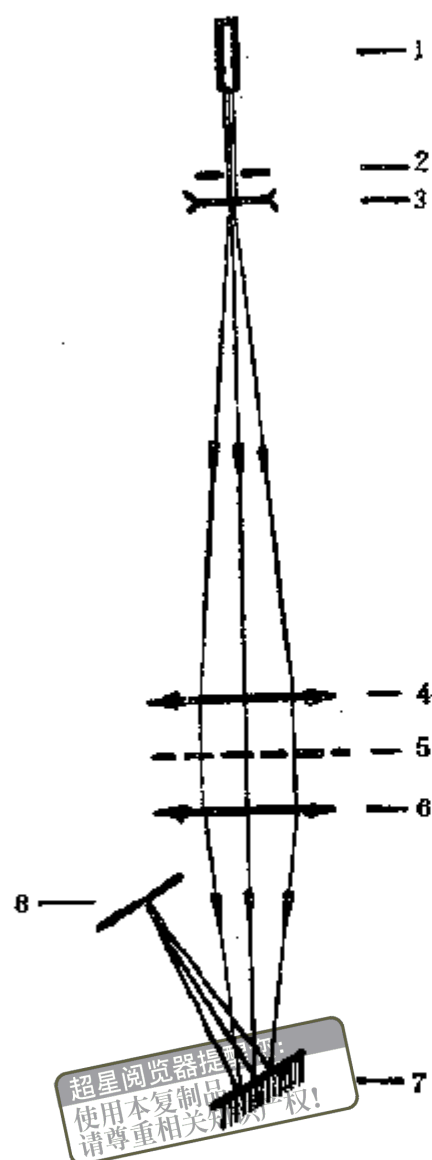


图1-9 光学衍射仪光路图

1—激光器 2—光阑 3—  
发散透镜 4，6—长焦距聚  
光镜 5—物体模拟光栅  
7—反射镜 8—底片

当物体模拟光栅是几条平行的等距细直缝时，相应衍射图将是一系列同样平行的衍射直线纹。但间距与原光栅不同；线条强度以居中线条最强，两侧线条强度逐渐减弱。这是普通物理中常见的干涉实

验现象。当光栅 5 是许多小孔组成的二维周期结构时，相应衍射图也会显示衍射点位置的二维周期分布。当然，这种位置周期的尺寸和形状与原光栅周期不同，同时，衍射点的强度分布不存在周期性。

在理论方面，X射线衍射几乎与上述光学衍射（干涉）现象相同。当然，X射线波长只有光波长的 $10^{-3}$ 以下。在光波范围，当散射物体尺寸小于波长时，散射理论无效。在X射线范围内，遇这种情形时，散射理论仍然成立。这样，X射线衍射或散射所能探知的物质结构的尺度范围可能为 $0.1 \sim 2000 \text{ \AA}$ 。亦即，用图1-9来比拟X射线衍射时，则图1-9中光栅 5 不再是厘米级的小孔，而可以是原子、分子结构或纤维高聚物中各个层次的超分子结构。

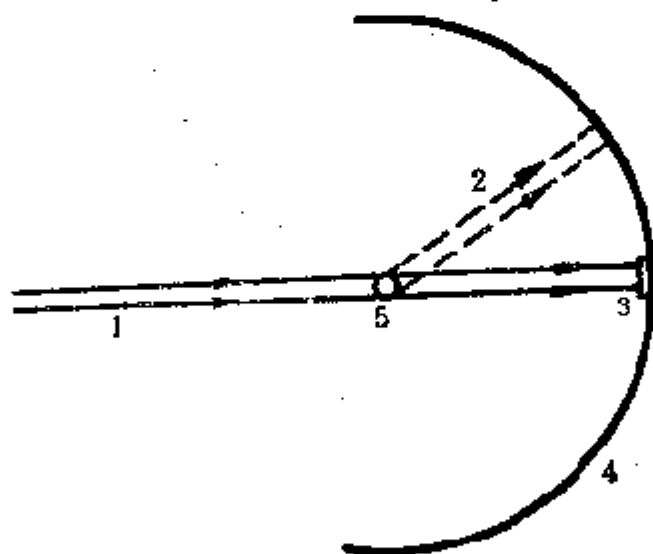


图1-10 X射线衍射示意图

1—入射平行单色射线 2—散射线 3—入射射线吸收屏  
4—底片或射线探测器 5—物质样品

图1-10是X射线衍射示意图。类似于图1-9中把光栅 5 置于平行光下，图1-10中把样品 5 置于平行射束中。样品 5

与底片 4 的距离  $R$  跟要探知的样品内结构尺度相比近似为无限大，即相当于图 1-3 中透镜 6 的焦距为无限大的情形。底片 4 上将因此获得 X 射线衍射图。X 射线衍射（散射）花样将随物质的空间结构（物相）而变。例如，样品是良好结晶的粉末，所得衍射图就是类似于发射光谱干板摄得的一系列位置和强度各异的分立线条。从这些衍射线条的位置和强度，可以提供样品的晶体中原子排列信息，即晶相信息。

## 第四节 X 射线与物质的能量结构

### 一、X 荧光和光电子

X 射线衍射涉及的是 X 射线与物质相互作用的相干散射部分，它主要用于结构分析，亦即它提供物质的空间排列信息，而不是组成物质的元素信息或分子信息。在 X 射线与物质相互作用时，与散射现象相伴，还存在 X 射线荧光和光电子发射。例如，用光子能量大于  $\text{CuK}$  吸收刃能量的入射 X 射线射入铜原子，可以把铜的 K 层电子击出成为光电子。然后，在 K 层留下一个电子空位。当 L 层电子跃迁到这个 K 层空

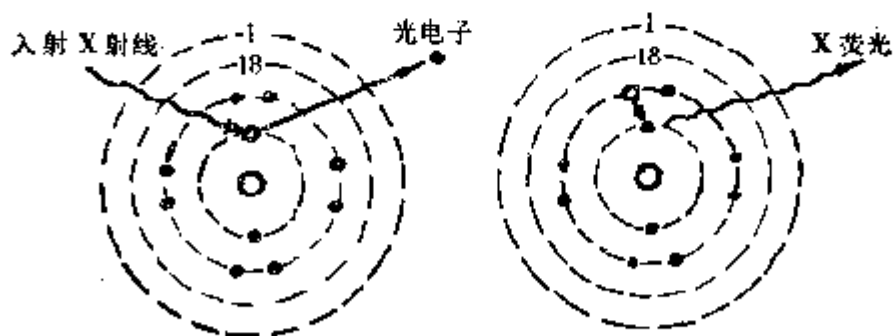


图 1-11 铜原子的 X 射线光电子发射和 X 荧光的产生

●—电子 ○—电子空位

位上，则部分能量转化为铜K<sub>α</sub>的X射线荧光发射。上述过程几乎同时产生了X荧光和光电子（图1-11）。

## 二、X荧光的元素特征

从图1-11可以看出，X荧光涉及原子的内层电子。所发射的荧光光子能量或波长，表征内层电子的能量差。当各种元素组成化合物分子时，只有各种原子的外层（价壳层）电子改变了能量状态，内层电子的能量无明显变化。于是，X射线荧光具有明显的元素特征，从X荧光的波长可以判别样品物质中是否存在某一原子序的元素。从测得的荧光强度对波长曲线，可以计算出物质中各种元素的相对含量。当然，由于单纯的元素特征，X荧光不能判别这些元素组成何种化合物或混合物；更不能探知这些元素的空间排列构造，即物相。

## 三、光电子动能与元素及其价态特征

对于固体物质样品，光电子动能 $E_k$ 和被击出电子的结合能（相对于费米能级） $E_b^f$ 之间存在近似关系

$$E_b^f \approx h\nu - E_k - \phi_{sp} \quad (1-12)$$

式中： $h\nu$ ——入射X光子能量； $h$ 为普朗克常数； $\nu$ 为X射线频率；

$\phi_{sp}$ ——光电子能谱仪金属材料的功函数，如果利用电子能量分析器同时完成光电子动能 $E_k$ 和不同动能电子的数目的测定，就获得了电子强度对电子动能的函数关系。由式（1-12）和这个函数曲线，可以推得被击出电子结合能 $E_b^f$ 的强度分布，即电子强度对 $E_b^f$ 的曲线。

由于X射线涉及原子的内层电子，与X荧光同样理由，电子结合能的强度分布必然有元素的标识性。基于光电子动

能 $E_k$ 峰（简称光电子峰）的峰宽接近 1eV（电子伏），而相邻元素之间光电子峰的能量间隔要大得多。例如，用 $AlK_{\alpha}$  X射线入射时，第二周期中各相邻元素K电子的光电子峰横坐标能量间隔为100eV左右。这种元素间互不干扰的特性，提供了可靠的元素分析特征。

当元素形成化合物时，元素的价态将因各种化合物而异，即外层价电子的能量和密度有所变化。如果把价电子对内层电子的斥力考虑为某种电屏蔽效应，则价电子的密度变化必须引起内层电子结合能的改变。这种结合能改变称为化学位移。图1-12中三氟代乙酸乙酯的碳1s的光电子能谱明确体现了化学键合环境不同的四类C元素的四个表征峰。于是，光电子峰的化学位移可以用来有效地判断元素的价态与周围化学环境；分析化合物的配位结构。正是由于它的分析特长，人们习惯称X射线光电子能谱为化学分析电子能谱（Electron Spectroscopy of Chemical Analysis），缩写为ESCA。

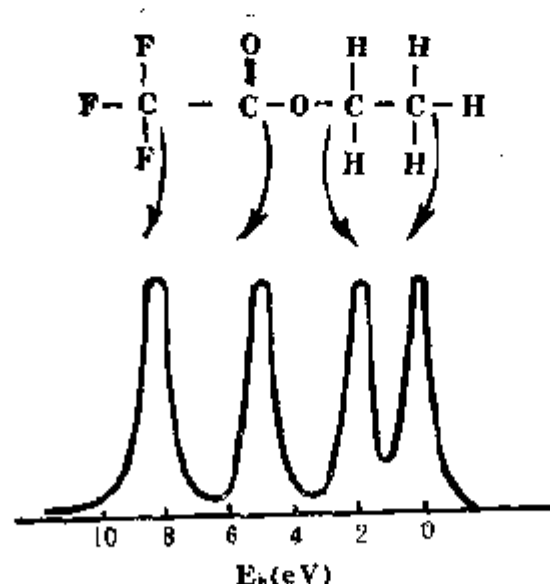


图1-12 三氟代乙酸乙酯的C (1s) 光电子能谱

$E_k$ —结合能相对值

## 第二章 物相的定性鉴别

### 第一节 纤维图和粉末图

#### 一、X射线照相法

定性鉴别的主要任务是判明被分析物质由哪些物相或晶相所组成。纺织工业生产和研究中需要鉴别的样品，主要是高聚物纤维和小分子结晶物质。高聚物纤维，包括天然纤维和合成纤维，通常是可结晶的。由于各种结晶物质具有特定的晶体结构，因而它们的X射线衍射图也具有各种花样。不同的结晶物质具有不同的衍射图。这种衍射图的晶相“指纹”性构成了定性鉴别的依据。

非晶物质或高聚物纤维非晶部分的衍射图没有十分明显的“指纹”性。然而，仍可利用衍射图来探知非晶的结构形态变化。

X射线衍射仪价格昂贵，进行纤维样品测试时，实验技巧较为细致。X射线照相法设备简单，实验容易掌握，获得的分析信息全面，适合定性鉴别工作。X射线照相法是利用银盐感光底片记录X射线衍射图的实验方法。基于几何安排的不同，照相法有数十种之多。适用于纺织工业产品检测和研究的常用衍射相机有：平板相机、圆筒相机和粉末相机。

#### 二、平板相机

平板相机又称为劳埃（Laue）相机。其基本实验安排见图2-1。入射X射线通过滤波片F<sub>1</sub>（β或平衡滤波片）进行单

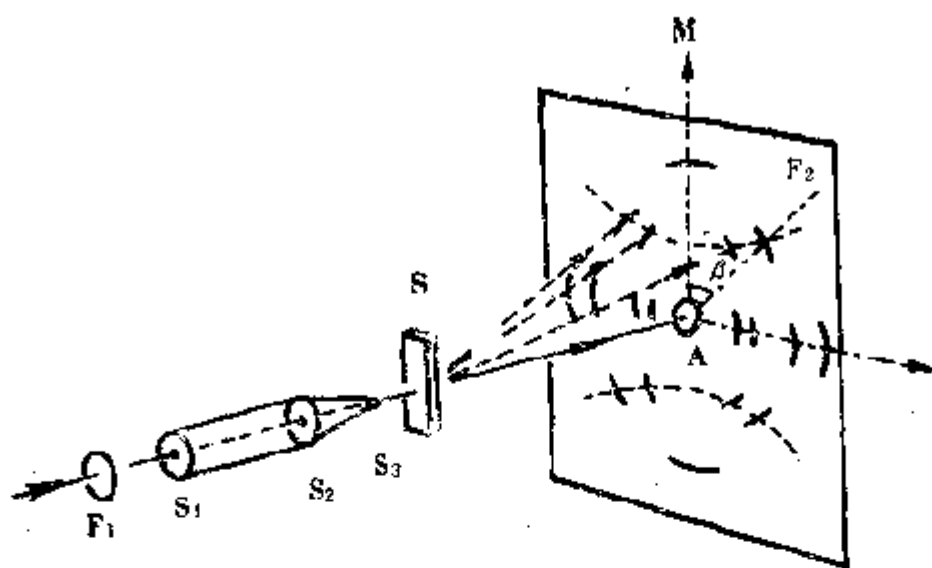


图2-1 平板相机示意图

$F_1$ —滤波片  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ —准直孔  $S$ —样品  
 $F_2$ —平板底片  $M$ —子午方向  $E$ —赤道方向  
 $\theta$ —方位角  $A$ —吸收屏

色化。用孔径约1.0mm的圆准直孔 $S_1$ 和 $S_2$ 进行入射线准直。 $S_3$ 是防散射的圆孔光阑，在常见平板相机中，它的孔径尺寸以防止 $S_2$ 材料的最小衍射环干扰底片为准。直接射线通过样品 $S$ 后，被底片 $F_2$ 前的铅吸收屏 $A$ 吸收。底片 $F_2$ 呈平板状，与入射X射线互相垂直，用以记录样品的X射线散射和衍射。

在纤维测定和研究中，上述常用平板相机并不合适。首先，纤维X射线衍射图希望有较好的分辨能力，准直孔径以0.5mm为佳。其次，防散射孔径 $S_3$ 应尽可能小，以去除小 $\theta$ 角的杂散散射，以免干扰纤维衍射图中各种小 $\theta$ 角的散射和衍射。最后，把整个光路系统置于真空中，消除X射线的空气散射，这对于纤维中非晶部分的弥散散射研究，至关重要。



考虑到纤维样品的特定取向性质，样品架应有利于纤维样品的平行成束制样。样品架的机械运动可以消除衍射图的取向表现，以利结晶度的计算。具有调节纤维轴与入射 X 射线之间倾角的机构，以利近纤维轴向的某些特殊衍射点在纤维图上的呈现。

图2-2为满足上述各项要求的纤维真空平板相机的结构示意图。它的缺口圆形纤维架适应纤维的平行成束制样。并可迅速交换样品。从准直孔 $S_1$ 开始的光路系统均在真空中。匀速绕光轴旋转的大盘完成消取向过程。

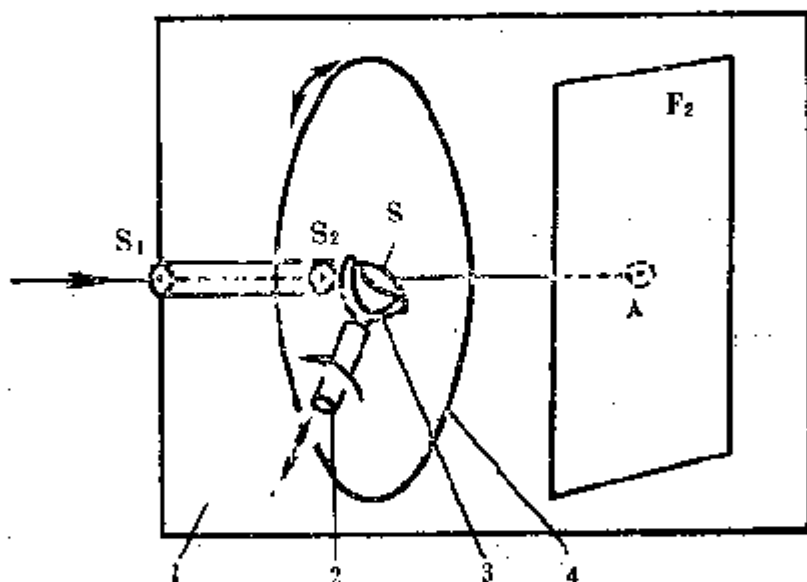


图2-2 纤维真空平板相机示意图

- 1—真空室 2—样品对准和倾角调整机构 3—纤维架  
4—消取向盘 字母含义同图2-1 (天津纺院TFXC-2型)

上述均为非聚焦型平板相机。利用晶体衍射可以制成聚焦型相机 (参阅第五章第一节)。它的照相效率高，分辨率较好。由于价格贵，并要求专用的X光源，目前尚未普遍使用。

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

样品的纤维轴垂直于入射光轴，在拍摄过程中样品保持不动。由此得到的衍射图称为正常纤维图，有时简称纤维图。纤维轴在图上的投影方向称为子午方向，与其垂直的方向称为赤道方向（见图2-1）。图上任一衍射位置的径向线与子午方向的夹角称为方位角 $\beta$ 。当纤维轴不与底片平面平行时，样品不动所得的衍射图称为倾斜纤维图。图上子午和赤道方向的定义与前相同。如果在底片曝光期间，消取向盘一直匀速转动，则得到旋转纤维图。

### 三、各类纤维图的花样特征

纤维中非晶部分的衍射花样比较简单。如果非晶部分是各向同性的，则在上述三类纤维图中均表现为以吸收屏为圆心的1~2个弥散的晕环。如果非晶部分的分子链沿纤维轴高度取向，则在正常纤维图上表现为集中于赤道上的成对弥散晕点，每对晕点互为对称地分布在子午线两侧。在倾斜纤维图上，每对晕点将按同一方向稍偏离赤道，但仍为对称性。旋转纤维图则与各向同性非晶态相似。

纤维中结晶部分的衍射花样较为复杂。由于各种结晶具有不同的晶体周期结构，它们的衍射图也必然呈现不同的衍射点位置和强度分布。结晶物质用衍射图进行定性鉴别的理性依据也在于此。基于纤维结构的旋转对称性（绕纤维轴旋转对称），纤维图仍然有一些共同的花样对称性。在正常纤维图上，赤道和子午线均是衍射花样的对称轴。即衍射点分布将对称地落在四个象限内。在倾斜纤维图上，赤道线不再是对称轴，子午线仍是对称轴。在旋转纤维图上，上述每个衍射点均成为一个以吸收屏为中心的圆环。于是，整个衍射图表现为许多强度不同的同心圆环。

纤维中的结晶取向往往具有一定的分布。如果是完全取

向，纤维图上的晶区衍射应是许多明锐的点子。一般，纤维中结晶取向不可能完全。于是在正常纤维图上，每个衍射点将沿着上述同心圆的轨迹延展出去，形成一段衍射弧（见图2-1）。沿着弧方向的强度分布是取向分布的贡献。取向越完全，则弧长越短。沿弧方向的强度以原衍射点为中心对称分布。在倾斜纤维图上，通常不再保持中心对称。

考察衍射点（或弧）的径向强度分布，可以看到，纤维图中的衍射点强度存在一定的径向分布，亦即衍射弧有一定的宽度。这个加宽是晶粒尺寸和晶格畸变的共同贡献。晶粒越小或畸变越甚，则宽度越大。在三类纤维图中，径向宽度的变化规律是一致的。

以衍射弧的强度重心为准，观察衍射点的分布规律。除赤道上的衍射点以外，正常纤维图上的衍射均大致分布在一系列开口于子午方向的双曲线轨迹上（见图2-1）。这些双曲线称为层线。赤道为0层线；其余双曲线按次序向上为1层线、2层线、…；向下为-1层线、-2层线。 $+l$ 和 $-l$ 双曲层线互为赤道对称。在倾斜纤维图上， $+l$ 和 $-l$ 双曲层线不再赤道对称。

纤维中结晶部分和非晶部分的衍射或散射贡献互不干扰，相互叠加。各类纤维图的花样特征就由上述种种结晶和非晶部分散射特征叠加而成。

#### 四、圆筒相机和衍射层线

圆筒相机又称转动相机，原先主要应用在单晶结构分析中，以转动单晶法确定晶胞参数和衍射指标。对纤维物质中结晶部分的结构分析，是一种有效的照相方法。

采用圆筒状底片。圆筒直径常取为57.296mm或114.592mm。这样，把底片展平后，赤道上1mm的间距将

分别相当于衍射角 $2\theta$ 间隔 $2^\circ$  或 $1^\circ$ 。入射X射线与圆筒中心轴垂直相交。样品置于这一交点上(见图2-3)。底片可用半圆筒或全圆筒。

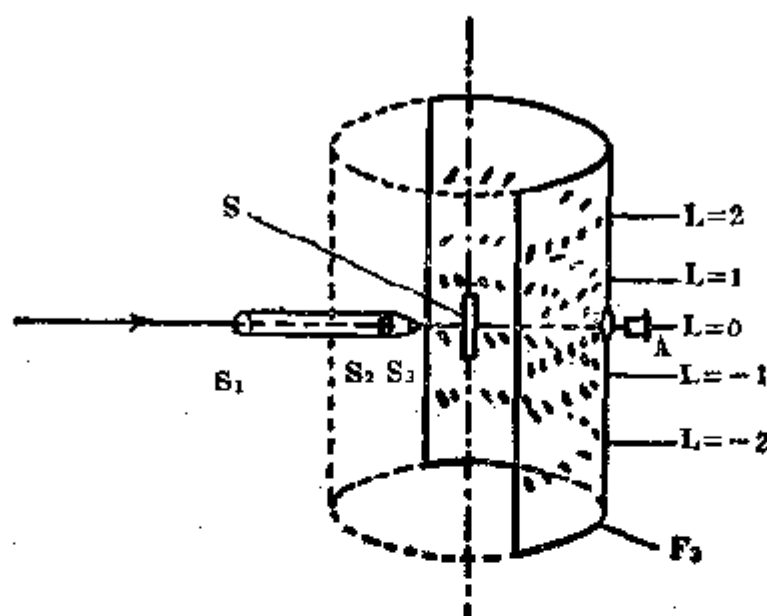


图2-3 圆筒相机示意图

$F_2$ —圆筒状底片 其他符号意义同图2-1

取平行纤维束作为样品，类似正常纤维图的样品放置，使纤维轴向与圆筒中心轴重合。当纤维结晶部分高度取向时，展平后的圆筒底片呈现与正常纤维图相似的对称四象限图。但是，正常纤维图中衍射点分布所遵循的一系列双曲层线均变成一系列与赤道平行的水平直线。赤道仍是0层线；赤道上方为 $l(>0)$ 层线；下方为 $l(<0)$ 层线(见图2-3)。圆筒和平板底片上相同 $l$ 值的层线均由结晶的一些相同衍射束曝光而成。只是底片形状不同，造成层线的形状不同。

在平行直线状层线上确定衍射点的指标是比较方便的。衍射指标的意义将在第四章中详述。现在，先给每个衍射点规定一组由三个整数组成的指标 $(h, k, l)$ 。若纤维轴向就

是晶胞第三主轴C的方向，则上述0层线上各衍射点的第三整数 $l$ 规定为0，即 $(h, k, 0)$ 。同样，1层线上衍射点指标为 $(h, k, 1)$ ；... $l$ 层线上衍射点指标为 $(h, k, l)$ 。在同一层线中，还可以确定各衍射点的 $h$ 和 $k$ 值。利用贝尔纳(Bernal)卡和胡尔-岱维(Hull-Davey)图的方法可以加以确定<sup>[1]</sup>。常见的纺织纤维的衍射指标均已有文献发表。除特殊情况外，纺织纤维的衍射工作不再要求另行指标化。

### 五、粉末相机及其装片方法

粉末相机又称德拜(Debye)相机。其基本仪器结构相当于圆筒底片高度只有30mm左右的圆筒相机。它的底片展平后是一条狭长的矩形条。它们主要用于多晶粉末样品分析，例如，染料和消光剂等结晶粉末。狭长底片上只记录了赤道附近的衍射花样。就各向同性的粉末样品来说，这一记录已收集到整个衍射现象所能提供的信息。

粉末相机有四种安装底片的方法(见图2-4)：(1)正装法，底片正中为X射线吸收屏位置。它有利于低衍射角( $2\theta < 90^\circ$ )对称衍射线间距的精确测定。(2)反装法：底片正中为X射线入口处。它有利于高角度对称衍射线间距的精确测定。但这两种底片装法均不能从底片的衍射线精确测定圆筒的实际直径。(3)Straumanis偏装法。底片长度1/4和3/4处分别为X射线入口处和吸收屏位置。当高、低角度均存在衍射线时，可以测得精确的圆筒周长、直径，进而算出精确的线条 $2\theta$ 值。(4)Wilson偏装法。比上一偏装法的底片位置更偏些，直到底片的高角度端上也出现低角度衍射线为止。这一装法是为 $2\theta > 90^\circ$ 没有衍射线条的样品而设计的。它仍可完成装法(3)所达到的效果。上述四种装片法获得的衍射图均称为粉末图。

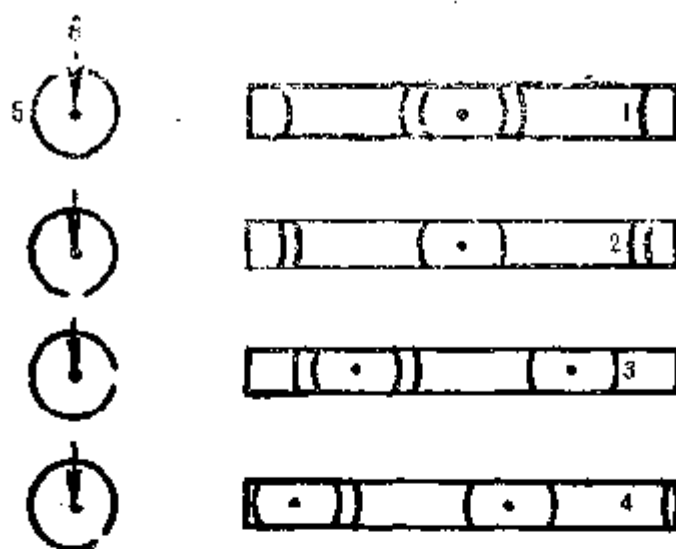


图2-4 粉末相机的装片方法

1—正装法 2—反装法 3—Straumanis偏装法  
4—Wilson偏装法 5—底片 6—入射X射线

## 六、底片特征和测微光密度计

X射线底片的显影必须严格控制，如显影时间、温度和显影液的pH值。这是因为底片的曝光特征与显影条件密切相关。由于X射线底片对红光仍很敏感，应当在几乎全暗环境中进行底片的各项处理。常用底片的两面均涂有感光乳剂。在要求精确测定底片上衍射点（线）位置の場合，必须使用单面乳剂的底片。

底片上显示曝光程度的测定量是光密度  $D$ 。把直径为  $5 \sim 200 \mu\text{m}$  的微束可见光照射到底片上某一点。入射光强度为  $I_0$ ，透过底片后的光强度为  $I$ ，则定义该点的光密度

$$D = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (2-1)$$

$D$ 有时也称为黑度。底片上的光密度  $D$  与射到该点的X射线强度  $I_x$  具有图2-5所代表的函数关系。曝光量  $E = I_x t$ ， $t$  为曝

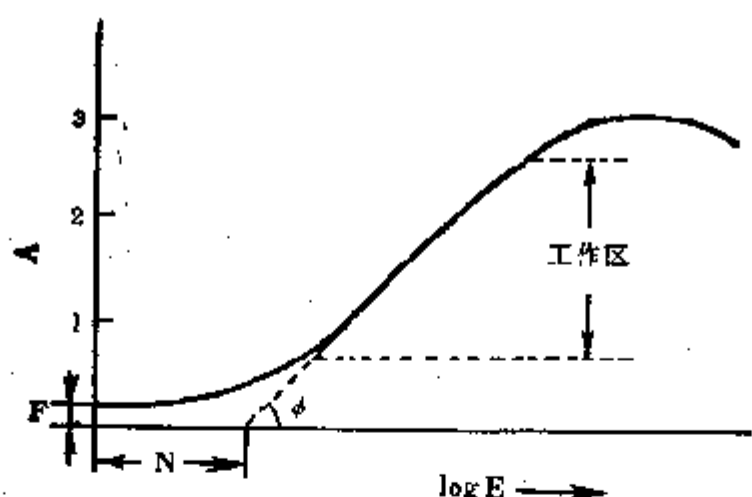


图2-5 X射线底片的典型特征曲线

E—曝光量 D—光密度

光时间。图2-5所代表的D对logE的函数曲线称为底片的特征曲线。图中的线性区称为工作区。工作区的斜率  $\gamma = \tan \phi$  称为反差。斜率与横坐标的相交值N称为感惰量。工作区的E值范围称为宽容度。为了从D值决定 $I_k$ ，利用线性工作区最为方便。在X射线衍射实验中，要求宽容度涉及的E值，其最大与最小值之比应超过100。图中F值称为显影灰雾。

决定某种底片在一定显影条件下的特征曲线，需要制作标准强度卡。即在一个长条底片上摄得一系列严格控制不同X射线曝光量的感光斑。制作方法请参阅文献[2]。

测定标准强度卡的光密度，可使用测微光密度计，它的测量基本原理仍是式(2-1)。衍射底片的光密度值可高达4。当然，测微光密度计的光密度测量范围必须不小于4。光密度计的置放底片的样品台必须具有直线扫描光栅和圆周扫描等运动方式，才能适应衍射底片的多种数据分析要求。测微光密度计是X射线衍射照相法的定性鉴别和定量分析的重要工具。

超星阅览器  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!



在定性鉴别的场合，往往只要粗略地估计衍射强度。这时，可用目测法把样品的衍射图与标准强度卡进行视觉比较。当视觉认为衍射图上某一斑点强度与标准卡上标以强度 $I_x$ 的斑点相一致时，则令衍射图上此点强度为 $I_x$ 。对于纤维图和粉末图的定性鉴别，使用目测法进行强度估算，简单易行。

为了正确估算曝光量大于工作区的衍射斑点的强度，使用多层底片同时曝光，以便在后几层底片中，这些强斑点能被前几层底片衰减后落入线性工作区。

## 第二节 纤维品种的鉴别

### 一、各种成品纤维的纤维图

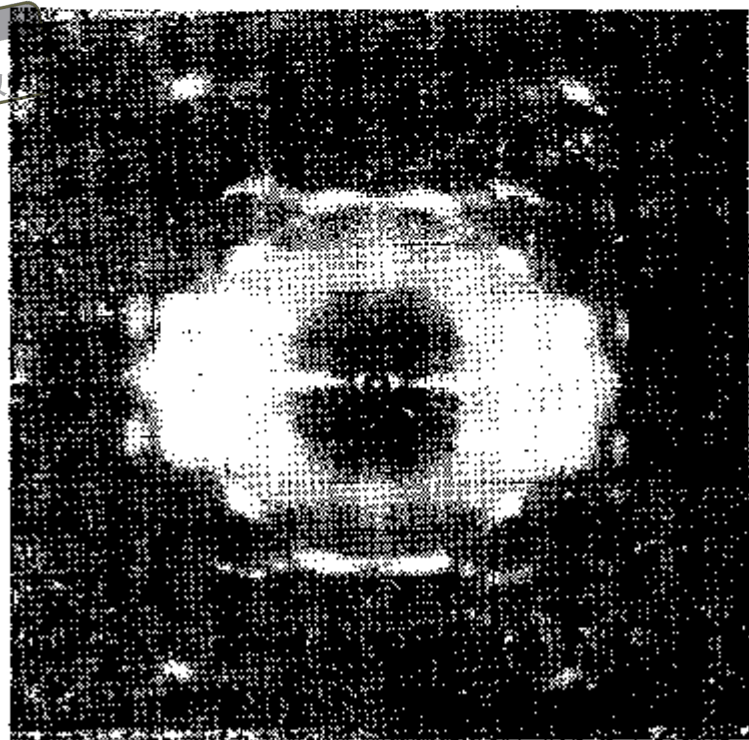
纺织工业所用的大多数成品纤维是结晶或半结晶的。不同成品纤维的晶体结构不同；化学组成相同的纤维还可能形成不同的晶相。这样，衍射图上的衍射花样成为各种成品纤维的特征，尤其是正常纤维图。对于晶体结构未知的纤维，确定各个衍射点的指标( $h, k, l$ )颇为繁琐。这不仅是因为高聚物结晶往往具有较低的对称性，而且纤维轴与晶轴不相重合的情形也常有发生。基于大多数纺织纤维的结晶指标化工作业已完成，熟悉这些指标对于从结构到形态的研究都是有益的。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶, PET)的纤维图及其衍射点指标<sup>[3]</sup> 图2-6(a)是PET的正常纤维图。在图(b)上注出相应的衍射指标。在第四章中将要详述晶体结构和衍射指标的关系，其中涉及结晶所属晶系和晶胞参数。本节中先列出这些数据，而不做说明。



用拉伸热处理纤维做样品，进行晶体结构测定。其晶体属三斜晶系。六个晶胞参数是：三个晶轴长度  $a = 4.56 \text{ \AA}$ ， $b = 5.94 \text{ \AA}$ ， $c = 10.75 \text{ \AA}$ ；晶轴间夹角  $\alpha = 98.5^\circ$ ， $\beta = 118^\circ$ ， $\gamma = 112^\circ$ 。每个晶胞包含一个重复单元。其晶区密度为  $1.455 \text{ g/cm}^3$ 。它的分子构象接近平面状。相邻分子之间的距离均为正常范德华 (Van der Waals) 接触距离。这表明，分子之间不存在异常的强作用力。应注意，PET的C轴方向就是分子链的走向，但它并不平行于纤维轴。两者之间的偏斜角约为  $5^\circ$ 。由于这个偏斜因素，在图2-6上可以观察到部分衍射点偏离双曲层线的现象。

在决定晶区取向和纤维轴向晶粒尺寸中， $(105)$  衍射点具有特殊的用处， $(\bar{1}05)$  衍射点接近子午方向，它在正常纤维图上不易显现。必须以倾角  $20^\circ \sim 25^\circ$  拍摄倾斜纤维



(a)

图2-6

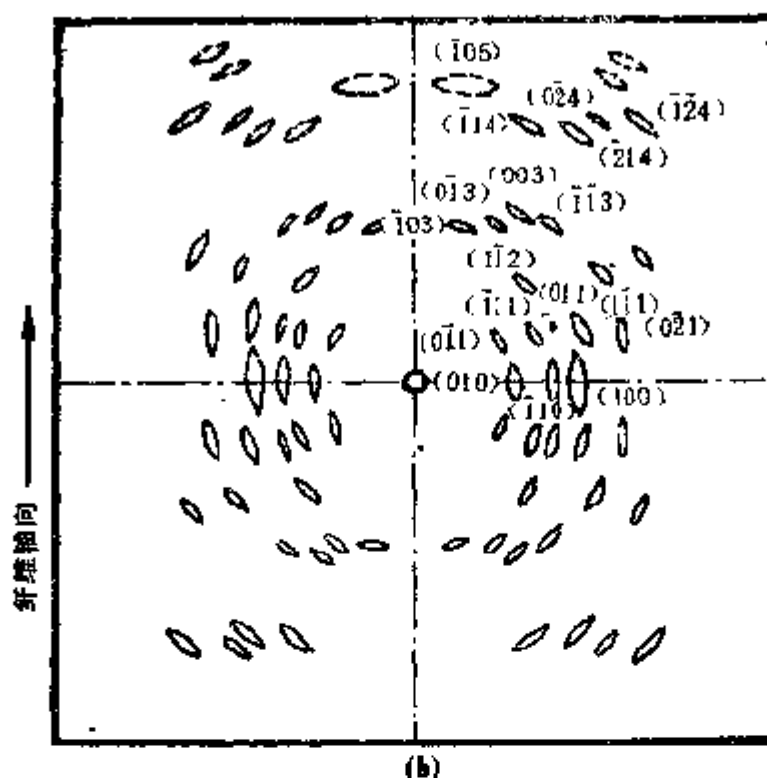
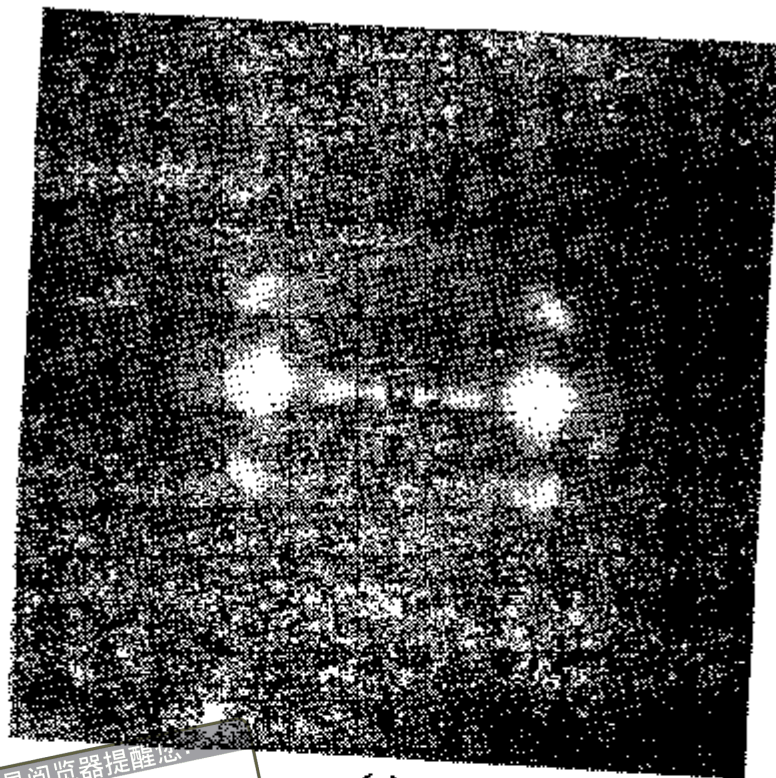


图2-6 (a)PET的正常纤维图 (箭头方向表示纤维轴向) (b)相应的衍射点指标 (其中虚衍射点为倾角 $20^\circ$ 的倾斜纤维图中出现的衍射点)

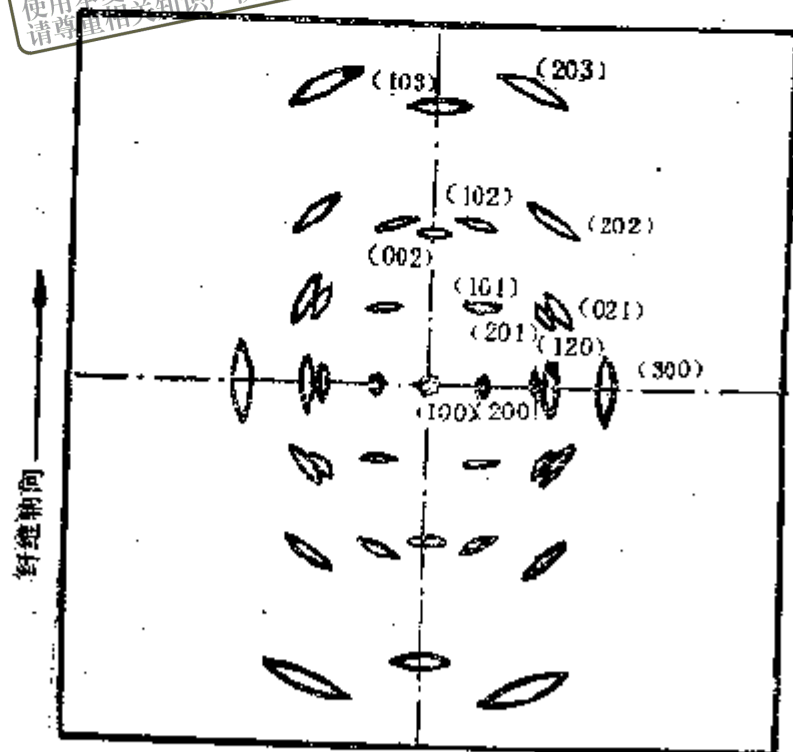
图，才能显现出来。在图2-6 (b) 中用虚点表示，在正常纤维图中不出现，而只出现在倾斜纤维图上的衍射点。

蚕丝的纤维图及其衍射点指标 图2-7(a)是桑蚕丝的纤维图；(b)是相应的常用衍射点指标。蚕丝的结晶就是丝心蛋白结晶。从丝纤维的衍射照片，通常认为它的晶胞属于正交晶系。三个晶轴长度为 $a=9.29\text{\AA}$ ， $b=9.44\text{\AA}$ ， $c=6.95\text{\AA}$ ；晶轴夹角均是 $90^\circ$ 。每个晶胞包含4个重复单元。晶区密度为 $1.40\text{g/cm}^3$ 。晶区的丝心蛋白分子由甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸组成，具有二次螺旋构象。晶轴 $c$ 与纤维



(a)

超星浏览器提醒您  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

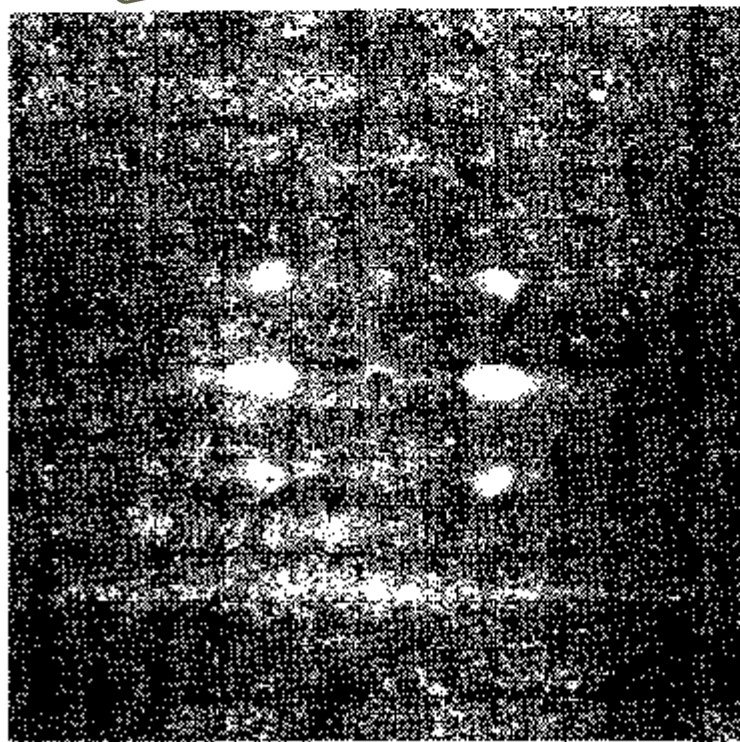


(b)

图2-7 (a) 桑蚕丝的纤维图 (b) 相应的衍射指标

维轴重合，也是分子链螺旋轴的走向。

等规聚丙烯纤维图及其衍射点指标<sup>[4]</sup> 图2-8 (a) 是成品等规聚丙烯的纤维图，(b) 是相应的衍射点指标。等规聚丙烯的结晶具有三种晶型，其基本晶型为 $\alpha$ 型和 $\beta$ 型。 $\alpha$ 结晶属于单斜晶系； $\beta$ 结晶属于六方晶系。 $\alpha$ 型在室温下是稳定的。在特定冷却条件下产生的六方 $\beta$ 型是不稳定的，只要在中温加热条件下就会转化为 $\alpha$ 型。快速淬火的聚丙烯可能形成晶粒尺寸很小的碟状液晶(Smectic)或液晶结构，但60℃以上的加热就足以使它转化为 $\alpha$ 型。等规聚丙烯的 $\alpha$ 晶型的晶胞参数为： $a = 6.65 \text{ \AA}$ ， $b = 20.96 \text{ \AA}$ ， $c = 6.50 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 99^\circ 20'$ 。每个晶胞包含12个重复单元。由此计算的晶区密度为 $0.936 \text{ g/cm}^3$ 。它的分子链具有三次螺旋构象。分子链的螺旋轴向沿着 $c$ 轴。图2-8 (a) 的纤维图



(a)

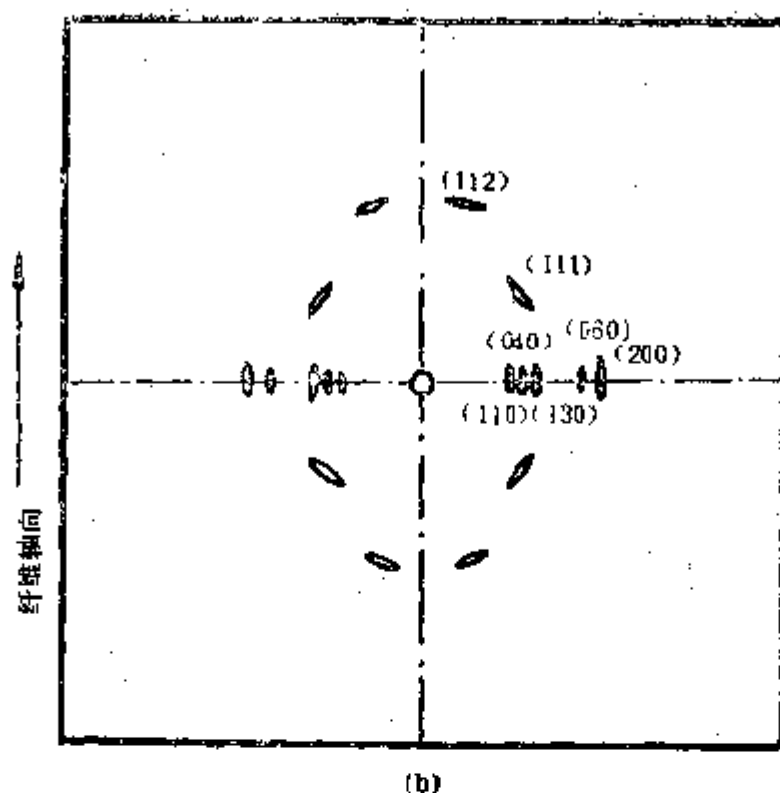
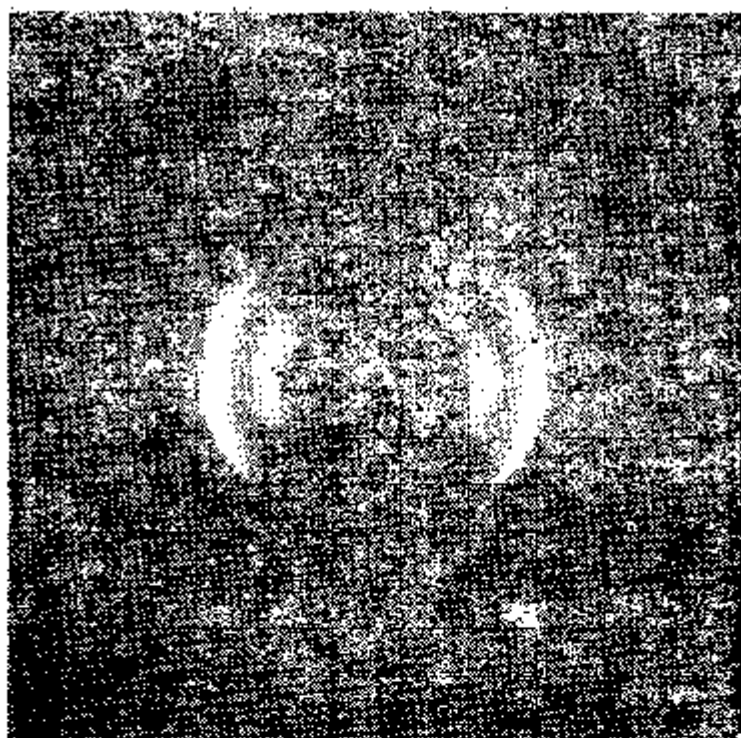


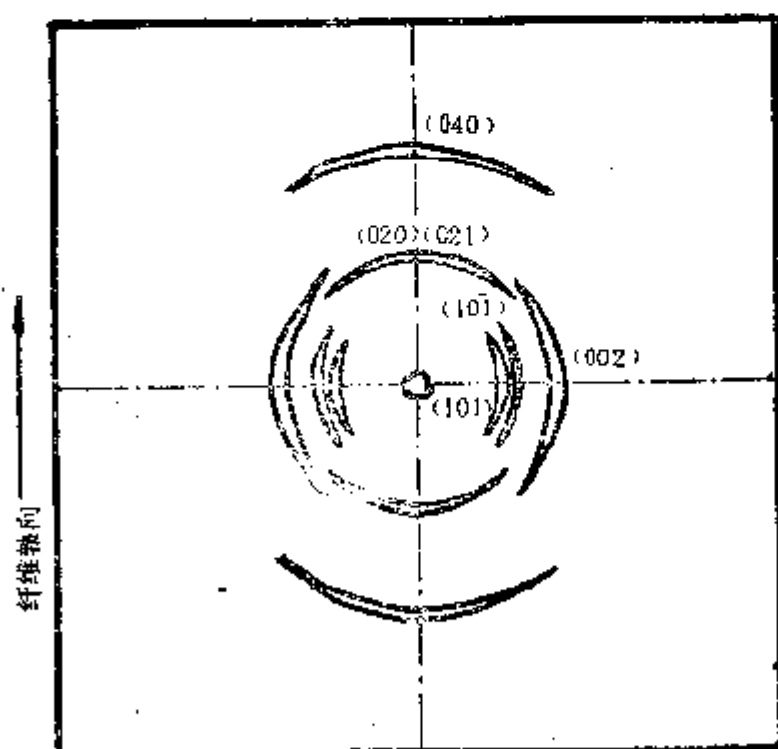
图2-8 (a) 成品等规聚丙烯纤维的纤维图  
(b) 相应的衍射点指标

中，晶轴 $c$ 与纤维轴重合，呈现 $\alpha$ 晶型的衍射点。然而，在某些特定的拉伸条件下，可能得到同一晶型的双取向纤维，有些粗纤度的长丝就有这种结构。在双取向纤维中，大部分 $c$ 轴沿着纤维轴，另一部分 $c$ 轴与纤维轴接近垂直。当然，双取向纤维的纤维图衍射点必定比图2-8 (a) 所示的要多。

原棉纤维的纤维图及其衍射点指标<sup>[5]</sup> 图2-9 (a) 是原棉纤维的纤维图；(b) 是相应的衍射点指标。棉主要由纤维素分子组成。纤维素分子可以组成多种晶型。最常见的晶型是纤维素I和纤维素II。纤维素分子组成天然纤维的绝大多数具有纤维素I晶型，只在再生纤维素纤维和丝光棉中才有纤维素II晶型。原棉纤维的结晶是纤维素I。I型的结晶属



(a)

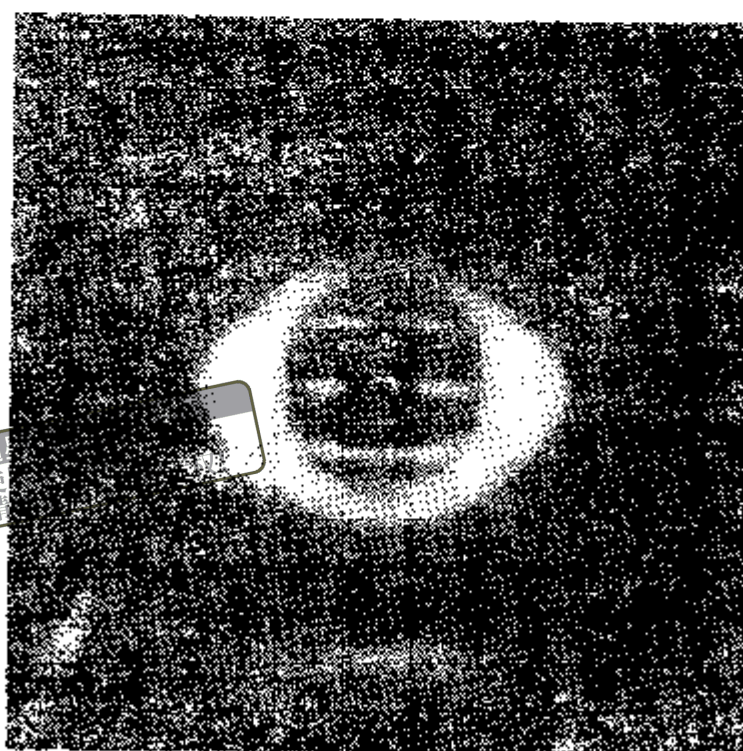


(b)

图2-9 (a) 原棉纤维的纤维图 (b) 相应的衍射点指标



于单斜晶系。它的晶胞参数为： $a = 8.20 \text{ \AA}$ ， $b = 10.3 \text{ \AA}$ ， $c = 7.90 \text{ \AA}$ ， $\beta = 83.3^\circ$ 。每个晶胞包含两条反平行链，4个重复单元。计算的晶区密度为 $1.625 \text{ g/cm}^3$ 。在棉纤维中存在三种不同尺度层次上的螺旋结构。棉纤维作为纤维本身的转曲宏观螺旋，微纤的螺旋结构和分子链的二次螺旋构象。晶轴 $b$ 就是分子链的螺旋轴方向。观察图2-9中赤道衍射弧(002)，它具有很长的弧，亦即具有方位分布的宽散性。对这个宽散性起主要贡献的是微纤的螺旋结构和微纤内的晶粒取向分散性。微纤螺旋的切线方向与纤维轴交角称为螺旋角。结晶区内分子链内和链间均存在氢键。图2-9中沿着子午线的衍射弧(020)与(021)产生重叠。子午线上有一定强度，又没有明显重叠现象的衍射弧，只有(040)衍射斑。



(a)

图2-10

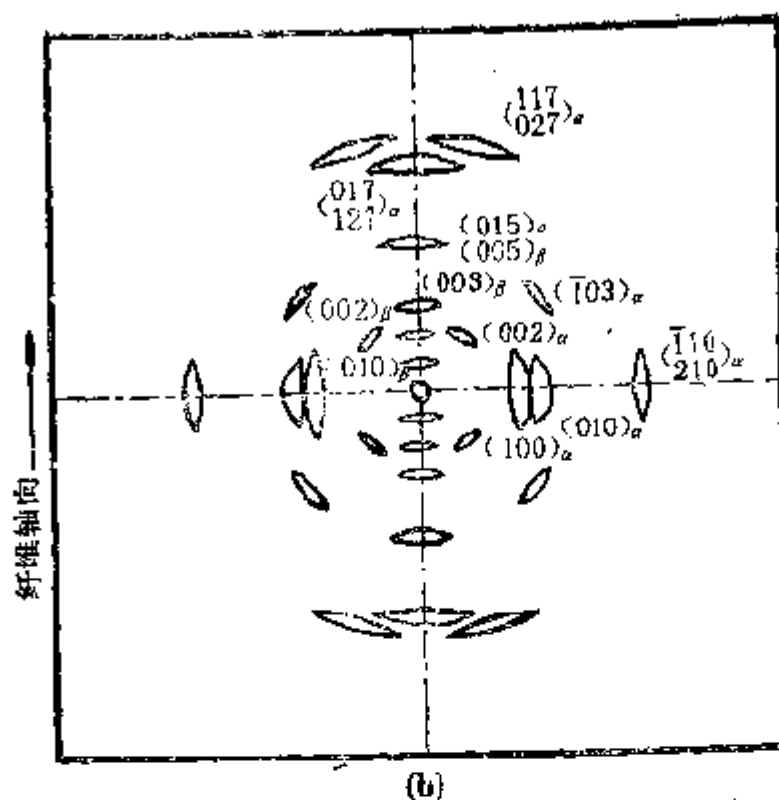


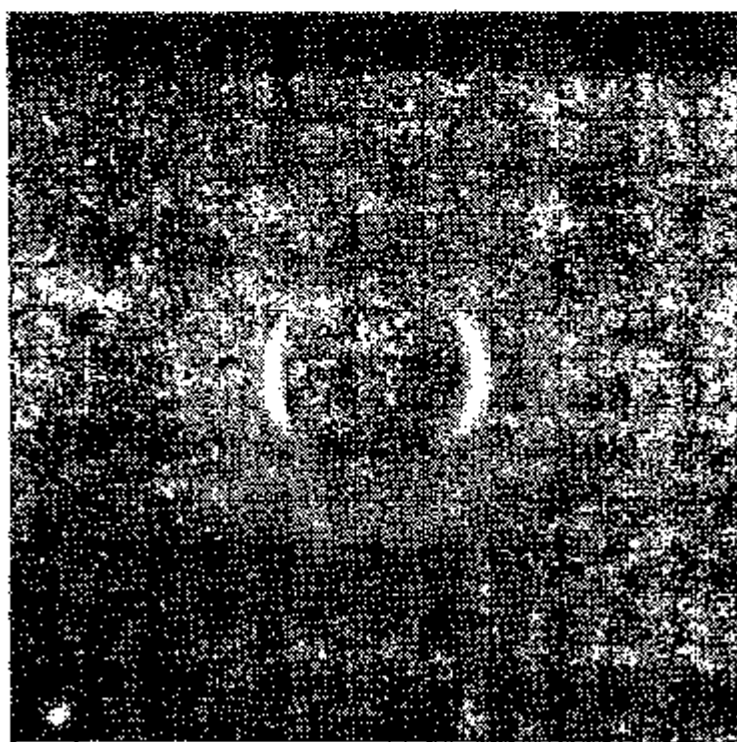
图2-10 (a)成品尼龙66长丝的纤维图  
(b)相应的衍射点指标

尼龙66的纤维图及其衍射点指标 图2-10 (a) 是成品尼龙66长丝的纤维图；(b) 是相应的衍射点指标。尼龙66即聚酰胺66纤维，其分子由己二胺和己二酸缩聚而成。通常在成品纤维中存在两种晶型， $\alpha$ 和 $\beta$ 型，以 $\alpha$ 型为主。它们的结晶均属于三斜晶系。 $\alpha$ 型的晶胞参数为： $a = 4.9 \text{ \AA}$ ， $b = 5.4 \text{ \AA}$ ， $c = 17.2 \text{ \AA}$ ； $\alpha = 48.5^\circ$ ， $\beta = 77^\circ$ ， $\gamma = 63.5^\circ$ 。每个晶胞包含一个重复单元。 $\beta$ 型的晶胞参数为： $a = 4.9 \text{ \AA}$ ， $b = 8.0 \text{ \AA}$ ， $c = 17.2 \text{ \AA}$ ； $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 77^\circ$ ， $\gamma = 67^\circ$ 。每个晶胞包含两个重复单元。两种晶型的c轴方向都是纤维轴向。在两种晶型中，分子沿着c轴均以平面锯齿状构象出现。氧原子稍偏离锯齿平面。在相邻分子的C=O和NH基团之间存在



在氢键。由于以氢键连成的分子片的堆砌方式不同,形成不同的 $\alpha$ 型和 $\beta$ 型结晶。 $\beta$ 型通常只呈现沿子午方向的衍射斑点。因为平面锯齿状的一个重复单元包含了7个锯齿,则第7层线衍射强度明显增强。 $\alpha$ 型计算晶区密度为 $\rho_\alpha = 1.240$ ;  $\beta$ 型为 $\rho_\beta = 1.248\text{g/cm}^3$ 。对图2-10 (b) 中的各个衍射指标,均注以 $\alpha$ 或 $\beta$ ,标志相关晶型的衍射贡献。

腈纶的纤维图及其衍射点指标 图2-11 (a) 是成品腈纶短纤维的纤维图, (b) 是相应衍射点指标。腈纶分子由首尾相接的丙烯腈单体加聚而成。在纤维图上明显显示赤道线上 $2\theta = 17^\circ$  和 $2\theta = 29.5^\circ$  的两条衍射弧。前者的弧长要长于后者。另外还有,分布于子午线两侧,弧长相连的非赤道衍射,其 $2\theta$  约为 $26^\circ \sim 27^\circ$ 。最初认为腈纶分子可以形成三维晶体。它的结晶属于六方晶系。晶胞参数为 $a = b =$



(a)

图2-11

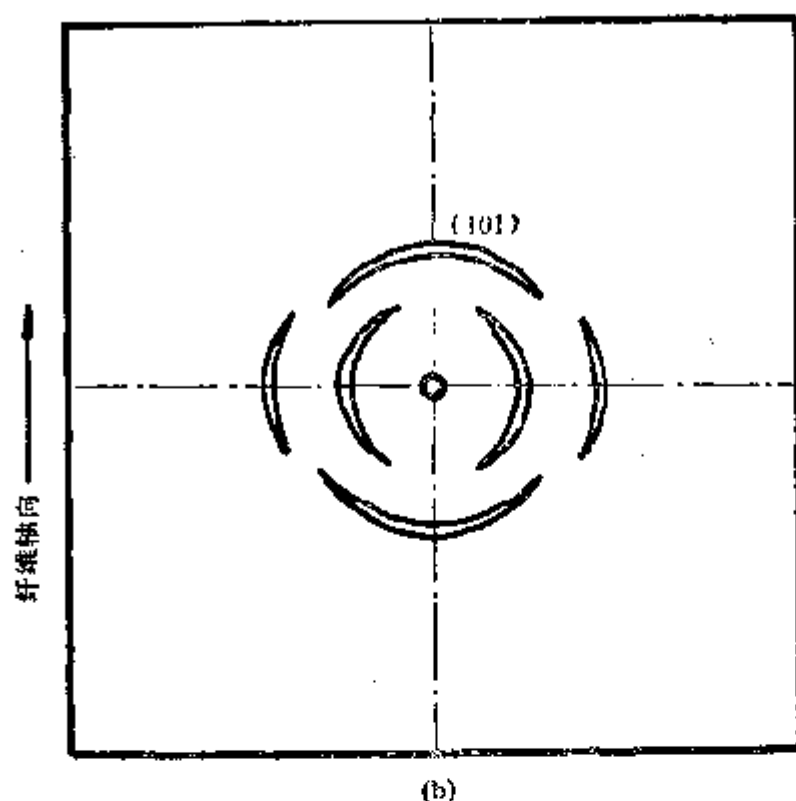


图2-11 (a)成品腈纶短纤维的纤维图  
(b)相应的衍射点指标

6.11 Å;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ 。它的晶轴c的长度在一定范围内可变。图2-11 (b) 中的衍射点指标就是在这个基础上决定的。然而,  $2\theta = 29.5^\circ$  的 (110) 衍射弧代表的取向 (即弧长度化) 优于  $2\theta = 17^\circ$  的 (100) 衍射弧; 弱而宽散的非赤道衍射 (101) 位置的不确定。这两个事实基本否定了腈纶具有三维结晶序态。

由于腈纶分子含有CN氰基, 这一基团的体积大、极性 强。同一分子的氰基相互排斥, 使分子具有螺旋构象。常用的腈纶中还常常加进第二或第三单体, 导致它的构象的不规则性。再加上不同分子之间氰基的偶极吸引力, 这个直径约 6 Å 的螺旋分子构象, 最终将具有不规则的曲折和扭转。这

就表明，沿着纤维轴向的c轴难以形成良好的周期结构。由此，在非赤道方向，不易产生明显的衍射点，最多只能如(101)衍射那样，弱而弥散。c轴轴长的不确定性正是这种不规则结构的反映。

然而，上述整个分子的不规则性并不排除局部链段规整性的存在。这些相邻的局部规整链段依靠分子间的氢键连结成二维有序分子片。(100)衍射正是分子片中分子链间距的反映。(110)衍射则反映了近于平行的分子片之间的距离。通常，腈纶只有完整性不佳的准晶区和具有相当侧序的非晶区。由于在腈纶中无法严格区分晶区和无定形区，所以常称腈纶的序态为侧序。

## 二、混纺纱的纤维图

各种混纺织物的经纱或纬纱，往往由不同的纤维组成。用X射线衍射纤维图可以有效地鉴别混纺的纤维组成。上述的各种纤维图表明，不同纤维确实具有不同的纤维图花样特征。只要这些纤维具有结晶或侧序结构，则衍射弧的位置和强度都是纤维的固有特征。衍射理论表明，混纺纤维中各个纤维的衍射图特征互不干扰，只有强度的叠加。这就是说，混纺纤维的纤维图必然是各个纤维的纤维图的简单强度重叠。某种纤维的含量越少，则它的特征衍射点越弱。所以，只要持有类似图2-6~图2-11的所有纤维的纤维图，则从这套标准图，可以鉴别混纺中的纤维组成，甚至从强度定性判断这一组成的含量范围。

在X射线衍射分析中，可以分析的最低含量往往与物相的结构、元素组成、结晶的完整性和晶粒尺寸有关，实际上并无固定的标准。对于常用纤维经验表明，最低含量应在1%~5%之间。由于常见纤维由轻元素组成，它的X射线吸

收较小，不必考虑X射线分析的样品可测量深度的问题。

由于纤维图要求纤维平行成束制样，而纱线往往是加捻的，制样时务必退捻，梳直，以保证获得良好的纤维图。

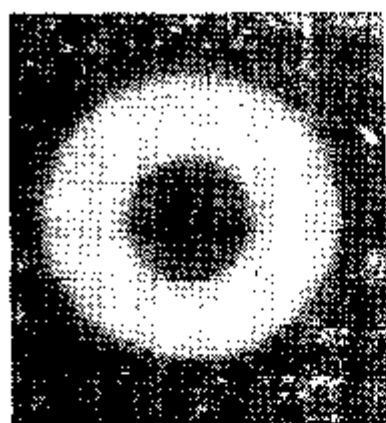
### 第三节 工艺和测量条件对纤维图的影响

#### 一、涤纶纺丝过程中的纤维图 and 结构状态变化

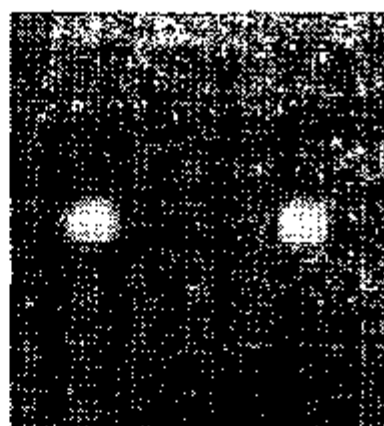
图2-12 (a) 是无油丝和常规速度（卷绕速度800~1200 m/min）纺出卷绕丝的纤维图。图上显示了各向同性的弥散圆环晕圈。由于卷绕丝有少许的局部取向，它的平均链间距可能与无油丝有所不同。尽管无油丝和卷绕丝的纤维图都似图 (a)，但反映链间距的晕圈强度极大值位置，即极大值的 $2\theta$ 角有所差别。通常，卷绕丝的相应 $2\theta$ 角比无油丝稍大些。总的说来，图2-12 (a) 反映了从整体角度的纤维中各向同性非晶现象。

图2-12 (b) 是拉伸3.5倍卷绕丝的纤维图。它只在赤道方向出现左右对称的弥散散射点，似乎是图 (a) 的散射晕圈向赤道两侧收缩而成。这表明拉伸过程导致分子链沿纤维轴的高度取向。它可能处于非晶状态，也可能存在杆状微晶。这种微晶的长杆方向沿着纤维轴，但它的横向尺寸太小，不足以在赤道方向形成明显的结晶衍射。其弥散晕点强度极大值所处 $2\theta$ 角将比图2-12 (a) 的情况要大些。这恰好反映了分子链高度取向后，平均链间距的减小。

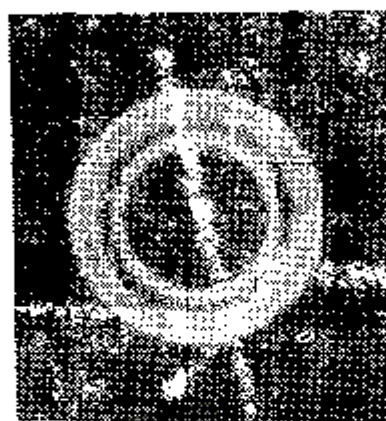
图2-12 (c) 是卷绕丝经180℃松弛热处理后的纤维图。由于松弛热收缩，取向完全消失，出现链折叠结晶。(c) 图上充分表现了各向同性的结晶衍射环。各个衍射环的 $2\theta$ 角



(a)



(b)



超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权(c)

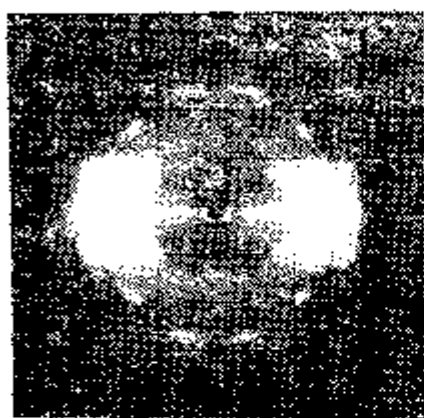
图2-12 (a) 涤纶卷绕丝 (b) 拉伸3.5倍卷绕丝  
(c) 180℃松弛热处理的卷绕丝纤维图

位置可以很好地与图2-6的衍射点对应起来。

成品涤纶 (PET) 的纤维图已示于图2-6。这个已经拉伸和热定型的成品纤维在纤维图上表现出分子链的高度取向和结晶。纤维图上的衍射点已基本按层线排列，每个衍射点只有较短的方位弧长。充分表现了它的取向结晶特征。通过仔细观察，仍可看到部分非晶晕。由于非晶部分也是高度取向的，故非晶晕仍集中于赤道两侧。

## 二、DMF溶剂处理的PET纤维图

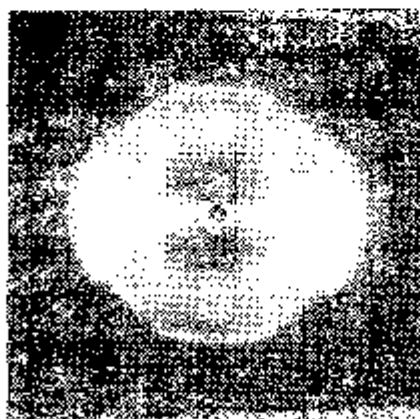
用溶剂处理改善聚酯(PET)纤维的染色性能,也是物理结构含义下的一个染色改进方法。二甲基甲酰胺溶剂(DMF)是一种强作用溶剂,作用速度极快,但有强烈的温度依赖性。图2-13是不同预处理温度  $T_i$  下 DMF 处理纤维的纤维图。图中表明,随着  $T_i$  的升高,各结晶衍射点沿着照片径向的分离越来越好,亦即衍射点沿径向的宽度变窄。通常,这个宽度



(a)



(b)



(c)

图2-13 聚酯长丝在不同温度  $T_i$  (a)原丝 (b)  $80^{\circ}\text{C}$  (c)  $140^{\circ}\text{C}$  DMF预处理后的纤维图

超星阅读器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！



标志着晶粒尺寸和结晶完整性。宽度越窄，则晶粒尺寸越大或结晶完整性越好。于是由图2-13表明，随着 $T_c$ 的升高，晶粒尺寸增大或结晶完整性提高。考察衍射点的方位分布，衍射方位弧长直接体现了晶区的取向。当 $T_c$ 升高时，衍射弧变长，表明晶区取向的下降。

观察衍射点的积分强度（即该点强度的总和），随 $T_c$ 的改变，无明显的积分强度变化。由此可以推测其结晶度随 $T_c$ 的变化不大。这样，DMF处理将主要影响纤维中非晶区的序态。随后的定量测量表明，随 $T_c$ 升高，取向非晶态含量下降。即表明，DMF处理温度的升高将促进非晶区的无序化，以利染色性能的改进。

### 三、棉纤维的丝光处理

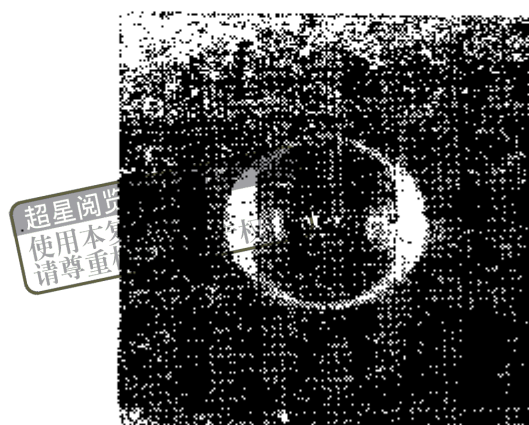


图2-14 经碱丝光处理后棉纤维的纤维图  
(浓度26%的NaOH溶液，23℃，1min)

用强碱溶液NaOH，KOH，LiOH或液氨，如三甲基苯基氢氧化铵对棉纤维进行丝光处理时，原棉纤维的纤维素I晶型（图2-9）可能不同程度地转化为纤维素II晶型。纤维素II是再生纤维素，如粘胶纤维的主要结晶形式。它的结晶

也属于单斜晶系，其晶胞参数为  $a = 7.9 \text{ \AA}$ ， $b = 10.3 \text{ \AA}$ ， $c = 9.1 \text{ \AA}$ ； $\beta = 63^\circ$ 。它的晶区密度值是  $1.630 \text{ g/cm}^3$ 。丝光棉的晶胞参数接近再生纤维素，但稍有差异。图2-14为浓度26%的NaOH溶液丝光处理（23℃、1min）后棉纤维的纤维图。它与纤维素I晶型的原棉纤维图（图2-9）明显不同。以赤道上的衍射弧为例，原棉中d值分别为  $6.01 \text{ \AA}$  和  $5.35 \text{ \AA}$  的  $(101)$  和  $(1\bar{0}1)$  衍射弧十分靠拢，并具有相近的强度。而  $3.94 \text{ \AA}$  的  $(002)$  衍射弧具有较强的强度。在图2-14所示的丝光棉纤维图上， $(101)$  衍射的d值变为  $7.19 \text{ \AA}$ ，而  $(101)$  和  $(002)$  衍射的d值分别取值  $4.42 \text{ \AA}$  和  $4.06 \text{ \AA}$ ，它们的位置靠拢，强度也相当。由于丝光处理，去除了棉纤维的天然转曲结构，改善部分的晶区取向。图2-14中各衍射弧的方位弧长较图2-9为短。这个实验事实证明了取向改善的结论。

通常认为包含链分子的平面具有较密的原子或电子密度（纤维素I的ab平面）。由纤维素I向纤维素II的晶型变化主要是，这些高密度平面在ac平面上的堆砌方式由交错方式变为平砌方式。因此，b轴长度没有变化。纤维素II的结构具有更大的热力学稳定性。于是，从I变到II较为容易，但反向的变化还没有直接出现过。

丝光过程涉及碱纤维素络合物的形成。它们的形成要求有足够的体积膨胀。纱线织成织物后，膨润行为受到了限制，造成织物中纤维素II转化率的降低。一种确定I→II转化率的最简单方法是比较碱处理前后，纤维图上  $5.8 \text{ \AA}$  处的赤道强度。这个衍射位置是纤维素I的一个最大值，又是纤维素II的强度极小值位置。

#### 四、尼龙6的晶型变化



在图2-10中曾显示过成品尼龙66的不同晶型的各自衍射行为。尼龙6也有类似的不同晶型表现。图2-15是尼龙6成品长丝的纤维图。急冷而未拉伸的尼龙形成非晶和不稳定的 $\beta$ 型晶体。 $\beta$ 结晶属于六方晶系。晶胞参数为 $a = b = 4.8 \text{ \AA}$ ，纤维轴向的 $c = 8.6 \text{ \AA}$ 。每个晶胞含有一个单体单元。晶区密度为 $1.10 \text{ g/cm}^3$ ，几乎与非晶区密度值相当。随着拉伸过程的进行，开始是 $\beta$ 晶型的取向。当拉伸比 $\lambda = 1.2 \sim 2.5$ 倍时， $\beta$ 取向达最大值。 $\lambda$ 继续增大，则 $\beta$ 晶型逐渐向更为稳定的 $\alpha$ 晶型转变。 $\lambda$ 越大或拉伸温度越高，则 $\beta$ 相随之减少，而 $\alpha$ 相增多。 $\alpha$ 晶型属于单斜晶系。晶胞参数为 $a = 9.56 \text{ \AA}$ ， $b = 17.2 \text{ \AA}$ ，纤维轴向的 $c = 8.01 \text{ \AA}$ ， $\beta = 67.5^\circ$ 。每个晶胞含有8个单体单元。晶区密度为 $1.235 \text{ g/cm}^3$ 。链构象为平面锯齿形状。 $\alpha$ 和 $\beta$ 相的含量直接影响纤维的力学性能，并受工艺条件的控制。利用X射线纤维图可以检知这一变化。

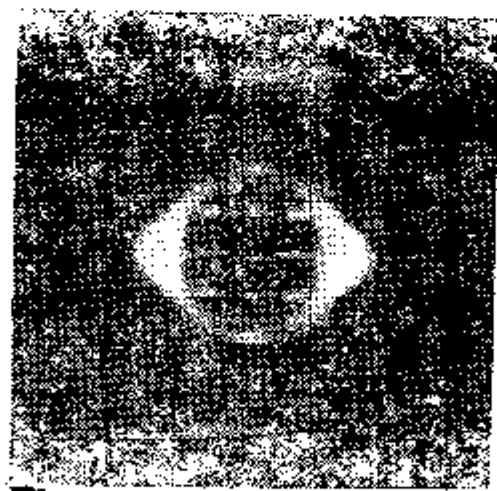


图2-15 尼龙6成品长丝的纤维图

## 五、共聚纤维的多晶相共存

以对苯二甲酸和乙二醇、己二醇为主要原料缩聚而成的聚合物，可以制成粘结强度较高的热粘性纤维。当1,4-丁二

醇与1,6-己二醇的相对摩尔比从30/70到90/10变化时, 共聚物的结晶相也随之变化。图2-16 (a) 是摩尔比为90/10的共聚纤维的纤维图。可以看出, 它基本上是聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的 $\alpha$ 型结晶相。这一结晶属于三斜晶系。晶胞参数为 $a = 4.83 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.59 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 99.7^\circ$ ,  $\beta = 115.2^\circ$ ,  $\gamma = 110.8^\circ$ 。晶区密度  $1.40 \text{ g/cm}^3$ 。图 (b) 是摩尔比为40/60的纤维图。它基本上是聚对苯二甲酸己二酯的结晶相。它与PBT- $\alpha$ 相的衍射点分布规律明显不同, 层线之间的距离也有差别。

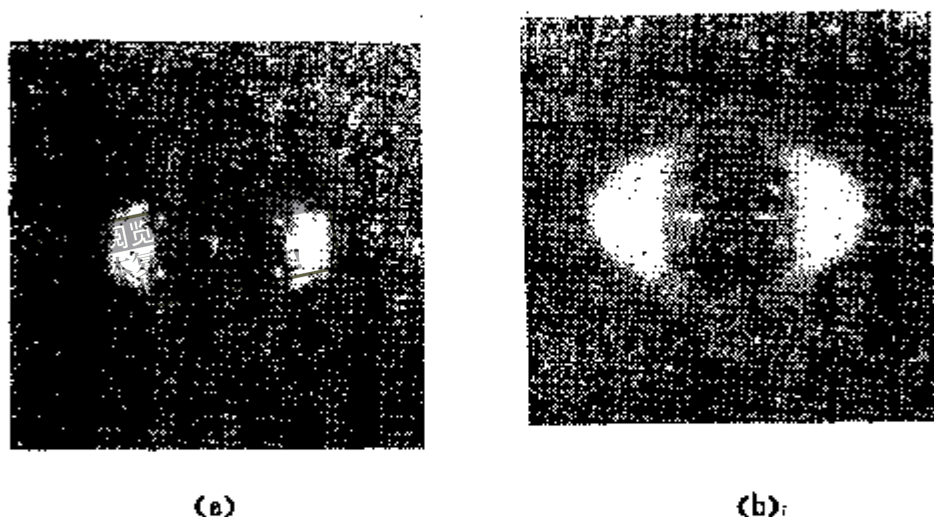


图2-16 多组分共聚热粘纤维的纤维图。  
〔其中1,4-丁二醇/1,6-己二醇的摩尔比分别为  
(a) 90/10 (b) 40/60〕

## 六、弹性纤维的拉伸行为

以二异氰酸酯, 如二异氰酸甲苯酯 (TDI) 或二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 等为硬段, 与分子量为 800~3000 的脂肪族聚酯或聚醚的软段, 缩聚后产生的嵌段共聚体具有很好的弹性性能。由它制得的纤维, 称为氨纶。硬段分子之间的氢键形成在外力作用下相对结构稳定的硬段区 (domain)。

它们可能是一种结晶，也可能是一种非晶状态，但都起着分子网络中的物理连结作用。软段具有很低的熔点（50℃以下），和高度的分子柔顺性。在无外力作用时，软段分子趋向于以卷绕构象存在。拉伸时，分子容易伸直。上述硬段和软段的性质，综合提供了弹性纤维的高延伸，低模量和高恢复性质。图2-17是一种氨纶的（a）未拉伸和（b）拉伸600%后的纤维图。在图（a）上未拉伸纤维不表现任何硬段或软段的结晶特征，即使是无取向的结晶特征也不曾出现。图中只有标志作为消光剂而掺入的锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 粉末环。拉伸600%以后[图（b）]出现有高度取向的结晶衍射点。由于不能在图（a）上找到同径向距离的衍射环痕迹，则这些衍射点不是硬段结晶的贡献，而是软段的结晶贡献。考察这些衍射点的分布，可以推得，这一弹性纤维的软段由聚四氢呋喃组成，而硬段是不结晶的。

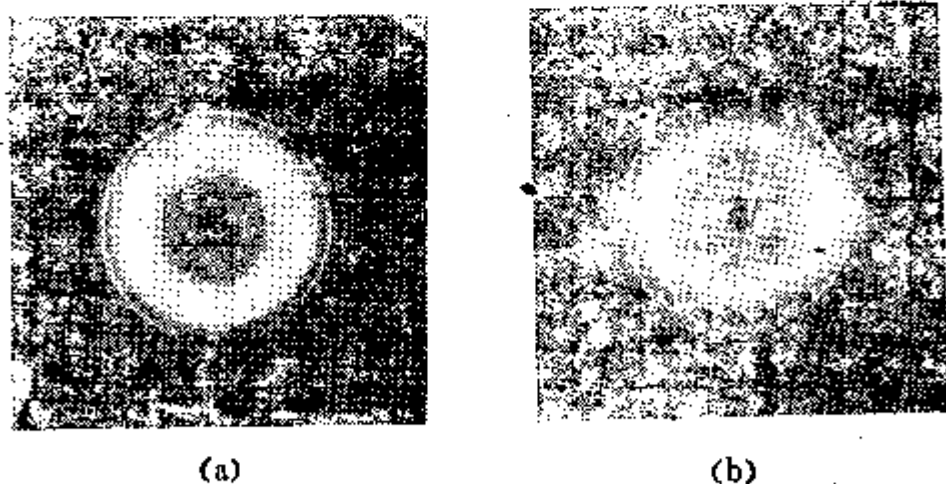


图2-17 (a)未拉伸氨纶纤维和(b)拉伸600%后的纤维图

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重版权！

## 七、纤维图的衍射特征与结构信息

在第一节中，已经大致描述了纤维图的衍射特征。图2-18

是一个纤维图的典型特征。在表2-1中定性地列出它的衍射

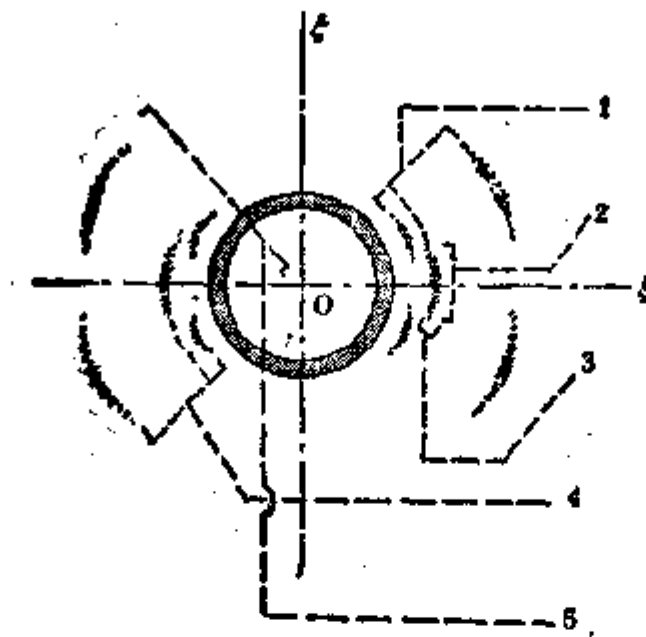


图2-18 纤维图衍射特征和结构信息 (见表2-1)

表2-1 纤维图衍射特征与结构信息\*

序号	衍射特征	结 构 信 息					
		晶格畸变	原子热运动	取向度	晶粒尺寸	非晶表现	结晶度
1	布拉格间距 $d$ 的变化	+++			+		
2	衍射弧长 $\varphi$			+++			
3	衍射线宽( $2\theta$ )	++	+		+++		
4	强度向着大 $2\theta$ 角迅速减小	++	++				
5	强散射背景	+	+			+++**	++

注 \* + 号表示相关程度, + 号越多相关程度越大。

超星阅读提醒你: 强散射背景中包含非晶晕, 而非晶晕的各向异性并表征了非晶区的各向异性。  
使用本复制品, 请尊重知识产权!

特征和结构信息的关系。表中的序号即图2-18中所标的相应标记数字。表中的某些内涵，前面尚未叙述，在以后各章中将作详细介绍。

应当注意，在倾斜纤维图中可能出现在正常纤维图中难以显现的近子午衍射点。例如图2-19中倾角为 $20^\circ$ 的PET倾斜纤维图。在子午线的 $2\theta = 43^\circ$ 附近显现明显的 $(105)$ 衍射点。这对于沿纤维轴向的晶粒尺寸测定和晶区取向度测定都是很方便的。把它与图2-6进行比较，差别是明显的。

有时在工作中也常常需要进行薄膜样品的衍射测定。薄膜样品缺乏纤维样品所特有的微观旋转对称性（以纤维轴为旋转轴），即使单轴拉伸膜也是如此。这样，以某一固定方位摄得的薄膜衍射图，可能不含有某些纤维图衍射点，并且强度分布也可能不同。当然，经过样品方位的变化，仍可显现出所有的衍射点，但处理过程较为复杂。



图2-19 倾角为 $20^\circ$ 时PET纤维的倾斜纤维图  
( $240^\circ\text{C}$ 处理后的长丝)

## 第四节 粉末法的物相鉴别

### 一、粉末照片的d值

在第一节中，已经叙述了粉末相机及其装片方法。粉末照相法所用样品量可以少至几毫克，对于定性鉴别比较方便。

若测定精度要求不高，可以采用底片的正装法或反装法。若要精密测定，则以后两种底片装法为佳。通常用面间距尺或比长仪来决定d值。由衍射的布拉格公式和粉末相机几何，可知

$$d = \frac{\lambda}{2} \csc \left( \frac{2L}{2\phi} \right) \quad (2-2)$$

式中：d——晶面间距或布拉格间距（Å），

λ——X射线波长（Å），

2L——同一衍射环对称线条在展平底片上的间距（mm），

φ——粉末相机的底片圆环直径（mm）。

只要确定了λ和φ，则可以自制一把2L—d尺，称它为面间距尺。在这把尺的长为2L处，刻上由式（2-2）算得的相应d值。对于粗略的估计，把面间距尺叠在底片上，即可读出各个衍射线条的d值。

比长仪是一种底片样品台可以长距离精密平移的测量显微镜。由它测得的2L值有较高的精度。它主要用于明锐衍射条纹的测定。对于高聚物结晶的宽条纹，由于寻找条纹位置的困难，必须再用测微光密度计加以配合。对宽而重叠的衍射条纹，用测微光密度计测出强度曲线。对强度曲线进行数据处理，最终获得d值和其他参数。大部分纤维的衍射条



纹也是宽而重叠的。一旦把纤维剪切成“粉末”后，它的粉末图的纤维“指纹”表征性远不如纤维图那样强。尤其是多种纤维剪切混合的“粉末”图，由于衍射条纹更为严重的宽散和重叠，几乎难以鉴别。唯一可能是对强度曲线进行数据处理。这种处理属于定量分析的内容。

纺织生产和研究中，使用粉末照相法分析的主要对象是结晶良好的消光剂、颜料、染料和各种添加剂。

## 二、相对强度

面间距 $d$ 值是鉴别物相的主要依据，另一个重要判别依据是衍射条纹的相对强度。一些无机晶体粉末，如消光剂 $\text{TiO}_2$ 等等，它的硬度高，结晶完整，则其衍射强度规律较为严格。不少有机晶体粉末，如颜料和染料等等，它的硬度低，结晶易畸变，则其衍射强度规律可能在一定范围内变动，然而，强度起伏的总趋势必须保持。

用第一节所述的标准强度卡可以很方便地目测相对强度。把底片和标准强度卡一起放在看片灯箱上，用目测法比较两者的黑度（即光密度）。若某一衍射条纹的黑度相当于强度卡上强度为 $I$ 的黑度，则对这个衍射条纹标以强度 $I$ 。一般说来，用这种目测法测得的强度对物相的定性鉴别已足够用，不一定要使用光密度计。

## 三、粉末衍射卡片组

每种结晶物质均有它特有的晶胞参数和原子排列，从而都有其独特的衍射花样。即使是粉末衍射，也没有发现过衍射花样完全相同的两种晶体。所谓粉末衍射的“指纹”特征就是 $d$ 值和强度 $I$ 。几种结晶物质混合得到的粉末衍射图将是各个单独晶相衍射条纹的叠加。叠加后的衍射强度取决于所属晶相的混合含量。这就是粉末衍射物相鉴别的基本原理。

粉末衍射卡片组 (X-Ray Powder Diffraction File), 简称为PDF卡片组, 提供了定性鉴别的方便。最初, 它由美国材料试验协会 (The American Society for Testing Materials, ASTM) 负责整理出版, 1969年起改由国际粉末衍射标准联合委员会 (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 进行编辑。有时也称它为ASTM 或者JCPDS 卡片。卡片分为无机和有机两大类, 分别建立各自的卡片编号和索引。

10

d	1a	1b	1c	1d	7		8	
1/2	2a	2b	2c	2d				
Rad. Cath. Sect.	A	1/2	Filter	Dist.	3	d Å	1/2	hkl
Sym.	h	k	l	A	C	4	d Å	1/2
Ref.	D	Ref.	mp	Color	Sign	5	6	7
6								

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知

图2-20 PDF 粉末衍射卡片内容

图2-20是一张空白的PDF卡片的内容。其中内容含义和符号表示说明如下:

1. 1a 1b 1c 为  $2\theta < 90^\circ$  范围内三根最强衍射条纹的面间距  $d$  (Å) (参见式(2-2)), 2a 2b 2c 分别是相应条纹的相对强度。其中定最强条纹的强度为100。



$\overline{1d}$ 和 $\overline{2d}$ 分别是面间距最大条纹的d值和相对强度。

3. [3]中均为实验条件, Rad.——X射线种类(如CuK $\alpha$ ),  $\lambda$ ——波长( $\text{\AA}$ ); Filter——滤波片或单色器(Mono); Dia.——圆筒相机直径(mm); Cut off——设备能测定的最大d值( $\text{\AA}$ );  $I/I_1$ ——测量强度的方法; Ref.——参考文献。

4. [4]中列出结晶学数据: Sys.——晶系; S.G.——空间群符号;  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ 分别为晶胞的三个轴长( $\text{\AA}$ );  $A = a_0/b_0$ ,  $C = c_0/b_0$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 分别为晶胞的三个夹角; Z——晶胞中包含化学式单元的数目;  $D_x$ ——X射线法计算的晶区密度( $\text{g/cm}^3$ )。

5. [5]中列出光学及其他物理性质;  $e\alpha$ ,  $nm\beta$ ,  $e\gamma$ 分别为折射率椭球的三个主轴方向的折射率值; Sign.——光性的正(“+”)或负(“-”);  $2V$ ——光轴间夹角;  $D$ ——密度( $\text{g/cm}^3$ ); mp——熔点; Colo.——颜色。

6. [6]中列出其他关于样品来源、制备方法和化学分析等数据。

7. [7]中列出物质的化学式及英文名称。有时在化学式后用数字表示单胞中的原子数, 用大写字母表示晶格类型。

8. [8]中列出矿物学名称或俗称。右上角标以★号表示本卡片数据十分可靠; 标以○号者可靠程度较低; 标以i者, 已进行指标化和强度测定, 但不如★号可靠; C表示数据是由理论计算得到的。

9. [9]中列出观察到的衍射条纹的d值, 相对强度  $I/I_1$  和衍射指标。

10. [10]处标以卡片序号, 以供检索查找。

#### 四、卡片索引

为了寻找有关可能物相的卡片，必须利用索引。PDF卡片的现有索引有三种，

1. 字母索引 (Alphabetical Index)：根据物相英文名称的字母顺序，类似辞典中排列方式进行物相名称排列。随之依次列出该物质的化学式，粉末衍射条纹中三根最强线的d值和相对强度，以及样品最强线相对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 标样的参考强度值I/I<sub>0</sub>。在对样品进行常规元素分析之后，可利用这一索引对可能形成的物相进行衍射鉴定。

2. 哈那瓦特法 (Hanawalt Method) 数字索引 (Numerical Index)：首先按最强条纹的d<sub>1</sub>值分组。各组d<sub>1</sub>值范围在每页的顶上标出。组内，按次强条纹d<sub>2</sub>值的减小顺序排列；d<sub>2</sub>相同时，按d<sub>1</sub>减小次序排列。每个物相列出八根最强条纹的d值、相对强度、化学式和卡片序号。每个物相以三条最强线的d<sub>1</sub>d<sub>2</sub>d<sub>3</sub>、d<sub>2</sub>d<sub>3</sub>d<sub>1</sub>和d<sub>3</sub>d<sub>1</sub>d<sub>2</sub>次序在索引中出现三次。当样品因畸变，晶粒尺寸等等形态因素改变强度比例时，这种编排是很有用的。

所列d值的足标标志相对强度；例如，X代表100，7标志70等等。当无法明确估计样品中的组成元素和物相时，要依靠衍射法鉴别物相，使用数字索引是很合适的。

3. 芬克无机索引 (Fink Inorganic Index)：此索引只用8根最强线的d值，而不使用相对强度值。这8个d值相应衍射条纹中的最强的4个都可作为代表物相的第一个d值。这样，每个物相在索引中将出现4次。这个索引的d值分组比数字索引更细。组内次序仍按第二面间距数值排列。每条索引除第一个d值外，其余d值由大到小向右排列，并用黑体字表示4条最强条纹。随后列出化学式和卡片序号。这个索引对于多相混合物或取向干扰相对强度值的情况，使用效果较

好。

4. 有机公式索引 (Organic Formula Index) : 按物相的化学式排列索引次序。先按碳原子数目由少到多先后排列; 碳原子数相同时, 再按氢原子数目依同样方法排列; 碳、氢数均相同时, 按字母顺序排列。化学式中的结晶水和离子基团则单独列出在分子式之后。这个索引对于已知元素组成的有机物相的鉴别, 十分方便。应当注意, 所列高聚物的公式索引, 仍按重复单元式排列。索引中还列出每一物相的 3 条最强衍射条纹、相对强度和卡片序号。

对于粉末状结晶物质, 摄得粉末衍射照片后, 用目测法获得  $d$  值和相对强度, 结合上述检索方法, 利用 PDF 卡片, 一般都可以完成物相的定性鉴别。

#### 五、纤维中结晶粉末物质的分析

如果要分析的结晶粉末已进入纤维内部, 若能选到合适的溶剂使纤维溶解, 而不影响要分析的结晶粉末, 可将溶液离心沉淀, 得到要分析的结晶粉末。由于它们在纤维中的含量往往只有千分之几到百分之几, 在实验室规模中, 离心沉淀所得样品量是很少的。于是, 它们的分析只能依靠照相方法。

也可把含有结晶粉末的纤维直接摄取纤维图, 由纤维图上的待测结晶粉末的衍射环获得它们的  $d$  值和相对强度。由于结晶粉末没有取向性, 衍射点形成完整的环状。而且它的良好结晶性, 使得它的衍射线宽明显小于纤维本身的大分子结晶衍射弧。由于这些特点, 容易从纤维图中区别出要分析结晶粉末的衍射贡献 (见图 2-17)。考虑到纤维图使用平板底片, 必须用不同方法来估算  $d$  值和相对强度。利用

$$\operatorname{tg} 2\theta = r/D \quad (2-3)$$

式中:  $D$ ——样品到底片中心的距离 (mm);

$r$  ——衍射环的半径 (mm)。

测得布拉格角 $2\theta$ ，代入  $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ ，求得  $d$  值。关于相对强度，除了先进行第二段中描述的粉末照相测定过程外，还必须乘以强度校正因子

$$\frac{1}{\cos^3 2\theta} \quad (2-4)$$

才获得与卡片数据可比的相对强度值。

为了尽可能获得较多的衍射条纹，应适当减小距离 $D$ ，并延长X光曝光时间。

## 第三章 物相的定量分析

### 第一节 X射线衍射仪

#### 一、多晶衍射仪的基本原理和构造

照相法的设备简单，它对X光源的稳定性要求较低，并且具有不同衍射方向之间的较好相对强度统计性。然而，它的缺点是灵敏度低。例如，5000个X光子( $\text{CuK}_\alpha$ )在底片上只能形成勉强可辨认的斑点；在使用计数器(X光量子检测器)时，5000个计数的统计相对标准偏差可达1.4% (通常，N个计数的统计相对标准偏差约为 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ )。由此看来，

计数器法具有高灵敏度和高精度的特点，这将有利于定量分析。

用计数器法记录 $2\theta$ 从 $3^\circ$ 到 $180^\circ$ 的衍射谱的仪器称为宽角衍射仪。而常规分析中使用最多的是其中的多晶衍射仪。多晶衍射仪的核心部件是宽角测角头(Wide-Angle Goniometer)。图3-1为宽角测角头的结构示意图。G为测角圆，平板状样品S的衍射表面通过G的圆心。衍射表面与图平面垂直。X光源I是线焦斑安排，焦斑长方向也垂直于图平面。I和接收狭缝RS均落在圆周G上。发散狭缝DS控制入射到样品S上X射线束的水平发散度。防散射狭缝SS防止杂散X射线进入计数管。RS所在的角度位置就是仪器所指示的 $2\theta$ 角位置。计数臂E上固定着SS，RS，Soller狭缝 $S_1$ 和计数器C。E

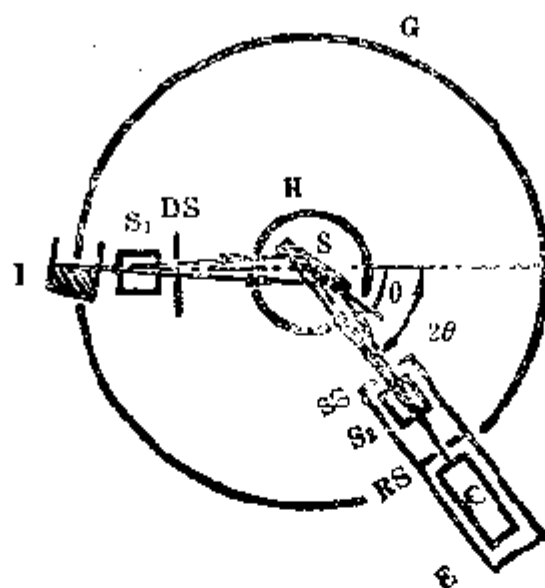


图3-1 宽角测角头结构示意图

I—X光源 S<sub>1</sub> S<sub>2</sub>—Soller狭缝 DS—发射狭缝  
S—样品 H—试样台 SS—防散射狭缝 RS—  
接收狭缝 C—计数器 E—计数管 G—离角圆

绕G的圆心转动，以改变RS的 $2\theta$ 位置。固定样品的试样台H同样可以绕G圆心转动。H和E的转动有三种方式：H不动，E转动，称为 $2\theta$ 运动；E不动，H转动，称为 $\theta$ 运动；E和H都转动，但E的旋转角始终是H旋转角的两倍，称为 $2\theta/\theta$ 联动。图3-1正处于 $2\theta/\theta$ 联动方式。Soller狭缝由一系列等间距平行排列的金属薄片组成，薄片平面与入射或衍射方向平行。它的目的是限制入射和衍射线在图平面垂直方向上的发散度。由于薄片间距是固定的，它对垂直发散度的控制程度也是不能改变的。DS，SS和RS的宽度可以改换，于是可能改变射束的水平发散性，获得所要求的角分辨率和强度。关于转动运动的速度控制，可以采用等角速度进行连续扫描，然后记录扫描过程中每一时刻的计数率，得连续扫描谱。

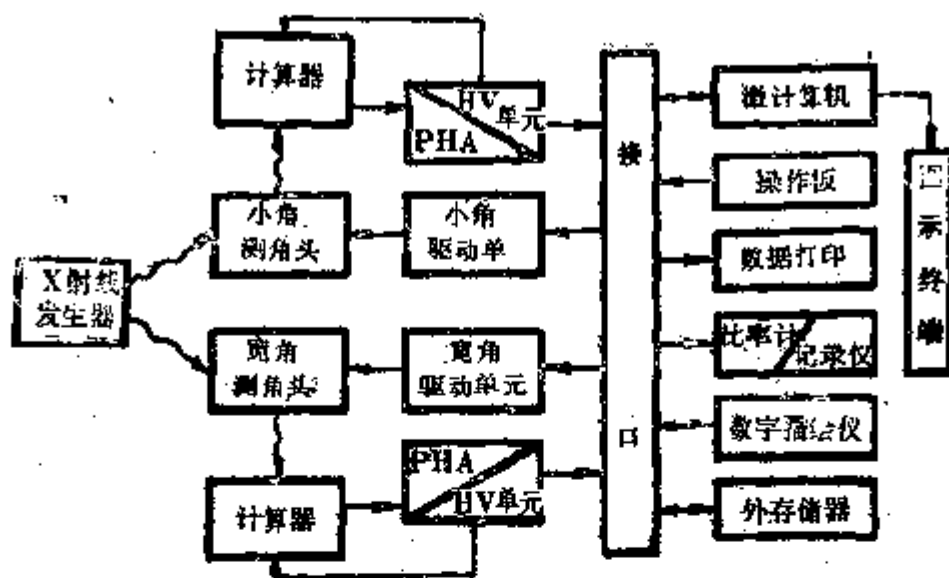


图3-2 典型衍射仪流程图 (Rigaku D/max系列)

~~~~~ X光传递    → 电信号传递

也可用等间隔步进方式进行步进扫描。把每一步的步进间隔称为步宽。每次步进后，计数臂停留在某个 $2\theta$ 位置上的时间称为收集时间。在收集时间内得到的计数数目对位置 $2\theta$ 作图，得到步进扫描谱。也常称收集时间为计数时间。

典型的多晶衍射仪（包括小角散射部分）的各部件的关系流程图见图3-2。由高稳定的X射线发生器发出的X光进入测角头。按测角头的限制光路和运动安排，测得样品在衍射角（ $\theta$ 或 $2\theta$ ）的光子计数。测角头运动由驱动单元的步进脉冲驱动。高压（HV）单元提供计数器所需的高电压和直流低压。由计数器送出的X光子电脉冲在脉冲高度分析器（PHA）中先行线性放大。由于电脉冲幅度随X光子波长而变，经PHA选出一定幅度大小的电脉冲，这就完成了一种X光子单色化过程。微计算机按操作板上的选定对这些单色脉冲进行定标（Scaling）处理，可用定时计数或定数计时

(D/max 系列只能进行定时计数)。所得结果可用图形式记录在数据描绘仪上, 或打印在数据纸上。若用比率计获得每秒光子计数, 即计数率, 则可将比率直接输到模拟量记录仪上, 以图形式记录下来。外存储器可以是盒带或软盘机。图示终端可对数据进行简单的初步编辑、整理和计算。

X光源的稳定性是影响整机稳定性的主要因素。电压、电流和机械稳定性对光源强度均有影响。当旋转靶发生器用于高分辨测定时, 冷却水的流量和水温对衍射强度均有明显影响。靶面的沾污物质主要是X射线发生管中的灯丝成分W(钨)和真空油扩散泵或旋转封油的C(碳)。前者产生衍射图中的 $W L_{\alpha 1}$ 衍射条纹; 后者将主要产生高的散射背景, 并降低靶金属产生X射线的转换效率。

早期使用的盖革计数器(Geiger)已几乎淘汰。固态计数器由于需要低温装置而很少使用。目前普遍使用的计数器是正比(Proportional)和闪烁(Scintillation)计数器。正比计数器为气体电离型。闪烁计数器由荧光单晶(闪烁体)和光电倍增管组成。两者均能与PHA相配合。前者的单色化程度优于后者, 但量子计数效率不如后者。商品衍射仪大都装备闪烁计数器。位敏正比计数器(PSPC)是在正比计数器基础上发展起来的。它利用电子学的位置扫描方式代替图3-1中机械臂E的旋转扫描。它主要适用于 $2\theta$ 运动方式。这样, 它既有照相法中各衍射方向的同时测量性质, 以利不同方向统计性的改善; 又有衍射仪的高灵敏度特征。用它进行谱图测量所需时间往往只有普通机械扫描的 $1/10 \sim 1/100$ 。因为PSPC的价格昂贵, 至今还不普及。

国产BD-80多晶衍射仪(北京大学仪器厂制造)由宽角测角头、操作板、记录仪、微计算机、外存储器和描绘仪组



成。

## 二、衍射几何安排和吸收校正

由于样品类型和所要获取信息的不同,则可能采用下列各种不同的衍射几何安排,有时也组合两种衍射几何的数据加以统一处理。图3-4为平板状样品的三种衍射几何安排示意图。

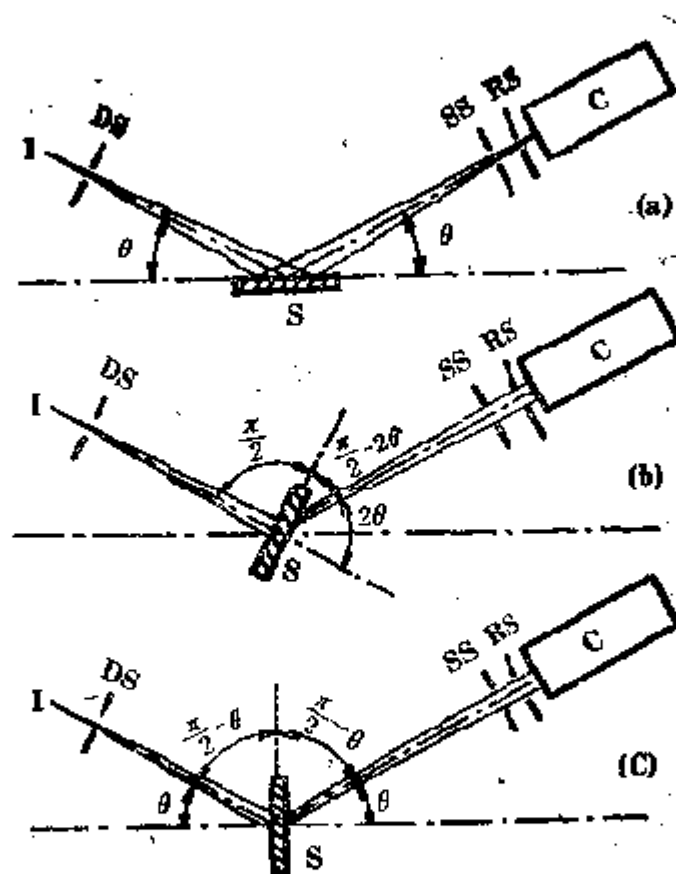


图3-3 平板样品的衍射几何安排

(a) 对称反射 (b) 正交透射 (c) 对称透射

其中符号意义同图3-1

**对称反射** 由图3-3可见,它必须采用 $2\theta/\theta$ 联动方式。当 $2\theta = 0^\circ$ 时,样品平面与入射X射线平行。光源与计数器对称分布在样品平面法线的两侧。由于这个几何安排中衍射线

具有拟会聚性质，所得衍射谱的角分辨率较高。然而，当 $2\theta$ 角很小时，由发散狭缝DS所限制的人射光束容易打出样品以外，导致小角度处衍射强度的非正常下降。它的 $2\theta$ 最低测定限约为 $6^\circ \sim 20^\circ$ 。DS越宽，则 $2\theta$ 的最低限越大。

这一几何常取DS宽度与SS相同。宽度增大，则强度上升，而分辨率下降，反之亦真。另外，DS越宽，则低 $2\theta$ 角处的峰的对称性越差。RS宽度对分辨率影响较大，通常取分辨率和强度两因素的折衷值， $RS = 0.2 \sim 0.4\text{mm}$ 。

对于高吸收（以样品所含原子的原子序数为准，通常原子序数越大，则样品对X射线的吸收较高）的粉末样品，只要样品厚度大于 $0.1\text{mm}$ ，就可得到最大衍射强度和优异的分辨率。就大多数有机高聚物和服用纤维而言，它们对X射线的吸收较低，只能采用兼顾强度和分辨率的厚度折衷值。样品厚度折衷值的较佳范围为 $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ 。由于低吸收样品具有相当的厚度，则必须进行吸收校正，以去除吸收路径的不同对衍射强度的影响。低吸收样品尤其影响 $2\theta < 30^\circ$ 处的峰型。对于纤维样品，要制成具有大平表面的平板状样品较为困难。此时，若用对称反射法测定 $2\theta < 30^\circ$ 的谱就更不合适，吸收校正就显得更为必要。

由于 $2\theta$ 角不同时，入射或衍射线在样品中所经过的路径长度不同，产生不同 $2\theta$ 角的吸收差别。就高吸收样品而言，由于较薄的样品厚度就足以获得最大衍射强度，故不必进行吸收校正。对于低吸收样品，即使厚度在 $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ 之间，它还不足以产生最大衍射强度，仍然偏“薄”。必须进行体积吸收校正。即对实验强度除以因子

$$1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right) \quad (3-1)$$

式中： $\mu$ ——样品的线性吸收系数，

$t$ ——样品厚度 (cm)。

**正交透射** 样品平面与入射X射线正交。只采用 $2\theta$ 运动方式。计数器接收透过样品的衍射线。当然，它们不再具有对称反射安排中的衍射线拟会聚性质。对同样的DS宽度，则被照射的样品面积远小于对称反射。但是，正交透射的 $2\theta$ 测量最低限只受入射线宽度的限制。 $2\theta$ 可测最高限通常为 $85^\circ$ 。

这一几何所用RS的宽度比DS大得多，是为了收集到足够的强度。仪器加宽较甚，导致分辨率降低。此时要获得最大衍射强度，平板样品的最佳厚度 $t_m$ 应取为

$$t_m = 1/\mu \quad (3-2)$$

式中 $\mu$ 为样品的线性吸收系数。

对高吸收样品，则 $t_m$ 甚小，制样困难（指粉末样品），很少使用正交透射法。对低吸收样品，如聚乙烯（PE）， $t_m$ 近似为3mm。这样大的厚度必然降低了已经不高的分辨率。为此，在一般情况下，仍兼顾强度和分辨率，取样品厚度为0.5~1.0mm。

其吸收校正过程是实验强度乘以因子

$$\frac{\mu t(1 - \sec 2\theta)}{e^{\mu t(1 - \sec 2\theta)} - 1} \quad (3-3)$$

由式（3-3）看出，当厚度 $t$ 减小时，这个吸收校正的影响也随之越小；这与对称反射吸收校正的情况恰好相反。

**对称透射** 这个几何安排必须采用 $2\theta/\theta$ 联动方式。当 $2\theta = 0^\circ$ 时，样品平面与入射X射线正交，光源与计数器对称分布在样品平面的两侧。这个安排也没有拟会聚性质，故分

分辨率较差。它与正交透射安排不同之处是， $2\theta$ 测量上限可达 $160^\circ$ 以上。DS、SS和RS的布置类似于正交透射。样品厚度要求也类同。对于纤维样品的 $2\theta$ 全范围衍射谱测量，对称透射是极为有利的。

对称透射几何安排的吸收校正为实验衍射强度乘以因子

$$\frac{1}{\sec\theta} e^{[-\mu(1-\sec\theta)]} \quad (3-4)$$

样品厚度越薄，则吸收影响越小。

### 三、测量条件的选择

根据所要获取的数据，确定实验中应达到的精度。高精度的仪器除了必须加以精确的调整以外，如果没有适当的测量条件配合，仍不可能获得满足精度的可靠数据。

**连续扫描** 对 $2\theta$ 位置进行等角速度为 $V_s$  (度/min) 的运动，获得计数率随 $2\theta$ 角 (即随时间) 而变化的连续曲线。把计数脉冲转换成计数率模拟信号的比率计，具有一个重要的实验测量条件参数，即时间常数 $T$ 。 $T$ 大，则统计误差小，可以抑制噪声。然而电子线路也随之增加惰性，频率响应慢，容易丢失谱图细节。如果 $T$ 值过大，还能引起线型不对称宽化，峰值下降和峰位置向扫描方向偏移。 $T$ 过小，则噪声较甚，以致弱峰的辨认和定量都较为困难。 $T$ 的合理取值应为

$$T = \left(\frac{1}{2} \sim 1\right) 30 \frac{V}{V_R} (\text{s}) \quad (3-5)$$

式中 $V$ 为RS狭缝宽度的角度值。

此外，当 $TV_s \leq 60$ 时，分辨率较好； $TV_s$ 越大，则衍射

谱的分辨率下降， $TV_e \geq 180$ 的值是不可取的。

连续扫描时，计数率的统计相对标准偏差为

$$\sigma(\%) = \frac{1}{\sqrt{2TN}} \times 100 \quad (3-6)$$

式中N为计数率。

由于T受到式(3-5)的制约，不可能在大范围内变化，因此对于不高的计数率N，所得相对标准偏差 $\sigma$ 就不可能很小。这表明，连续扫描的统计规律不可能理想地调节。

由于测量省时，测量参数简单，则在大量粉末样品的定量工作和纤维样品定量要求不高的工作中，连续扫描是常用

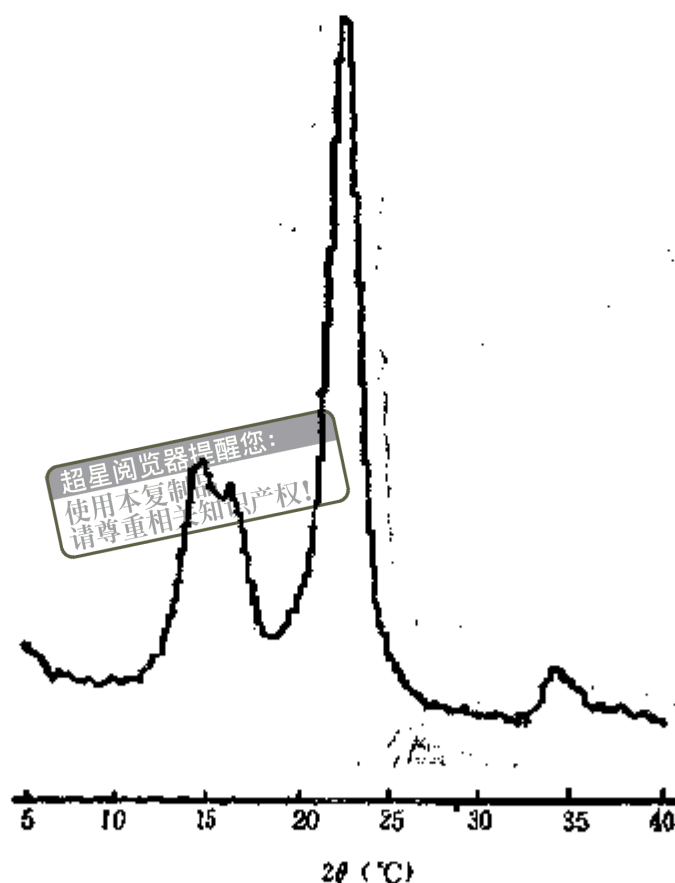


图3-4 平行排列原棉纤维板状样品的赤道步进扫描谱  
步宽 $0.2^\circ$  收集时间10s  $\text{Cu K}\alpha$ , Ni滤波, 对称透射

的扫描方式。

**步进扫描** 也称为阶梯扫描。可使用定时计数法或定数计时法，以前者为常用。由定时计数法得到的步进扫描曲线不是连续的，而是图3-4所示的阶梯形状。其纵坐标是每步停留时间（即收集时间）内的计数数目。

步宽的选择取决于样品谱图本身的分辨情况和所求参数的精度要求。对于弥散而占据较大角度范围的谱，如非晶物质分析，则步宽可取 $0.5^\circ$ 以上。纤维物质的衍射峰也较宽散，步宽可选 $0.05^\circ$ 。即使测定纤维中的晶粒尺寸，取 $0.02^\circ$ 步宽即可。只有良好结晶物质的锐峰，才采用低于 $0.01^\circ$ 的步宽。对较大角度范围纤维谱的计算机分峰拟合，要保证拟合的可靠性，可加细测量点，取步宽 $0.05^\circ \sim 0.2^\circ$ 之间。要得到一个峰的各种细节参数，则采用步宽值使这个峰所跨的总步数 $\geq 20$ 是合适的。

步进扫描的统计误差与计数值有关。定数计时法可以保证每个测量位置具有同样的统计误差。但此法往往在不重要的低计数背景中消耗过多时间，因此并不常用。在定时计数法中，收集时间越长，统计误差越小。当背景计数少于总计数

的 $1/10$ 时，则有关峰值总计数 $N$ 的相对标准偏差为 $\frac{1}{\sqrt{N}} \times$

100(%)。对于大部分物质的衍射分析工作，1%的相对偏差已足够。这就要求控制收集时间，使谱图中重要信息区域的计数达到 $10^4$ 。在步进扫描时，只要有一定的峰/背比，通过加长收集时间，可得到统计性很好的步进谱。所以，步进扫描很适合弱峰的显示。

由于步进扫描不产生因扫描方式引起的线型畸变和峰位置移动。所以，它常用于晶粒尺寸、非晶分析、结晶度、取

向度和小角散射测量的定量工作。

#### 四、制样技术和洛仑兹因子

待分析的无机化合物，常常结晶良好，并有相当的硬度。通常用玛瑙研钵把样品研磨成颗粒尺寸小于 $5\mu\text{m}$ 的粉末。定量分析要求较高时，须用分样筛分级筛选。一般情况，研磨到用手指挤摸时，细腻无明显颗粒感即可。将研磨后的细粉用手挤压在薄板内框中，利用粉末的自聚集能力与框架一起成型。用厚玻璃板作为成型工作面，并以与玻璃接触过的样品表面作为衍射表面。这样制得的粉末样品，基本具有各向同性的无规取向。由于各个衍射点在一定制样方式下的反射时间不同，反射时间长则实验表观强度大。为此，引入洛仑兹(Lorentz)因子对实验衍射强度加以校正，即用因子 $L$ 除实验强度。上述各向同性无规取向样品的 $L$ 因子为

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (3-7)$$

有机和高聚物晶体硬度通常较低，研磨不能过份，颗粒也不可能太细。用上述过程制成的样品有时可能出现一定的取向效应。这种效应虽不影响面间距 $d$ 值，但对衍射条纹的强度分布有相当的影响。应在定性或定量分析工作中注意这一效应。

为了消除取向，常把纤维样品剪切为长度小于 $0.5\text{mm}$ 的小段，再用上述过程制样。衣着用纤维的直径均小于 $20\mu\text{m}$ ，则剪切成的小段仍有很大的长/径比。实际上，在用手挤压样品成形时，大部分小段仍“躺”在工作平面上。其实际效果与第二章中旋转纤维图或衍射仪的旋转样品台类同。它们并不能使样品达到各向同性无规取向，而是完成了样品在衍

射表面上的消取向，即接近单面取向。对于这两种有一定取向效应的样品，也可以粗略地用式 (3-7) 作为洛伦兹因子  $L$ 。

适合纤维研究的纤维样品台（纤维附件）的结构示意图见图3-5。纤维平行排列夹在上下两个牵伸滑块之间。滑块上下可调，供纤维牵伸用。方位盘旋转时带动纤维进行方位扫描，以获得方位扫描谱，研究纤维的结晶和分子链取向。 $\theta$  驱动盘绕测角头转轴旋转，可以改变纤维与入射X射线的相对方向，或作  $2\theta/\theta$  联动方式驱动。这个附件经适当改制亦可使用平行排列纤维组成的平板状样品。纤维附件原先使用X光点焦斑源，改制后应当使用线焦斑源。

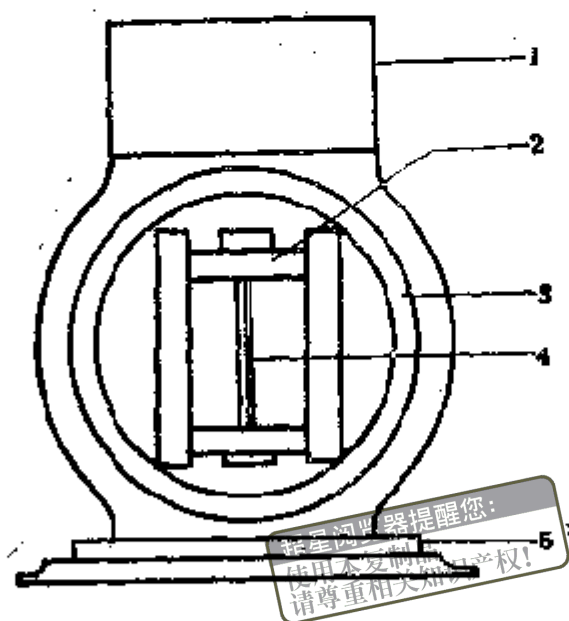


图3-5 纤维附件结构示意图

- 1—方位驱动机构 2—牵伸滑块 3—方位盘  
4—纤维 5— $\theta$ 驱动盘

纤维附件的  $L$  因子取值与式 (3-7) 不同，这是因为纤维中分子链高度取向的缘故。当入射X射线与纤维轴垂直



时，洛仑兹因子应取为：对非子午衍射

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta \sin \rho} \quad (3-8)$$

式中 $\rho$ 为衍射点倒易矢与纤维轴夹角。

关于倒易矢将在第四章中叙述。对于子午衍射点

$$L = \frac{1}{t \sin \theta^2 \cos \theta} \quad (3-9)$$

式中： $t = 0.815\beta_{1/2}$ （弧度），

$\beta_{1/2}$ ——方位角方向该衍射点强度半高全宽度的一半。

要获取近子午衍射点，上述各制样方法必须在对称透射几何安排中才有可能。若希望得到纤维的高分辨子午衍射峰，则可使用截面样品架（图3-6）。把纤维穿入内框平行排列紧密，用压块压紧纤维。最后用刀片切平露出的纤维，即得如图的平整纤维截面。在对称反射几何安排中，可以获得强度和分辨率均良好的子午衍射峰。

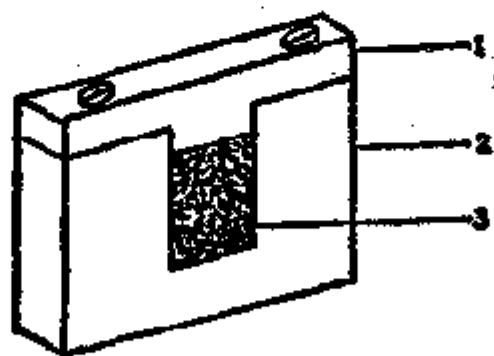


图3-6 衍射仪用纤维断面样品架

1—有固紧螺钉的压块 2—框架 3—纤维断面

## 五、衍射仪实验方案的确定

衍射仪精确利于定量，然而它获得的信息终究只包含计

数器的水平圆周扫描，其他衍射方向的情况无法从一次扫描过程中完全明了。对于纤维之类有优势取向的样品，这一情况更为突出。照相法有利于整体信息的一次获得。由此建议对于衍射表现不明了的样品，先行照相法，待从中发现差别和变化后，再就照相的特征决定衍射仪的实验方案。

快速的连续扫描对于实验条件的摸索，以及对于精确定量步进扫描实验参数的选择，是方便的先行工作。这样可以避免因步进参数选择不当而消耗实验机时。

## 第二节 定量分析的基本原理和方法

### 一、粉末衍射定量分析的基本原理

粉末衍射定量分析的基础是：对于多种结晶物相的混合物，它的总衍射强度谱是各个单物相衍射谱的加权叠加；权因子与各相含量有关。通常，混合物中各相衍射线的强度随该相含量的增多而上升。当然，由于体积吸收效应的存在，这类关系并非简单的正比依赖性。考察N个物相混合物的线性吸收系数 $\mu$

$$\mu = \mu_m \cdot \rho \approx \rho \sum_{i=1}^N w_i \mu_{mi} \quad (3-10)$$

式中： $\mu_m$ ——混合物的质量吸收系数，

$\rho$ ——混合物的密度，

$w_i$ ——第i相的重量分数，

$\mu_{mi}$ ——第i相的质量吸收系数。

可以看出，一般情况下 $\mu$ 值随混合物的组成而变。第j相某条衍射线的强度 $I_j$ 应满足

$$I_j = K_j \frac{V_j}{\mu} \quad (3-11)$$

式中:  $K_j$ ——某相某条衍射线的固有常数;

$V_j$ ——第j相在混合物中占有的体积分数。

由于 $K_j$ 随衍射线而变, 则 $I_j$ 对 $V_j$ 的比例关系是变系数的。综合式 (3-10) 和式 (3-11), 可得

$$I_j = K_j \left( \frac{w_j}{\rho_j} \right) / \sum_{i=1}^N w_i \mu_{mi} \quad (3-12)$$

式中 $\rho_j$ 为第j相的密度。

式 (3-12) 即为定量分析的基本公式。许多分析方法都由此出发。

二、被分析的第j相与其余组分的合成质量吸收系数相同, 且有纯样可得

假定混合物中含有N个物相, 但是除了第j相以外, 其余物相的混合物, 按 $\sum w_i \mu_{mi}$ 计算的合成质量吸收系数与 $\mu_{mj}$ 相同。此时, 式 (3-12) 变为

$$I_j = K_j \left( \frac{w_j}{\rho_j} \right) / \mu_{mj} = \frac{K_j}{\rho_j \mu_{mj}} w_j$$

若存在第j相的纯标样, 标样的第j相某衍射线强度应为

$$I_{j0} = \frac{K_j}{\rho_j \mu_{mj}}$$

两式相除得

$$I_j / I_{j0} = w_j \quad (3-13)$$

式 (3-13) 表明混合物中第j相和纯第j相的某衍射条纹强度之比等于混合物中第j相的重量百分数。用此式进行定量分

析，意义明确，方法简单。多种同素异构体的混合物分析，均聚物中结晶与非晶部分的含量分析都属于 $\mu_m$ 相同的情况，均可应用式(3-13)。例如合成纤维中常用的消光剂 $\text{TiO}_2$ 就有两种同素异构体：金红石型和锐钛矿型，对其分析可用式(3-13)。实际使用时，由于复杂的实验因素，并不完全遵循式(3-13)；此时常配制一系列不同比例样品的标准混合物，对这一系列标准混合物作出 $I_j/I_{j0} \sim w_j$ 的定标工作曲线，然后利用工作曲线进行定量分析。

**三、两相混合物中各相质量吸收系数不同，且有纯样可得**

令要分析的相是第1相，则类似于式(3-13)可从式(3-12)导得

$$\frac{I_1}{I_{10}} = \frac{w_1 \mu_{m1}}{w_1 (\mu_{m1} - \mu_{m2}) + \mu_{m2}} \quad (3-14)$$

只要 $\mu_{m1}$ 和 $\mu_{m2}$ ，则从强度数据 $I_1/I_{10}$ 可求得第1相的重量分数 $w_1$ 。式(3-14)通常不是强度对 $w_1$ 的线性关系。 $\mu_{m1}$ 与 $\mu_{m2}$ 相差越多，则偏离线性关系越甚。由此可见，此法对 $\mu_m$ 值相差不大的情况，更为合适。具体分析时，同样可利用定标工作曲线进行，而不管关系是否为线性。

**四、N个物相中各相质量吸收系数不同时，加入标准物质进行分析**

此法常称为内标法。令混入的标准物质为第 $N+1$ 相。它的混入量以原混合物为基数的重量分数是 $w_{N+1}$ ，则由式(3-12)可以导得

$$\frac{I_j}{I_{N+1}} = \frac{K_j}{K_{N+1}} \cdot \frac{w_j \rho_{N+1}}{w_{N+1} \rho_j} \quad (3-15)$$

式中,  $I_j$ ——欲分析的第j相某一衍射峰强度;  
 $I_{N+1}$ ——标准物质的某一衍射峰强度;  
 $w_j'$ 和 $w_{N+1}'$ ——加入标准物质后的整个样品中第j相  
 和标准样品分别的相对重量分数。

由式 (3-15) 可见, 当加入标样的重量分数一定时,  $I_j/I_{N+1}$  是  $w_j'$  的线性函数, 当然也是  $w_j$  的线性函数。

配制一系列不同混合比的样品, 再按上述加入相同量的标样, 就可以得到在  $I_j/I_{N+1} \sim w_j'$  图上一系列实验点。对这些实验点进行线性回归, 可以求得相应式 (3-15) 线性规律中的斜率常数。利用斜率常数, 即可对待测未知样品进行

定量分析。从式 (3-15) 看出, 斜率常数  $\frac{K_j}{K_{N+1}} \cdot \frac{\rho_{N+1}}{\rho_j w_{N+1}}$

越小, 则从强度数据求取含量的分析灵敏度越高。在确定具体分析方法时, 应当注意这一因素。

### 五、K值法

适用情况与上述第四段相同, 也是一种内标法。在式 (3-15) 中令

$$K_{N+1}^j = \frac{K_j}{K_{N+1}} \cdot \frac{\rho_{N+1}}{\rho_j} \quad (3-16)$$

$$\text{则有 } \frac{I_j}{I_{N+1}} = K_{N+1}^j \cdot \frac{w_j'}{w_{N+1}'} = K_{N+1}^j \cdot \frac{w_j}{w_{N+1}} \quad (3-17)$$

容易看出,  $K_{N+1}^j$  与相的含量无关, 是一个表征第j相对第N+1相 (标样) 的固有常数。把第j相和标样以1:1重量比配成混合物, 则该混合物中第j相某衍射峰强度  $I_j$  对标样某衍射峰强度  $I_{N+1}$  之比值就是  $K_{N+1}^j$ 。第二章述及的PDF卡片索引中的参考强度值就是这个K值。这样, 从卡片上查得K值, 利用

式(3-17)，可从强度数据和标样掺入量算得被分析的第 $j$ 相含量。 $K$ 值法比上述第四段中的内标法有利之处是：首先， $K_{j+1}$ 与标样的混入量无关；其次，只要配制一个试样，即可求得 $K$ 值，不必系列配制样品和线性回归。并且 $K$ 值具有普遍适用性，不随实验条件而变。

应当注意，上述四种方法中提及的 $I_j$ 是第 $j$ 相某个衍射峰的积分强度，即峰面积。当衍射峰很窄时，亦称为衍射线，则可用峰高代替 $I_j$ 。对于纤维类的混合物分析，由于纤维的组成和加工工艺的影响，衍射峰往往宽散而重叠。此时，可能在特定的前提条件下，使用某一衍射位置强度、峰高或峰面积进行定量分析。通常，以考虑某一大衍射角范围内衍射谱的总强度进行定量分析为好。具体的定量方法也常随样品而变化。

### 第三节 混合物组分快速分析

#### 一、钛白粉的晶型分析

作为合成纤维的消光剂和紫外吸收剂，钛白粉( $\text{TiO}_2$ )常用于切片制造中。钛白粉存在两种晶型：锐钛矿型(A)和金红石型(R)。R型比A型更为稳定。由于使用要求不同，对所用钛白粉的晶型含量必须有所控制。工业提供的钛白粉本身颗粒直径已小于 $1\mu\text{m}$ ，不必再加研磨，可以直接压成平板样品，进行测试。

利用PDF卡片上的参考强度值：R- $\text{TiO}_2$ 用 $d=3.25\text{ \AA}$ 的衍射线，其 $K$ 值为 $K_R^* = 3.4$ ；A- $\text{TiO}_2$ 用 $d=3.51\text{ \AA}$ 的衍射线，其 $K$ 值为 $K_A^* = 4.3$ 。卡片上的 $\alpha$ 代表标样 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由式(3-16)的 $K$ 值含义，容易得到

$$K_A^R = K_a^R / K_a^A \approx 0.7$$

把式 (3-17) 推到两相混合物，假定不存在非晶相，则有

$$w_R = \frac{1}{1 + \frac{I_A}{I_R} K_A^R} \quad (3-18)$$

由此可求出两相混合物中  $\alpha$  和  $\beta$  相的相对含量和八带峰强度比。

