

第五章 物相分析及点阵参数精确测定

本章主要内容

- ▶ 第一节 定性分析
- ▶ 第二节 定量分析
- ▶ 第三节 点阵参数的精确测定

引言

材料或物质的组成包括两部分：一是确定材料的组成元素及其含量；二是确定这些元素的存在状态，即是什么物相。

材料由哪些元素组成的分析工作可以通过化学分析、光谱分析、X射线荧光分析等方法来实现，这些工作称之为**成分分析**。

材料由哪些物相构成可以通过X射线衍射分析加以确定，这些工作称之为**物相分析**。

引言

例如对于钢铁材料(Fe-C合金)，成份分析可以知道其中C%的含量、合金元素的含量、杂质元素含量等等。但这些元素的存在状态可以不同，如碳以石墨的物相形式存在形成的是灰口铸铁，若以元素形式存在于固溶体或化合物中则形成铁素体或渗碳体。究竟Fe-C合金中存在哪些物相则需要物相分析来确定。用X射线衍射分析可以帮助我们确定这些物相；进一步的工作可以确定这些物相的相对含量。前者称之为X射线物相定性分析，后者称之为X射线物相定量分析

第一节 定性分析

一、基本原理

- X射线衍射分析以晶体结构为基础，**每种结晶物质都有其特定的结构参数**，包括点阵类型、单胞中原子种类、数目和位置及单胞大小等
- 这些**结构参数在X射线衍射花样中必有所反映**
- 多晶体物质衍射线条的数目、位置以及强度，是该种物质的特征，因而可以成为鉴别物相的标志
- **世界上不存在衍射花样完全相同的两种物质**，因此可利用衍射花样与标准物质衍射卡片对照进行物相鉴定
- 衍射线条的位置由 2θ 决定，而 θ 取决于波长 λ 及晶面间距 d ，其中 d 是晶体结构决定的基本量。应用时，将待测花样和标准花样 **d 及 I** 系列对照，即可确定物相

第一节 定性分析

- 当多种物质同时衍射时，其衍射花样也是各种物质自身衍射样式的机械叠加。它们互不干扰，相互独立，逐一比较就可以在重叠的衍射花样中剥离出各自的衍射花样，分析标定后即可鉴别出各自物相
- 目前已知的晶体物质已有成千上万种。事先在一定的规范条件下对所有已知的晶体物质进行X射线衍射，获得一套所有晶体物质的标准X射线衍射花样图谱，建立成数据库。
- 当对某种材料进行物相分析时，只要将实验结果与数据库中的标准衍射花样图谱进行比对，就可以确定材料的物相。
- X射线衍射物相分析工作就变成了简单的图谱对照工作。

X射线衍射物相定性分析原理与方法

X射线物相分析原理：

当X射线通过晶体时，每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样，它们的特征可以用各个衍射面网的面间距 d 和衍射线的相对强度 $I_{\text{相}}$ 来表征。其中 d 值与晶胞的大小和形状有关，相对强度与质点的种类及其在晶胞中的位置有关。任何一种结晶物质的衍射数据 d 和 I 都是晶体结构的必然反映，可以根据它们来鉴定物相。

$I_{\text{相}}$ ——原子种类，原子位置

面间距 d ——晶胞形状，尺寸

X射线物相分析方法：

用一定的实验方法获得待测试样的衍射花样，计算并列出衍射花样中各衍射线的 d 值及相对强度，参考对比已知的X射线衍射卡片鉴定出试样的物相。

第一节 定性分析

二、粉末衍射卡片(PDF)

粉末衍射卡片是物相定性分析必不可少的资料，卡片出版以经历了几个阶段，

- 1) 1941年起由美国材料试验协会ASTM出版
- 2) 1969年起改由粉末衍射标准联合委员会JCPDS出版
- 3) 1978年起JCPDS与国际衍射资料中心联合出版，即JCPDS/ICDD
- 4) 1992 年后的卡片统一由ICDD出版，至 1997年已有卡片47组，包括有机、无机物相约67,000个

图5-1为1996年出版的第46组PDF(ICDD)卡片，卡片中各栏的内容见图5-2的说明

第一节 定性分析

一、粉末衍射卡片(PDF)

46-394



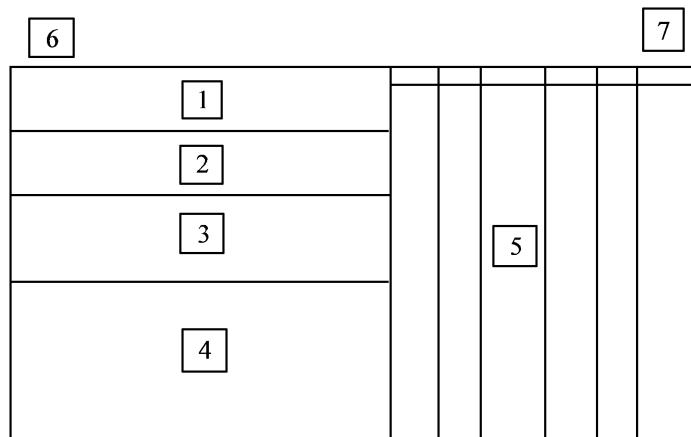
	$d / \text{\AA}$	Int	hkl
SmAlO ₃ Aluminum Samarium Oxide	3.737	62	110
Rad. CuK _{α1} λ 1.540598 Filter Ge Mono. D-sp Guinier Cut off 3.9 Int. Densitometer $I / I_{\text{cor.}}$ 3.44 Ref. Wang, P. Shanghai Inst. Of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, china, ICDD Grant-in-Aid, (1994)	3.345	5	111
Sys. Tetragonal S.G. a 5.2876(2) b c 7.4858(7) A C 1.4157 α β γ Z4 mp Ref. Ibid. D_x 7.153 D_m SS/FOM $F_{19} = 39$ (.007,71)	2.645	100	112
Integrated intensities, Prepared by heating compact powder mixture of Sm ₂ O ₃ and Al ₂ O ₃ according to the stoichiometric ratio of SmAlO ₃ at 1500C in molybdenum silicide-resistance furnace in air for 2days, Silicon used as internal standard. To replace 9-82 and 29-83.	2.4948	4	003
	2.2549	2	211
	2.1593	46	202
	1.8701	62	220
	1.8149	6	203
	1.6727	41	222
	1.6320	7	311
	1.5265	49	312
	1.3900	6	115
	1.3220	33	400
	1.3025	1	205
	1.2462	19	330
	1.1822	18	420
	1.1677	5	421

图5-1 SmAlO₃粉末的衍射卡片

第一节 定性分析

二、粉末衍射卡片(PDF)

- 1) 第1栏为物质的化学式和英文名称
- 2) 第2栏为获得衍射数据的实验条件
- 3) 第3栏为物质的晶体学数据
- 4) 第4栏为样品来源、制备和化学分析等数据，还有获得数据的温度，以及卡片的替换说明等



- 5) 第5栏为物质的面间距、衍射强度及对应的晶面指数
- 6) 第6栏为卡片号
- 7) 第7栏为卡片的质量标记

图5-2 粉末衍射卡片的说明

粉末衍射卡内容

I/I_c —— 参比强度。样品最强线与刚玉（Corundum）最强线 I_c 两者强度比值（样品中掺入等重量的刚玉粉），这一数据用于定量分析。

卡片数据可靠程度的符号，其中

★或☆ —— 数据高度有较高的可靠性；

i —— 数据可靠性稍差，表示资料经过指标化，
强度是估计的，准确性不如星号；

无符号 —— 数据可靠性一般；

O —— 数据可靠性较差；

C —— 数据由计算所得；

这些符号在检索手册上也标出，其含义相同。

第一节 定性分析

三、索引

在实际的X射线物相分析工作中，通过比对方法从浩瀚的物质海洋中鉴别出实验物质的物相决非易事。为了从几万张卡片中快速找到所需卡片，必须使用**索引书**。

索引由国际粉末衍射标准联合委员会（JCPDS）发行
卡片档案索引按物质可分为**有机相**和**无机相**2类；按检索方法可分为**字母索引**和**数字索引**2种

字母序索引 (Alphabetical Index, 简AI)

- 字母序索引是按物相英文名称字母排序的索引
- 每行列出一种物相前三强线的衍射数据
- 格式：可靠性符号 英文名 化学式 前三强线d₁/I₁ 卡片号 I/Ic

表5-2 字母索引例

					File No.	I/Ic
Aluminum Oxide :	Al ₂ O ₃	1.39x	2.57 ₈	2.11 ₈	4--878	
Aluminum Oxide :	Al ₂ O ₃	1.40x	1.97 ₈	2.40 ₆	4--875	
Aluminum Oxide :	Al ₂ O ₃	1.39x	2.85 ₈	2.72 ₈	11--517	
Aluminum Oxide :	Al ₂ O ₃	5.45x	3.47x	2.72 ₈	12--539	
Aluminum Oxide :	(Al ₂ O ₃)5H	1.40x	11.9 ₇	2.68 ₇	10--414	
★Aluminum Oxide :/Corundum syn	Al ₂ O ₃	2.09x	2.55 ₉	1.60 ₈	10--173	1.00
Aluminum Oxide :	Al ₂ O ₃	1.40x	2.41 ₅	2.12 ₅	13--373	
Aluminum Oxide :	Al ₂ O ₃	1.98x	1.40x	2.39 ₈	10--425	
0 Aluminum Oxide : Barium	BaAl ₂ O ₃	3.15x	4.53 ₅	2.61 ₄	17--306	4.40
0 Aluminum Oxide : Beryllium	BeAl ₂ O ₃	2.09x	1.62 ₉	3.23 ₉	10--82	

- 当已知物相的名称或已知物相化学式时，可用字母索引。
- 当实测前三强衍射数据与索引相符，由卡片号找卡片，再将实测数据与卡片数据对照。

哈那瓦尔特索引 (Hanawalt Index, 简HI)

- HI索引是一种按衍射相对强度递减排序的数据索引。
- 每行列出一种物相前八强线的衍射数据
- 格式： 可靠性符号 按 I/I_1 递减分2段排序的前八强线 d_{I/I_1} 化学式 卡片号 I/I_c

表5-3 哈那瓦尔特索引例

3.49 -3.40 ($\pm .02$)								File No.	I/I_c	
0	3.43 ₉	3.39 _x	3.16 ₅	2.83 ₄	4.39 ₃	3.82 ₃	2.57 ₃	3.63 ₂	$Cs_2Al(ClO_4)_5$	31-345
0	3.43 _x	3.39 _x	2.21 ₆	5.39 ₅	2.54 ₅	2.69 ₄	1.52 ₄	2.12 ₃	$Al_6Si_2O_{13}$	15-776
i	3.41 ₉	3.39 _x	3.37 _x	3.28 ₇	3.26 ₇	2.40 ₃	2.39 ₃	1.90 ₃	Tl_3F_7	27-1455
i	3.41 ₉	3.39 _x	3.37 _x	3.28 ₇	3.26 ₇	2.40 ₃	2.39 ₃	1.90 ₃	Tl_3F_7	32-1310
	3.41 ₉	3.39 _x	3.28 ₈	3.13 ₈	3.10 ₈	4.10 ₅	3.32 ₅	3.17 ₅	$\alpha-Ba_2Cu_7F_{18}$	23-816

- 相对强度大于75%的数据有几个，就有几种编排方式。按某种编排的第一个d值查区，按第二个d值查组。再对比其余6个d值，若相符，则抽卡进一步核对。若数据不符，则用另一种编排再查。
- 当不知物相的名称时，可用哈那瓦尔特索引。

第一节 定性分析

四、定性分析过程

(一) 过程概述

- **晶面间距 d 的测量** 物相定性分析对 d 值的要求并不很高。在衍射图中取衍射峰的顶点或中线位置作为该线的 2θ 值(准确到 0.01°)，借助工具书查出(或利用布拉格定律计算)相应的 d 值
- **相对强度 I / I_1 的测量** 习惯上只测峰高而不测积分面积，峰高允许大致估计不需精确测量。将最高峰强度(I_1) 定为 100，并按此定出其它峰的相对强度

目前的X射线衍射仪，一般通过数据采集处理，自动输出各衍射峰对应的 d 、 I 数值表

当获得按面间距递减的 d 系列及对应的 I/I_1 后，物相鉴定按以下程序进行

第一节 定性分析

四、定性分析过程

(一) 过程概述

- 1) 选取**强度最大的三条衍射线**，并将其 d 值按强度递减的次序排列，其余按强度递减顺序排在其后
- 2) 在索引中找到对应的 d_1 (最强线的面间距)组
- 3) 按次强线的 d_2 找到接近的几行。在同组中各行按 d_2 递减顺序排列，这一点对寻索非常重要
- 4) 找到与 d_1 和 d_2 接近的数据，再依次查对第3、第4直至第8强线，确定最可能的物相及其卡片号
- 5) 选取卡片，将 d 及 I/I_1 实验值与卡片上数据仔细对照，若二者数据对应很好，即可确定物相

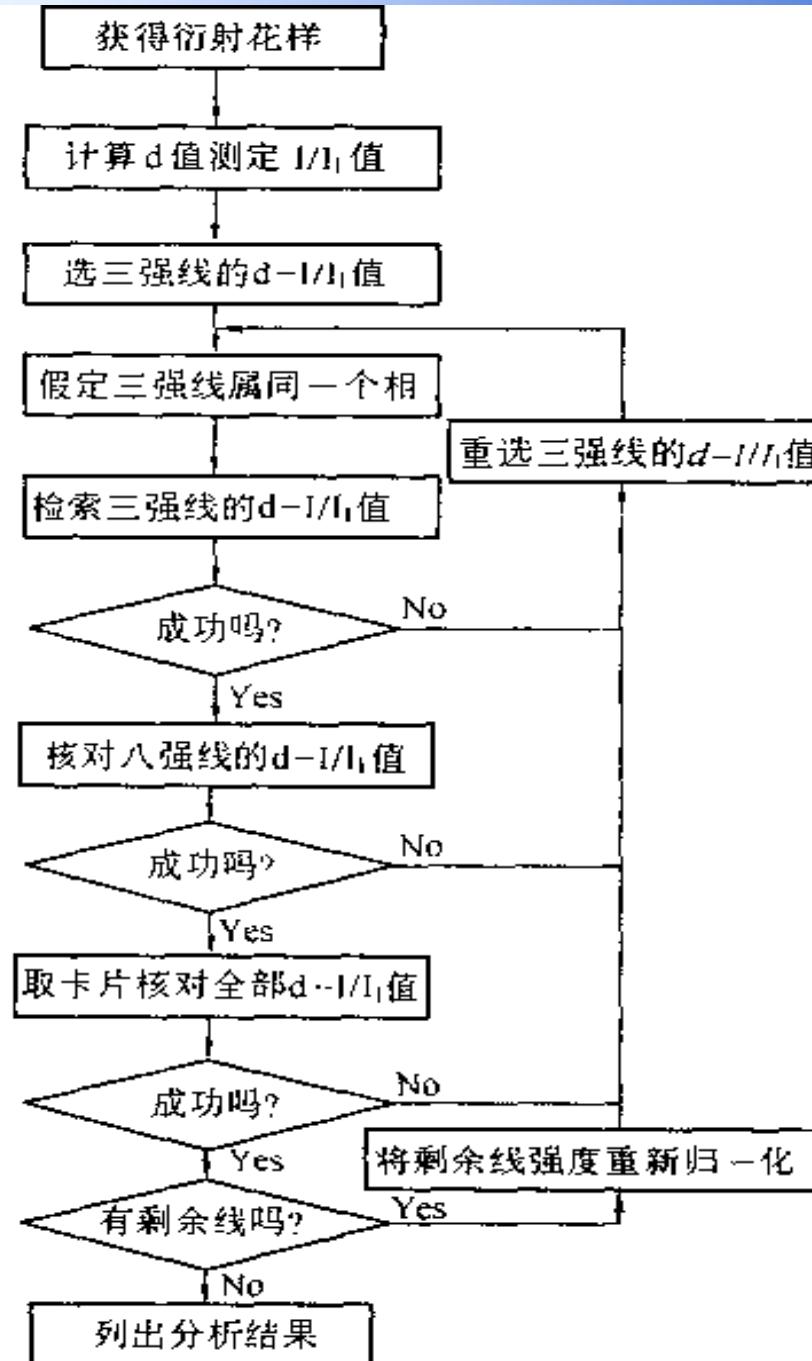
第一节 定性分析

四、定性分析过程

(二) 可能遇到的问题

一般情况下，允许 d 值偏离卡片数据，误差约0.2%，不能超过1%，尽管如此，有些物相的鉴定仍会遇到很多困难和问题

- 在混合样品中，含量过少的物相不足以产生自身完整的衍射图，甚至不出现衍射线
- 由于晶体的择优取向，其衍射花样可能只出现一两条极强的衍射线，确定物相也相当困难
- 多相混合物的衍射线可能相互重叠
- 点阵相同且点阵参数相近的物相，衍射花样极其相似，若要区分也有一定困难



多相混合物物相定性分析方法

- 当待分析样为多相混合物时，根据混合物的衍射花样为各相衍射样式的叠加，也可对物相逐一进行鉴定，但手续比较复杂。具体过程为：
- 用尝试的办法进行物相鉴定：先取三强线尝试，吻合则可定；不吻合则从谱中换一根（或二根）线再尝试，直至吻合。
- 对照卡片去掉已吻合的线条（即标定一相），剩余线条归一化后再尝试鉴定。直至所有线条都标定完毕。

表4-1 待测相的衍射数据

d/Å	I/I1	d/Å	I/I1	d/Å	I/I1
3.01	5	1.50	20	1.04	3
2.47	72	1.29	9	0.98	5
2.13	28	1.28	18	0.91	4
2.09	100	1.22	5	0.83	8
1.80	52	1.08	20	0.81	10

**表4-2 与待测试样中三强线晶面间距
符合较好的一些物相**

物质	卡片顺序号	d/Å			相对强度I/I1		
待测物质		2.09	1.81	1.28	100	50	20
Cu-Be _(2.4%)	9-213	2.10	1.83	1.28	100	80	80
Cu	4-836	2.09	1.81	1.28	100	46	20
Cu-Ni	9-206	2.08	1.80	1.27	100	80	80
Ni ₃ (AlTi)C	19-35	2.08	1.80	1.27	100	35	20
Ni ₃ Al	9-97	2.07	1.80	1.27	100	70	50

表4-3 4-836卡片Cu的衍射数据

• d/Å	I/I1	d/Å	I/I1
• 2.088	100	1.0436	5
• 1.808	46	0.9038	3
• 1.278	20	0.8293	9
• 1.090	17	0.8083	8

表4-4 剩余线条与Cu₂O的衍射数据

待测试样中的剩余线条			5-667号的Cu ₂ O衍射数据	
d/Å	I/I ₁		d/Å	I/I ₁
观测值 归一值				
3.01	5	7	3.020	9
2.47	70	100	2.465	100
2.13	30	40	2.135	37
1.50	20	30	1.510	27
1.29	10	15	1.287	17
1.22	5	7	1.233	4
			1.0674	2
0.98	5	7	0.9795	4
			0.9548	3
			0.8715	3
			0.8216	3

定性物相鉴定过程中应注意的问题

- ① d比I相对重要**
- ② 低角度线比高角度线重要**
- ③ 强线比弱线重要**
- ④ 要重视特征线**
- ⑤ 做定性分析中，了解试样来源、化学成分、物理性质**
- ⑥ 不要过于迷信卡片上的数据，特别是早年的资料，注意资料的可靠性。**

定性物相鉴定过程中应注意的问题

① d 比I相对重要

从衍射图谱中得到的一系列面间距与强度均可能有误差，而且影响线条强度的因素较位置的因素复杂得多。当测试所用辐射与卡片不同时，其相对强度的差别更为明显。所以在定性分析时，强度往往是较次要的指标，应更重视面间距数据的吻合。

② 低角度线比高角度线重要

这是因为不同晶体来说，低角度线的d值相一致的机会很少（晶面间距大），但对于高角度线（晶面间距小的）不同晶体间相互近似的机会增多。

④ 要重视特征线

衍射花样中强度较高且d值较大的衍射线，它受的影响较小，并且与其他化合物的衍射线不相干扰，这些对鉴很有说服力。

⑤ 做定性分析中，了解试样来源、化学成分、物理性质

在多相混合物的衍射图谱中，属于不同相的某些衍射线条，可能因面间距相近而相互重叠，所以，衍射图谱中的最强线实际上可能并非某一相的最强线，而是由两个或两个以上物相的某些次强或三强线条叠加的结果。在这种情况下，若以该线条作为某相的最强线条，可能与该相粉末衍射标准图谱中的强度分布不符，或者说，找不到与此强度分布对应的卡片。此时，必须仔细分析，重新假设和检索。有些物质的晶体结构相同，点阵参数相近，其衍射图谱在允许的误差范围内可能与几张卡片相近，这就需要结合化学分析结果、试样来源、热处理条件，根据物质相组成关系方面的知识，在满足结果的合理性和可能性的条件下，得到可靠的结论。比较简单复杂的相分析工作，往往要与其他方法（如化学分析、电子探针、能量色散谱EDS）配合才能得出正确的结论。

⑥ 不要过于迷信卡片上的数据，特别是早年的资料，注意资料的可靠性。

如果标准卡片本身有误差，则将给分析者带来更大的困难。但这种误差已经逐渐得到纠正，新的比较精确的标准卡片正在不断取代一些误差比较大的卡片。如果分析者在鉴定物相过程中对卡片有所怀疑时，即应制备自己的标准衍射图谱。

最后应注意的问题

相能定在某可肯或条能在。2wt% 钨条相谱为图射时，线只存 $\sim 0.1\text{wt\%}$ 碳射的射，衍少衍分的0. 条；其很照强整量它衍某仅射 $\sim 0.5\text{wt\%}$ 中的大该含，线定，衍物紧最生的时，射确定中的0. 合要度产相弱 X 能物它 $\sim 0.3\text{wt\%}$ 混最强以某很 X ，不合到0. 对，即足中力此，而混察于，时，不物能因，的观少外析条将合射。在钨能不此分线量混反现存化就在。相征含多晶于相和时，含可行的少。当各难某钨钨的才进中过样。

任何方法都有局限性,有时X射线衍射分析时往往要与其他方法配合才能得出正确结论.例如,合金钢中常常碰到的TiC、VC、ZrC、NbC及TiN都具有NaCl结构,点阵常数也比较接近,同时它们的点阵常数又因固溶其他合金元素而变化,在此情况下,单纯用X射线分析可能得出错误的结论,应与化学分析、电子探针分析等相配合。

四、定性分析过程

(三) 自动检索简介

物相检索是一项繁重而耗时的工作，随着计算机技术的发展，目前的X射线衍射仪均以配备自动检索系统

- 1) 建立数据库，将标准物质的衍射花样输入并存储到计算机自动检索系统
- 2) 检索匹配，将待测样品的实验衍射数据及其误差输入，尚需输入样品的元素组成信息以及物相隶属的子数据库类型(有机、无机、金属、矿物等)。计算机程序将之与标准花样匹配、检索和选择



第二节 定量分析

- 多相物质经定性分析后，若要进一步知道各个组分物相的相对含量，就得进行X射线物相定量分析
- 根据X射线衍射强度公式，某一物相的相对含量的增加，其衍射线的强度亦随之增加，所以通过衍射线强度的数值可以确定对应物相的相对含量。
- 由于各个物相对X射线的吸收影响不同，X射线衍射强度与该物相的相对含量之间不成正比关系，必须加以修正。
- 德拜法中由于吸收因子与 2θ 角有关，而衍射仪法的吸收因子与 2θ 角无关，所以X射线物相定量分析常常是用衍射仪法进行。

第二节 定量分析

物相定量分析的依据是各相衍射线的相对强度

用X射线衍射仪测量时，只需将式(4-6)稍加修改则可用于多相物质。设样品有 n 相组成，其总的线吸收系数为 μ_l ，则 j 相的HKL衍射线强度公式为

$$I_j = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{2\mu_l} \left[\frac{V}{V_0^2} P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \right]_j \quad (5-1)$$

因各相的 μ_{lj} 各异，故当 j 相含量改变时，总的 μ_l 将随之改变。若 j 相体积分数为 f_j ，试样被照射体积 V 为单位体积，则 j 相被照射体积 $V_j = Vf_j = f_j$ 。式(5-1)中除 f_j 和 μ_l 随 j 相含量变化外，其余均为常数，其乘积用 C_j 表示，则强度 I_j 可表示为

$$I_j = C_j f_j / \mu_l \quad (5-2)$$

单一粉晶物相在方向衍射积分强度表达式

$$I_{hkl} = \left(\frac{e^4}{32\pi m^2 c^4} \right) \left(\frac{I_0 \lambda^3}{R} \right) \left(|F_{hkl}|^2 P_{hkl} N^2 \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \left(e^{-2M} \right) \left(\frac{1}{2\mu} \right) V$$

物理常数

实验常数

结构常参数

角因子

温度因子

吸收因子

样品参与
衍射体积

前五项简化为D，再用C=D/2代之，则强度表达式简化为：

$$I = C \frac{V}{\mu}$$

第二节 定量分析

一、单线条法

通过测定样品中 j 相某条衍射线强度并与纯 j 相同一衍射线强度对比，即可定出 j 相在样品中的相对含量。此为单线条法，也称外标法或直接对比法

若样品中所含 n 相的线吸收系数及密度均相等（如同素异构物质就属于这一情况），则由式(5-2)可得 j 相的衍射线强度正比于其质量分数 w_j ，即

$$I_j = C w_j \quad (5-3)$$

其中 C 为新比例系数。如果试样为纯 j 相，则 $w_j = 100\% = 1$ ，用 $(I_j)_0$ 表示纯 j 相某衍射线强度，因此可得

$$\frac{I_j}{(I_j)_0} = \frac{C w_j}{C} = w_j \quad (5-4)$$

第二节 定量分析

一、单线条法

式(5-4)表明，混合样品中 j 相某衍射线与纯 j 相同一衍射线强度之比，等于 j 相的质量分数

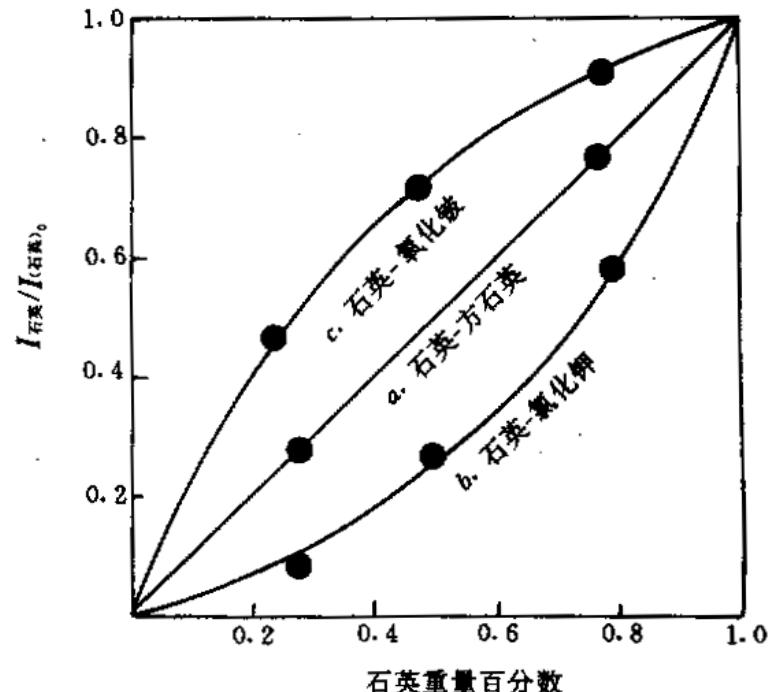
定量分析时：

- 纯样品和被测样品要在相同的实验条件进行测定
- 一般选用最强线
- 用步进扫描得到整个衍射峰，扣除背底后测量积分强度

单线条法比较简单，但准确性稍差，且仅能用于各相吸收系数相同的混合物。绘制定标曲线可提高测量的可靠性，定标曲线法也可用于吸收系数不同的两相混合物的定量分析

- 先把纯相 α 样品的某根衍射线条强度测量出来，再配制几种具有不同 α 相含量的样品，然后在实验条件完全相同的条件下分别测出 α 相含量已知的样品中同一根衍射线条的强度，如图5.2
- 待测相的衍射强度随着该相在混合物中的相对含量的增加而增强。但待测相的衍射强度与相对含量之间并非直线关系，仅当

$$\frac{\mu_\alpha}{\rho_\alpha} \approx \frac{\mu_\beta}{\rho_\beta} \quad (\text{待测试样由同素异构体组成}) \text{ 时两者才是直线关系。}$$



第二节 定量分析

二、内标法

内标法需在待测样品中掺入标准物质S以组成复合样，根据式(5-2)，再考虑待测相A 和标准物质S 的密度，可得衍射线强度和质量分数的关系

$$I_A = C_A \frac{w'_A}{\rho_A \mu_l} \quad (5-5)$$

$$I_S = C_S \frac{w_S}{\rho_S \mu_l} \quad (5-6)$$

二式中， w'_A 和 w_S 分别是A相和S相在复合样中的质量分数； ρ_A 和 ρ_S 分别是A相和S相的密度； μ_l 是复合样的线吸收系数
上二式相除得

第二节 定量分析

二、内标法

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A} \cdot \frac{w'_A}{w_S} \quad (5-7)$$

若A相在原样品中的质量分数为 w_A ，而 w_S 是掺入标准物质后标准S物质的重量百分数，则它们与 w'_A 和 w_S 的关系为

$$w'_A = w_A (1 - w_S)$$

代入式(5-7)得

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A} \frac{1-w_S}{w_S} w_A = K w_A \quad (5-9)$$

式(5-9)是内标法的基本方程， I_A / I_S 与 w_A 呈线性关系， K 为直线的斜率

第二节 定量分析

二、内标法

内标法的斜率 $K = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A} \frac{1-w_S}{w_S}$ ，通常由实验测得，为此要配

备一系列样品，测定衍射强度并绘制定标曲线，即 $I_A/I_S - w_A$ 直线，其斜率就是 K

应用时，用X射线衍射实验测定 I_A 和 I_S ，根据已知的斜率 K ，由式(5-9)可求出 w_A ；或计算 I_A/I_S 值，查定标曲线直接确定待测样品中A相的质量分数 w_A

内标法是最一般、最基本的方法，适用于质量吸收系数不同的多相物质，但过程较繁琐，必须预先绘制定标曲线

第二节 定量分析

二、内标法

在硅酸盐、冶金及其他许多工厂，为防止工人患矽肺病，需控制空气中石英粉尘的含量，保持在一定限度以下，可经常收集车间中的工业灰尘进行x射线分析，加 $\omega = 20\%$ 的萤石作标准物质。

- 事先测量一套由已知A相浓度的原始试样和恒定浓度的标准物质所组成的复合试样，作出定标曲线之后，只需对复合试样（标准物质的 w_s 必须与定标曲线时的相同）测出比值 I_A/I_s ，便可以得出A相在原始试样中的含量。

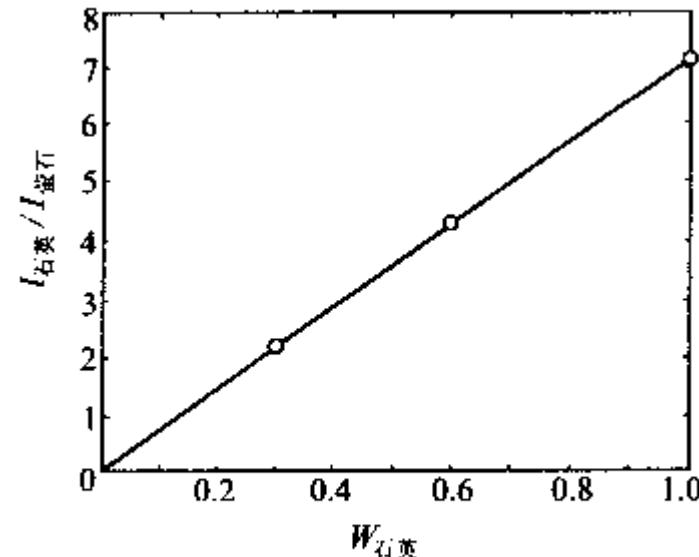


图 5.3 用萤石作为内标物质的石英定标曲线

第二节 定量分析

三、 K 值法及参比强度法

内标法是传统的定量分析方法，但存在较大的缺点：
绘制定标曲线需配制多个复合样，工作量大；有些纯样品很
难提取；要求加入样品中的标准物数量恒定；所绘制的定标
曲线又随实验条件而变化

为克服上述缺点，已出现很多简化方法，较普遍使用的是 K 值
法，又称基体清洗法。 K 值法源于内标法，只需将式(5-9)略作
改变可得

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A} \frac{W'_A}{w_s} = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A} \frac{1-w_s}{w_s} w_A = K_S^A \frac{1-w_s}{w_s} w_A \quad (5-10)$$

式(5-10)为 K 值法基本方程，其中 $K_S^A = \frac{C_A}{C_S} \frac{\rho_S}{\rho_A}$

第二节 定量分析

三、 K 值法及参比强度法

内标法的 K 值包含有 w_S , 当标准相加入量变化时, K 值将随之改变; 而 K 值法的 K_S^A 值则与标准相加入量无关

K_S^A 可以通过计算求出, 但通常是采用实验获得。如配制等量的A相和S相的混合样, 由于 $w_A / w_S = 1$, 所以 $K_S^A = I_A / I_S$

应用时, 加入已知量的S相, 由复合样测出 I_A 和 I_S , 用已知 K_S^A 值, 根据式(5-10)即可求得 w_A

第二节 定量分析

三、K值法及参比强度法

K值法的特点：

- (1) K值法的K值与标样的加入量无关，是一个常数。
- (2) K值法无须绘制定标曲线，只需要配制二个样品，而内法定标曲线至少三个点，即至少要配制四个样品。
- (3) K值具有常数意义，只要待测相、内标物质实验条件相同，无论待测相的含量如何变化，都可以使用一个精确测定的K值
- (4) K值法也适用于含有非晶相存在时的情况。
(内标法的特点)

K值法

◆ K值法应用

设某待测样品中含有石英，用K值法测量其中石英的含量

1、计算K值

按重量比1: 1称量石英粉末和刚玉粉末各5g, 混合，充分研磨后，制成一个复合样品，测量该样品中两相最强衍射线的强度

$$K_s^j = I_j / I_s \quad (j = \text{SiO}_2, S = \text{Al}_2\text{O}_3)$$

K值法

◆ K值法应用

2、复合待测样品的制作：



称取待测样品9g，刚玉粉1g，混合，充分研磨
(WS=0.1%wt)

3、测量复合样品中石英和刚玉的衍射强度（测样相同衍射线的强度，一般都用最强线的衍射强度）

4、计算W'

$$\frac{I_j}{I_s} = K_s \frac{w'_j}{w_s}$$

K值法

◆ K值法应用

4、换算W

$$W_A = W_A' / (1 - W_S)$$

K值法

◆ K值的获得

1. 由实验测量

- 按与j相1:1的比例，配制S相与j相的两相试样，通过测量，可得到S相对与j相的K值
- 这种方法的局限性在于，必须找到待测相的纯物质，但对于绝大多数情况，都是不可能的，必须通过其它可行的办法获得K值

第二节 定量分析

三、 K 值法及参比强度法

将 K 值法再作进一步简化，可得到参比强度法。该法用刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)为参比物质，很多常用物相的参比强度 K 值(I/I_C)已载于粉末衍射卡片或索引上。物质A的 K 值，即 K_s^A 等于该物质与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等质量混合样的两相最强线的强度比

当待测样品中只有两相时，做定量分析时可不必加入标准物质，因为此时存在以下关系

$w_1 + w_2 = 1$ 和 $I_1 / I_2 = K_2^1 w_1 / w_2$ ，于是

$$w_1 = \frac{1}{1 + K_2^1 I_2 / I_1} \quad (5-11)$$

通过实验测得两相样品的 I_1/I_2 ，再借用卡片上的参比强度 K 值(I/I_C)，即可求出两相的含量 w_1 和 w_2

K值法

◆ K值的获得

2. 由PDF卡片获得

I/I_C的意义

PDF卡片上给出了物质对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的K值，通过计算可得到I相对j相的K值

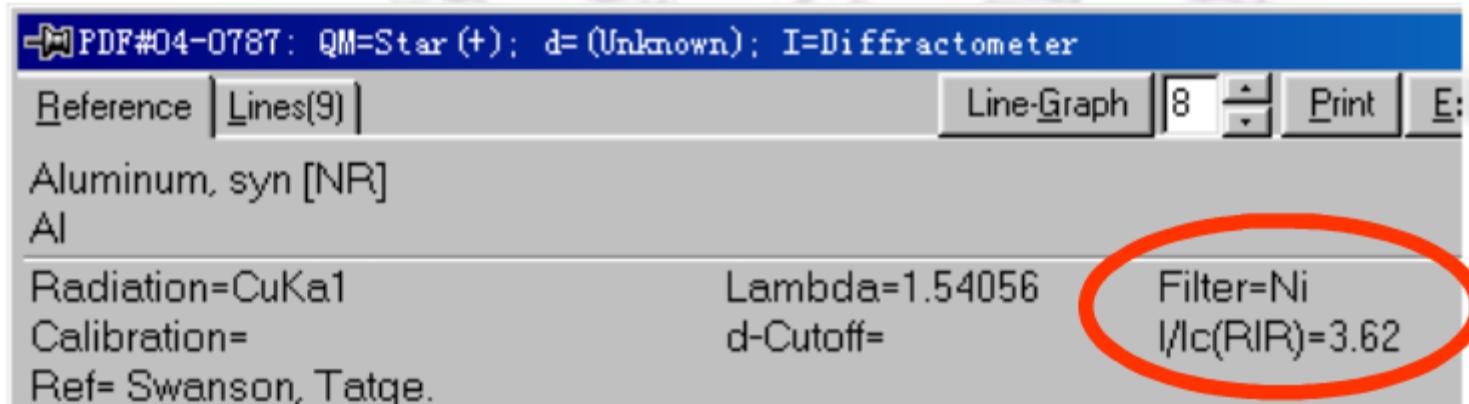
$$K_j^i = \frac{K_A^i}{K_A^j}$$

K值法

◆ K值的获得

2. 由PDF卡片获得的举例

某待测样品中含有Al相，但实验室无纯Al粉末，因此无法用前一种方法直接测量其K值，但查PDF卡片，得到Al的K值（相对于刚玉）=3.62

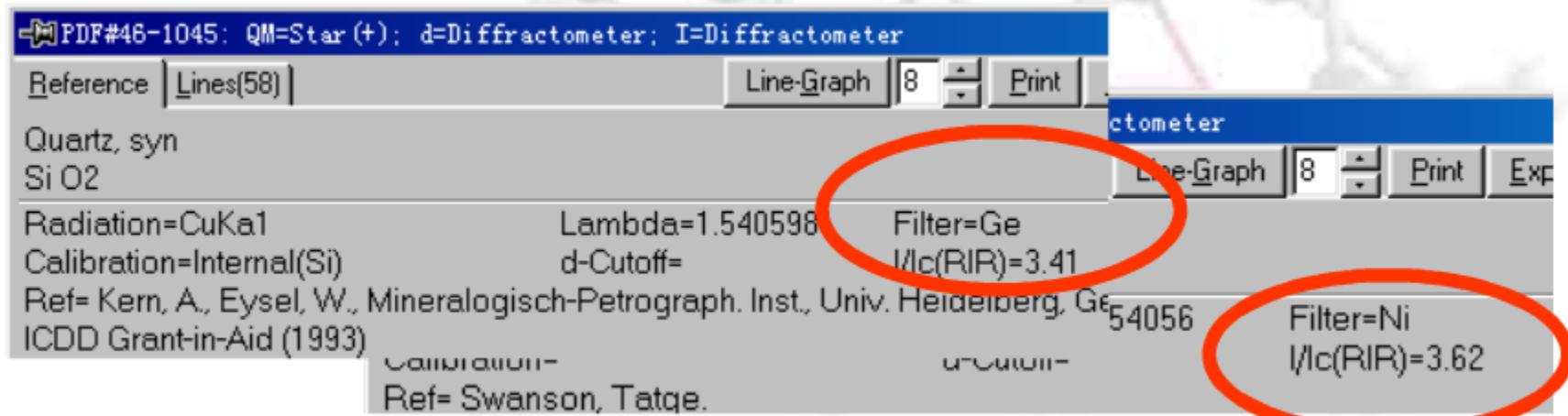


◆ K值的获得



2. 由PDF卡片获得的举例2

某待测样品中含有Al相，查PDF卡片，得到Al的K值（相对于刚玉）=3.62，但实验室无纯刚玉粉，无法用刚玉作标样，有石英粉末可作标样，查PDF卡片，得知石英的K=3.41



K值法

- ◆ K值的获得

2. 由PDF卡片获得的举例2

由公式：

$$K_j^i = \frac{K_A^i}{K_A^j}$$

$$K_{SiO_2}^{Al} = \frac{K_{Al_2O_3}^{Al}}{K_{Al_2O_3}^{SiO_2}} = \frac{3.62}{3.41} = 1.06$$

总结

物相分析工作主要是定性分析。

定性分析原理：至今还没发现有两个物相的衍射谱数据完全相同，因此可以根据衍射谱数据区分物相。

定性分析方法：将所有物相的衍射谱数据收集成数据库，定性分析就是将实验数据与数据库的数据比对。

定性分析工作主要是将获得的衍射谱数据与PDF卡片对照。其中难点是：1) 如何在索引书中找到可能的物相范围；2) 如何在混合物中逐一区分各个物相。

衍射数据中主要是晶面间距，衍射强度只辅助参考

定量分析原理：各个物相的含量与其衍射峰强度成正比关系，各种方法只是确定具体比例关系。

第三节 点阵参数的精确测定

- **冶金、材料、化工等研究领域的许多问题均需要点阵参数的测定，如固溶体类型的测定、固相溶解度的测定、宏观应力的测定、化学热处理层的分析、过饱和固溶体分解过程的研究等**
- 以上研究中，**点阵参数的变化通常很小(约 10^{-5} nm数量级)。因此，如何提高点阵参数测定的精度显得十分重要**

第三节 点阵参数的精确测定

(一) 基本原理

- 用X射线法测定多晶物质的点阵参数，是通过测定某晶面的掠射角 θ ，再利用公式计算求得，对于立方晶体有
- 对于立方晶系：

$$d = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$$

$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (5-12)$$

第三节 点阵参数的精确测定

一、误差的来源

式(5-12)中, X射线波长 λ 经过精确测定, 有效数字可达七位, 对于一般的测定可认为没有误差; 而干涉面指数HKL是整数, 也不存在误差。因此, 点阵参数 a 的精度主要取决于 $\sin \theta$ 的精度

θ 角的测定精度与仪器和方法有关

- X射线衍射仪法, 误差 $\Delta 2\theta$ 约为 0.02° , 其误差除了与 2θ 角测量精度有关外, 还有参数选择、仪器调整等复杂的误差
- 照相法测定的精度较低(如 0.1°), 其误差的来源主要有相机的半径误差、底片的伸缩误差、试样的偏心误差、试样的吸收误差等

第三节 点阵参数的精确测定

一、误差的来源

$\sin\theta$ 随 θ 的变化如图 5-3 所示，当 θ 接近 90° 时 $\sin\theta$ 变化最为缓慢。若 θ 角的测量精度 $\Delta\theta$ 一定，在高 θ 角所得的 $\sin\theta$ 要更精确

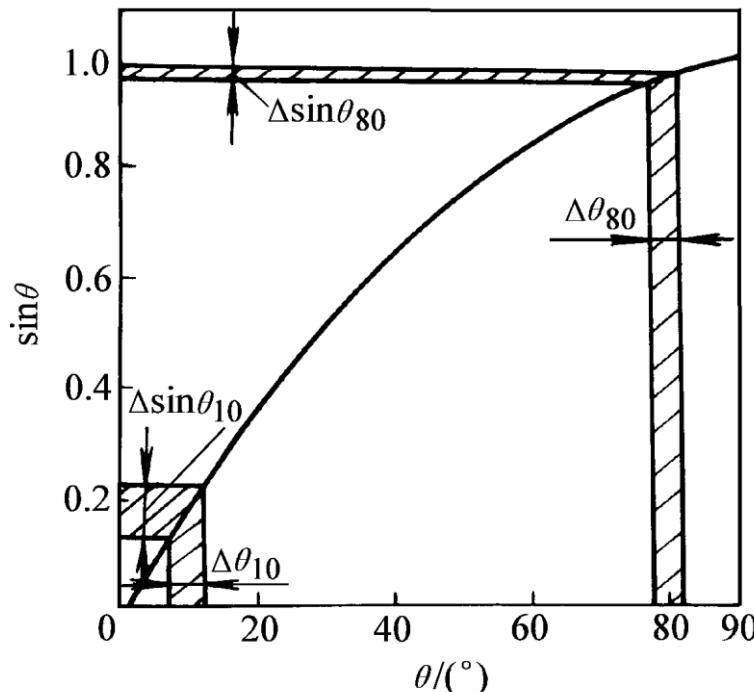


图 5-3 $\sin\theta$ 随 θ 的变化

对布拉格公式微分得

$$\Delta d/d = -\Delta\theta \cot\theta \quad (5-13)$$

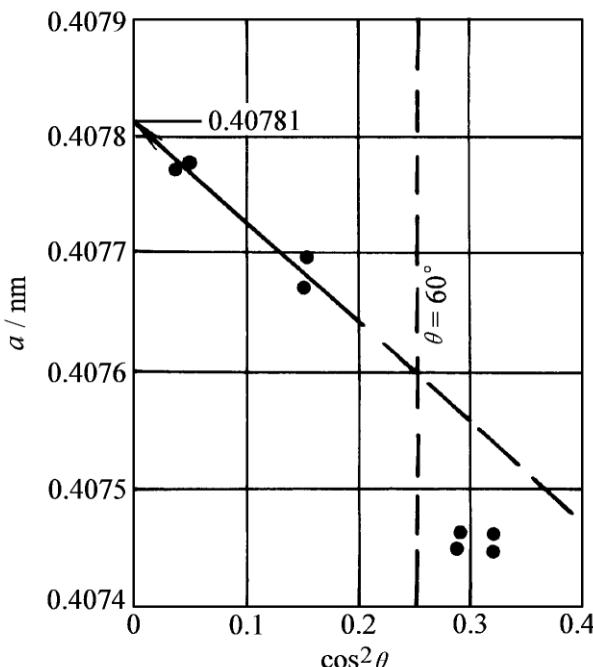
说明，当 $\Delta\theta$ 一定时，采用高 θ 角衍射线测量，误差将减小，当 θ 趋近 90° 时，误差将趋于零

点阵参数测定应选择 θ 角尽可能高的衍射线测量

第三节 点阵参数的精确测定

二、图解外推法

实际上，难以在 $\theta=90^\circ$ 的位置获得衍射线，但可以根据多根衍射线的 θ 角计算出相应的 a 值，以 θ 的函数为横坐标、 a 为纵坐标作一直线，直线与纵坐标($\theta=90^\circ$)的交点即为精确的点阵参数 a_0



对于立方晶系有

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K \cos^2 \theta \quad (5-14)$$

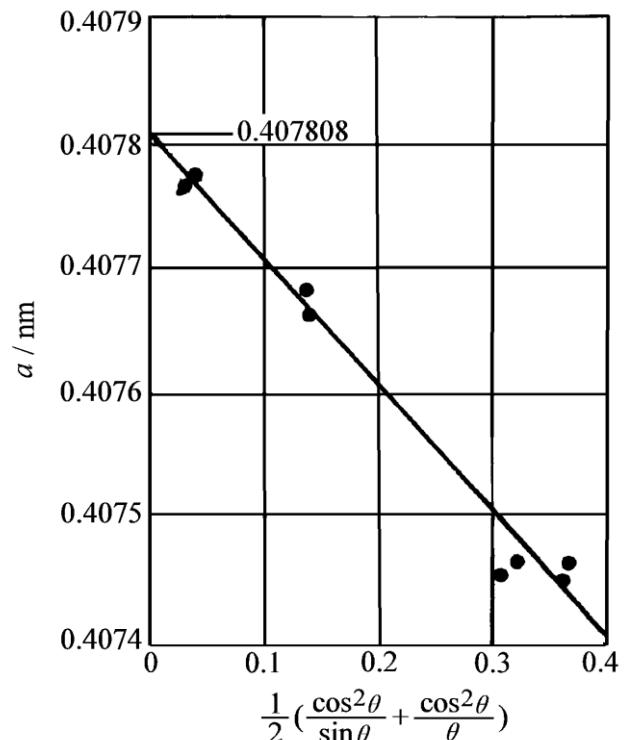
上式中 K 为常数， $\Delta a/a$ 与 $\cos^2 \theta$ 呈线性关系， $\cos^2 \theta$ 趋于0 (θ 趋于 90°)时， $\Delta a/a$ 趋于0， a 趋近于其真值 a_0 ，见图5-4

图5-4 $a-\cos^2 \theta$ 直线外推法

第三节 点阵参数的精确测定

二、图解外推法

$\cos^2 \theta$ 外推要求全部衍射线的 $\theta > 60^\circ$, 且至少有一条衍射线的 θ 在 80° 以上, 而通常难以满足



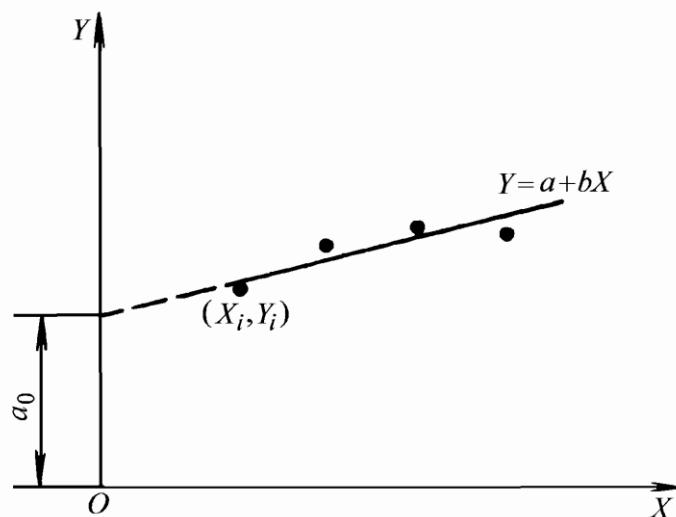
利用 $f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$, 可以使 θ 在更宽的范围内, $f(\theta)$ 与 a 具有较好的线性关系, 见图5-5, 不要求所有衍射线的 θ 角均大于 60°

图5-5 $a - \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 直线外推法

第三节 点阵参数的精确测定

三、最小二乘法

直线图解外推法虽然比较直观，但仍存在一些问题。要画出一条最合理的直线表示各试验点的变化趋势，存在主观因素；图表的刻度有欠精确，难以满足更高精度要求的测定



用最小二乘法进行误差处理可以解决上述缺点。图5-6中纵坐标Y为点阵参数值；横坐标X为外推函数值；实验点用 (X_i, Y_i) 表示；直线方程为

$$Y = a + bX$$

式中a为直线截距，b为斜率

图5-6 直线最小二乘外推

第三节 点阵参数的精确测定

三、最小二乘法

根据最小二乘法原理，误差平方和为最小的直线是最佳直线。其误差最小值的条件是

$$\begin{aligned}\sum Y &= \sum a + b \sum X \\ \sum XY &= a \sum X + b \sum X^2\end{aligned}\quad (5-15)$$

求解方程组(5-15)，其解 a 即为精确的点阵参数值 a_0

例如，以 $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 值作为 X ， a 值作为 Y ，将表5-1中的数据代入方程组(5-15)，可得

$$3.260744 = 8a + 1.66299b$$

$$0.67768 = 1.66299a + 0.48476b$$

解方程得 $a = 0.407808\text{nm}$ ，即点阵参数的精确值 a_0

第三节 点阵参数的精确测定

三、最小二乘法

表5-1 用最小二乘法计算铝的点阵参数精确值

HKL	辐射	$\theta /(^{\circ})$	a / nm	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$
331	$K_{\alpha 1}$	55.486	0.407463	0.36057
	$K_{\alpha 2}$	55.695	0.407459	0.35565
420	$K_{\alpha 1}$	57.714	0.407463	0.31307
	$K_{\alpha 2}$	57.942	0.407458	0.30550
422	$K_{\alpha 1}$	67.763	0.407663	0.13791
	$K_{\alpha 2}$	68.102	0.407686	0.13340
333, 511	$K_{\alpha 1}$	78.963	0.407776	0.03197
	$K_{\alpha 2}$	79.721	0.407776	0.02762

采用 CuK_{α} 线, $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0.154050 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 0.154434 \text{ nm}$

第三节 点阵参数的精确测定

三、最小二乘法

- 用最小二乘法得到的 a 是 $X=0(\theta=90^\circ)$ 时的 Y 值，大部分系统误差已通过外推法消除，经最小二乘法处理后的直线又消除了偶然误差，所以 a 就是准确的点阵参数值 a_0
- 图解外推法和最小二乘法仅是一种为消除误差的数据处理方法而已，点阵参数精确测定必须以准确的测量数据(θ)为基础
- 用衍射仪测定衍射线的位置(2θ)，惯用的峰顶法已不能满足要求，较可靠的方法是三点抛物线法；若需精度更高，可采用五点或多点抛物线法测量

第三节 点阵参数的精确测定

四、标准样校正法

- 标准样校正法也是消除误差的一种常用的方法。例如把纯度为99.999%的Ag粉($a=0.408613\text{nm}$)，或纯度为99.9%的Si粉($a=0.543075\text{nm}$)作为标准物质，将它们的点阵参数作为标准数据
- 将标准物质掺入待测样粉末中，或在待测块样表面覆一薄层标准粉末，根据标准物质的 a 值计算其某衍射线的理论 θ 值，用它与实验测量值的差对待测试样进行校正，即可得到较准确的点阵参数
- 标准样校正法实验和计算都比较简单，但标准样和待测样的衍射线要相距极近，误差才能有相同的影响

