

中国科学院盐湖研究所标准

多晶矿物及化合物的 X 射线衍射定性
分 析 方 法

Powder Mineral and Compound of X-Ray Diffraction Analytical Methods

杨 波

1 主题内容和适用范围

本标准规定了一般结晶矿物及化合物的 X 射线衍射定性分析方法。

2 参考标准

国际粉末衍射联和委员会标准。
JCPDS(Joint Committee on Poder Diffraction Standards)。

3 方法提要

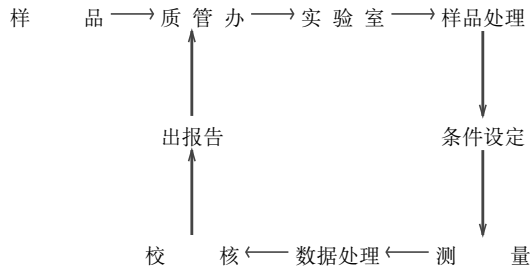
利用 X 光照射结晶样品使其产生衍射,根据布喇格公式:
 $2d_{\text{hkl}} \sin \theta = n \lambda$
计算出晶面间距,据次判定物相组成。

4 仪器设备

- 4.1 X 射线衍射仪,日本国理学公司(RIGAKU)生产。主要技术指标:经用中华人民共和国
计量检定规标 JJG 629-89 对仪器进行检定:
 2θ 角和 θ 角单向测角准确度优于 0.01°
 2θ 角和 θ 角单向测角复现性优于 0.002°
应达到中华人民共和国专业标准 ZB N 33 011-89 的 A 级仪器标准。

4.2 玛瑙研钵

5 检测系统框图



6 环境条件

- 6.1 电源电压： $220\pm 22\text{V}$ ；
频率： $50\text{Hz}\pm 0.5\text{Hz}$ ；
功率：不少于 8kW 。
- 6.2 冷却水：水压 20Pa 以上；
流量：不小于 $3.5\text{L}/\text{min}$ 。
- 6.3 室温： $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ ；
相对温度：不大于 80% 。

7 试样的处理制备

7.1 试样的预处理

X 射线衍射仪粉末试样必须满足这样两个条件:A) 晶粒要细小;B) 无择优取向。因此,通常将试样在玛瑙钵中研磨后使用。试样的晶粒较大时对衍射有贡献的晶粒就少,X 射线衍射强度的相对标准偏差就大,数据重现性不良。所以,定性分析时粒度应小于 $40\mu\text{m}$ (约合 350 目)。定量分析时应小于 $10\mu\text{m}$ 左右。较方便地确定 $10\mu\text{m}$ 粒度的方法是:用姆指和中指捏住少量样品,手指间无颗粒感觉即可。

注:有些物质粉碎时会引起相变,需要注意。

7.2 试样的填充

- 7.2.1 铝制试样架。一般在铝板上挖掘出 $20\times 18\text{mm}$ 的孔为标准试样架。装样时将试样架正面紧贴在玻璃板上,试样从背面倒进试样架的孔里,用小玻璃板均匀刮平压实既可。
- 7.2.2 玻璃试样架。当样品量较少时或铝制试样架难以充填时可用玻璃试样架。装样方法是:将样品均匀倒入玻璃试样架的刻槽内并垂直施力予以压实。应尽量避免来回用力摩擦,以免产生试样的择优取向。无论是何种试样架,试样的表面必须是一个平面,不平度应小于 0.02mm ,否则无法与测角仪的旋转轴保持一致,影响测量结果的准确性。
- 7.2.3 其它。有些样品如碳化硅,石墨具有对基面完全解理的特性,试样的填充方法会使取向度改变。所以,衍射强度也变化。对这种有择优取向的样品,有一些特殊的试样制备方法。例如,将试样涂敷在玻璃板上,其基面与玻璃板平行,得到稳定的衍射强度。另外,也有一些方法是加入非晶物质冲谈剂或采用转动、振动试样架来消除取向的影响。

8 X 射线管的选择

X 射线衍射所能测定的 d 值范围,取决于使用的特征 X 射线的波长。X 射线衍身所能测

定的 d 值大都在 $0.1\sim 1\text{nm}$ 之间。为了使这一范围内的衍射峰易于检测,需要选择合适波长的 X 射线管。一般测试使用铜靶。但因 X 射线的波长与试样有关,所以就应该根据试样的种类选择,见表 1。

注:每次换靶后,都应该对仪器的零点重新进行调整。

9 检测条件的设定

检测条件的设定见表 2。但需要注意几个问题:

- 9.1 管压与管流的乘积不得超过管子额定功率的 80%;
- 9.2 发散狭缝 DS 决定了 X 射线水平方向的分散角,限制 X 射线的照射面积。如果使用较宽的 DS,则强度高。但在低角度处入射 X 射线超出试样范围,照射到试样架上,出现试样架物质的衍射峰的漫散射,故要根据需要选择合适的 DS;
- 9.3 衍射光程的分辨率取决于接收狭缝 RS 的宽度。较细的 RS 分辨率高但强度降低,而且接收狭缝宽度的变化将影响衍射 X 射线和散射 X 射线的强度比。因此,在强度能够满足的情况下,尽量选用较小的发散狭缝和接收狭缝。

表 1 X 射线管的先择

靶	波长/nm	激发电压/kV	用途	特点
Cr	0.22896	6.0	应力测定	强度低
Fe	0.19360	7.1	黑色金属样	允许负荷小
Co	0.17889	7.7	黑色金属样	强度高本底高
Cu	0.15406	8.9	无机物矿物	适用范围广
Mo	0.07093	20.0	钢铁试样	波长短穿透强
W	0.02090	69.3	单晶照相	强度高

表 2 标准检测条件

目 条 件 的	无机物 矿 物	金属物 相分析	有 机 高分子	微量样 品分析	定量 分析	点阵参 数测定
靶	Cu	CrFeCo	Cu	Cu	Cu	Cu Co
滤波片	Ni	Mn Fe	Ni	Ni	Ni	Ni Fe
管压/kV	35—45	30—40	35—45	35—45	35—45	35—45
管流/mA	30—40	20—40	30—40	30—40	30—40	30—40
时间常数 /s	1—0.5	1—0.5	2—1	10—2	10—2	5—1
速度/($^{\circ}$) $\cdot\text{min}^{-1}$	2—4	2—4	1—2	0.5—1	0.25	0.25
DS	1	1	0.5;1	1	0.5;1	1
RS	0.3	0.3	0.15	0.6	0.3	0.15
扫描范围($^{\circ}$)	2—90	10—120	2—60	2—90		

- 9.4 特征 X 射线强度与管流成正比。当管压低时与管压的大约二次方成正比。但是,当管压

超过激发电压的5~6倍时,强度的增加率就减小。所以,在同一负荷下产生X射线时,到激发电压的5倍前以增加管压为优先。负荷再增加时可用管流来控制。而连续X射线的强度与管压的平方成正比。所以,特征X射线和连续X射线的强度之比随着管压的增加接近一定的值。当管压达到电压的4~5倍时,反而稍有降低。因此过高地随意提高管压,峰背比将变小。

10 测量

样品准备完装上样品架后关好防护罩,先打开循环水,检查水压达到要求后方可加载电压电流。应缓慢地分档加载,严禁急剧连续加载,否则容易烧毁光管。先开电压,后开电流。待电压电流表稳定后再启动测量程序。在测量过程中应该随时检查循环水是否畅通,样品是否掉落等,如有异常应立即停止测量。在测量结束后应先关电流,后关电压,也不可急剧连续减载,待电压电流关闭30min后方可关闭循环水。

11 数据处理

11.1 标准数据处理

标准数据处理是指对衍射数据的图谱进行平滑,背底扣除。 $K\alpha$ 峰分离及峰检索所进行的全部操作。由计算机自动完成。

11.2 匹配检索

匹配检索是将经过标准数据处理的衍射数据与JCPDS(国际粉末衍射标准联合委员会)卡片进行检索对比最终确定物相组成的过程。操作时应输入尽可能多的信息。如主要阳离子、阴离子等。先由计算机对全部数据库进行检索,挑出最有可能与之相匹配的50种物相,按可信程度大小依次输出,再由人工根据样品的组成情况及其它信息进行第二次检索,确定最终物相组成,由计算机打印输出。

12 误差来源分析及校核

X射线衍射分析结果和JCPDS卡数据有较大误差时,可能是由下面的因素造成的:

- 12.1 粘土矿物或石墨晶体等样品有严重的择优取向效应,其相对强度的变化较大;
- 12.2 粗大的晶粒样品(大于100 μm),相对强度的重现性不良;
- 12.3 当测定使用波长与JCPDS卡片数据使用波长不一样时,相对强度也有变化;
- 12.4 当测角仪扫描速度快,计数仪的时间常较数大时,由于计数器的滞后效应,使衍射线往扫描方向移动;
- 12.5 测角仪偏心时,衍射线位置有较大变化;
- 12.6 测角仪零点调整不良相差 δ 时,所有衍射线都相差 δ

校核时应检查测定条件是否合理,样品的d值与JCPDS卡片标准数据值之差不应超过0.01,如有疑问,应使用标准物质对仪器的精度进行检查。

13 仪器注意事项

- 13.1 使用者应认真阅读使用说明书。非操作人员,未经同意,不得随意接近或操作仪器;
- 13.2 X射线有电离作用,对人体有害,操作者应尽量减少X射线对人体的直射。在X射线发生器通电以后,严禁向X射线窗口观察,在打开窗口之前,必须罩好防护罩,如发现异常,应立

即切断电源；

13.3 因 X 射线发生器有 20—60kV 的高压,所以在通电以后,严禁接近高压发生器部分。当检查维修时,要切断电源,充分接地,把高压电荷放掉后方可进行；

13.4 X 射线窗口系剧毒材料制造,且非常脆弱,任何情况下不得碰撞或用手触摸；

13.5 在关计算机电源之前,应先退出软盘,以防数据丢失；

13.6 操作者应认真做好使用记录,对有价值的数据应编号存盘。

附加说明

本标准由中国科学院兰州分院分析测试中心盐湖化学分析测试部提出；

本标准由中国科学院盐湖研究所 X—衍射机组起草。