

第四节 物相分析

1、物相的定性分析

2、物相的定量分析

1、物相的定性分析

粉末晶体X射线物相定性分析是根据晶体对X射线的衍射特征即衍射线的方向及强度来达到鉴定结晶物质的目的。

目的：判定物质中的物相组成。

依据：

- 1) 结晶物质有自己独特的衍射花样（ d 和 θ 和 I ）；
- 2) 多种结晶状物质混合或共生的衍射花样也只是简单叠加，互不干扰，相互独立。

方法：

将实验测定的衍射花样与已知标准物质的衍射花样比较，从而判定未知物相。

关于 物相标准衍射图谱（花样）：

- 1) 1938年，哈那瓦尔特（J.D.Hanawalt）等就开始收集并摄取各种已知物质的衍射花样，并将这些衍射数据进行科学分析整理，并分类。
- 2) 1942年，美国材料试验协会整理出版了最早的一套晶体物质衍射数据标准卡，共计1300张，称之为ASTM卡。
- 3) 1969年，组建了名为“粉末衍射标准联合委员会”（The Joint Committee on Powder Diffraction Standards），简称JCPDS的国际组织，专门负责收集、校订各种物质的衍射数据，并将这些数据统一分类和编号，编制成卡片出版。这些卡片，即被称为PDF卡（The Powder Diffraction File），有时也称之为JCPDS卡片。目前，这些PDF卡已有好几万张之多，而且，为便于查找，还出版了集中检索手册。

PDF卡片														
PDF卡片形式														
d	1a	1b	1c	1d	7					8				
I/I_1	2a	2b	2c	2d	d A	I/I_1	hkl	d A	I/I_1	hkl				
Rad.	λ	Filter												
Dia.	Cut off	Coll.												
I/I_1			d											
Ref.	3													
Sys.					S.G.									
a_0	b_0	c_0	A	C										
β	γ	Z												
Ref.	4													
ϵ_c	$n \omega \beta$	$e \gamma$	Sign											
2V	D	mp	Color											
Ref.	5													
6														

卡片十个分区的意义：

1栏：前三格是 2θ 小于 90° 的最强、次强和再次强三强线的的面间距，第四格是最大面间距。

I/I ₁	2a	2b	2c	2d
------------------	----	----	----	----

卡片十个分区的意义：

2栏：为各条衍射线强度与最强线强度之比。

Rad.	λ	Filter
Dia.	Cut off	Coll.
I/I ₁	d	
Ref.	3	

卡片十个分区的意义：

3栏：实验条件。（*cut off*: 所用设备可测的最大面间距）

Sys.				S.G.
a ₀	b ₀	c ₀	A	C
A	β	γ	Z	
Ref.	4			

卡片十个分区的意义：

4栏：物质晶体结构参数。

卡片十个分区的意义：

5栏：物质的物理性质。

ϵ	$n \omega$	β	$e \gamma$	Sign
2V	D	mp	Color	
Ref.	5			

卡片十个分区的意义：

6栏：相关资料，如试样来源、制备方法、化学成分、测试温度等等。

6

7	8
---	---

卡片十个分区的意义：

7栏：试样的化学式及英文名称。

8栏：物质的通用名或矿物名，有机物为结构式。右上角*标示数据可靠性高，O表示可靠性低，C表示花样是计算的，i强度是计算的。

卡片十个分区的意义：

9栏：全部的晶面指数、晶面间距及衍射线相对强度。

d A	I/I ₁	hkl	d A	I/I ₁	hkl
	9			9	

10栏：卡片编号

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

卡片十个分区的意义：

1栏：前三格是2θ小于90度的最强、次强和再次强三强线的的面间距，第四格是最大面间距。

2栏：为各条衍射线强度与最强线强度之比。

3栏：实验条件。（cut off: 所用设备可测的最大面间距）

4栏：物质晶体结构参数。

5栏：物理性质。

6栏：相关资料，如试样来源、制备方法、化学成分、测试温度等等。

7栏：试样的化学式及英文名称。

8栏：物质的通用名或矿物名，有机物为结构式。右上角*标示数据可靠性高，O表示可靠性低，C表示花样是计算的，i强度是计算的。

9栏：全部的晶面指数、晶面间距及衍射线相对强度。

10栏：卡片编号

粉末衍射卡片索引及检索方法

PDF卡片的索引：

- 字母（**Alphabetical**）索引
- 哈那瓦尔特（**Hanawalt**）索引
- 芬克（**Fink**）索引

字母索引（Alphabetical Index）

字母索引是按物相英文名称的字母顺序排列。按每种物相名称的后面，列出化学分子式，三根最强线的d值和相对强度数据，以及该物相的粉末衍射PDF卡号。对于一些合金化合物，还可按其所含的各种元素顺序重复出现，而某些物相同时还列出了其最强线对于刚玉最强线的相对强度。由此，若已知物相的名称或化学式，用字母能利用此索引方便地查到该物相的PDF卡号。目前，都已形成了数据库，通过计算机查找。

哈那瓦尔特（Hanawalt）索引

当被测物质的化学成分和名称完全未知时采用该索引。

方法是按**强衍射线的d值排列**。选择物相八条强线，用最**强三条线d值进行组合排列**，同时列出其余五强**线d值**。

每一种物相在索引中至少重复三次。若某物相最强三线d值分别为d₁, d₂, d₃，余五条为d₄, d₅, d₆, d₇, d₈，那么该物相在索引中重复三次出现的排列为：

第一次：d₁ d₂ d₃ d₄ d₅ d₇ d₈

第二次：d₂ d₃ d₁ d₄ d₅ d₇ d₈

第三次：d₃ d₁ d₂ d₄ d₅ d₇ d₈

表 6-1 Hanawalt 索引

d 及 1/I ₁				化学式		卡片号			
3.69x	2.02x	3.19e	1.47e	1.60e	2.41a	1.40a	1.15a	BaSnF ₆	21-907
3.68x	2.02x	2.61e	3.18e	2.13e	1.51e	1.36e	1.65e	(MoB ₄) ₂ O ₇	20-1226
3.63e	2.02x	1.95x	3.50e	3.34e	3.23e	2.89e	7.90e	NH ₄ U ₂ F ₁₂	16-754
3.627	2.027	5.80x	2.30e	1.51e	2.227	2.53e	1.227	LiMnO ₂	23-361
3.69x	2.01x	2.61e	0.84e	2.12e	0.94e	1.35e	0.62e	(Mo(W)B) ₂	18-349

芬克 (Fink) 索引

当被测物质含有多种物相时 (往往都为多种物相), 由于各物相的衍射线会产生重叠, 强度数据不可靠, 而且, 由于试样对 X射线的吸收及晶粒的择优取向, 导致衍射线强度改变, 从而采用字母索引和哈那瓦尔特索引检索卡片会比较困难, 为克服这些困难, 芬克索引以八根最强线的d值为分析依据, 将强度作为次要依据进行排列。每种物相在芬克索引中至少出现四次。

设某物相八个衍射线d值依次为: $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8$, 而且 d_2, d_4, d_6, d_8 为八根强线中强度大于其它四根, 那么芬克索引中d值的排列为:

- 第一次: $d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8, d_1$;
- 第二次: $d_4, d_5, d_6, d_7, d_8, d_1, d_2, d_3$;
- 第三次: $d_6, d_7, d_8, d_1, d_2, d_3, d_4, d_5$;
- 第四次: $d_8, d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7$;

物相定性分析过程

- (1) 用粉末衍射仪法获取被测试样的衍射花样或图谱
- (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 $1/I_1$ 。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 $1/I_1$ 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
- (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。

注意: 定性分析对于单相物质简单易行, 对于多相比较费时, 并需要配合其他手段。

例子:

线号	$d(\text{\AA})$	$1/I_1$
1	3.55	29
2	2.92	73
3	2.115	58
4	1.941	55
5	1.789	27
6	1.252	79
7	1.310	18
8	1.322	14
9	1.251	13
10	1.110	34
11	1.629	15
12	1.654	25

2.708,
1.670,
2.352
↓
查索引, 可能为
HfH, Ca₂Si,
CdO, ZrC
↓
含Cd, Mn, Ti

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。
- (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。
- (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。