

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA

国际衍射数据中心

如何分析材料

粉末衍射实用指南

致全体读者

这是一份实用指南。我们假设读者有权使用实验室衍射仪、分析软件和 ICDD 数据库。

我们未涉及相位分析理论，也未说明所使用软件和数据库中的算法。

有关理论和算法的信息可以在 ICDD 文件中找到，例如技术公报（6 篇）、刊物文献（1,000 篇以上）和教程（40 篇以上），这些文件均位于我们的网站上：www.icdd.com。

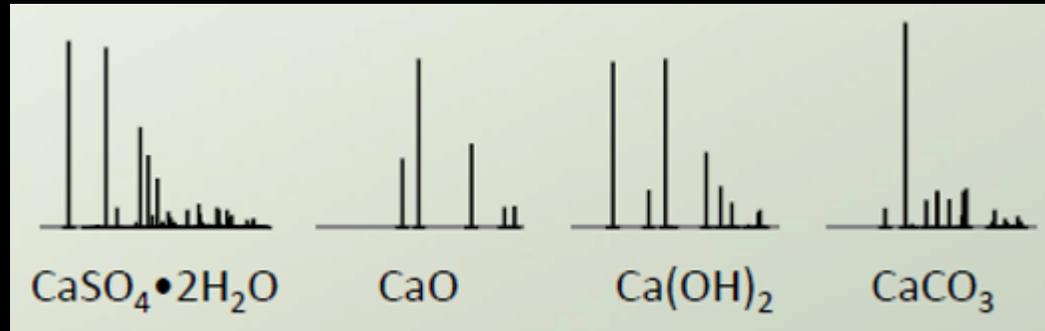
我们没有指定软件；ICDD 数据库兼容 40 种以上已知的软件程序包。我们已在您的分析中纳入了如何能评估软件程序包是否正常运行的“提示”。

概述

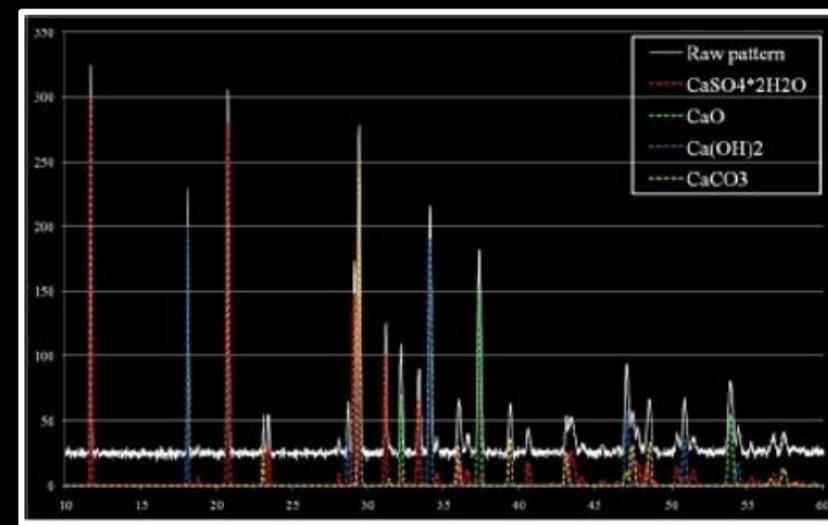
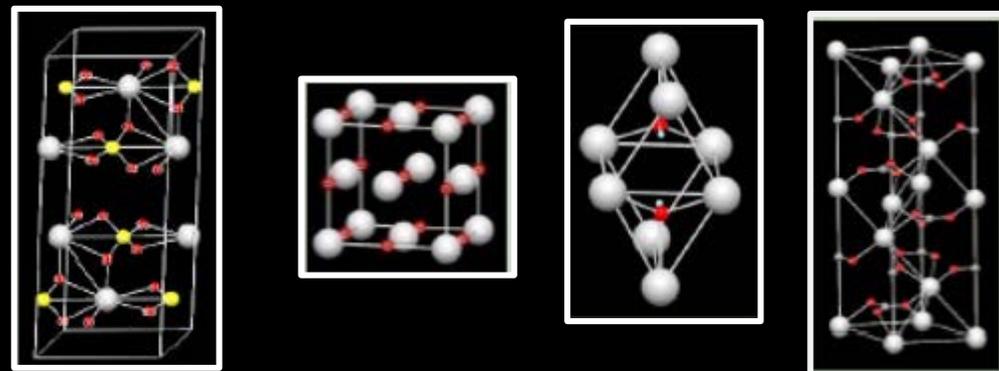
- 绝大多数材料是结晶固体，由周期性排列的原子构成。
- 根据布拉格定律的原理，结晶固体在接触单色 X 射线后将发生衍射。这就是对单晶体进行的晶体学分析和粉末衍射分析背后的原理。
- 在粉末衍射分析中，需要对方向随机的细碎粉末进行多相位识别和定量。

注意：电子和中子也可用于衍射分析，因为它们具有衍射物理学所要求的相同临界波长。

工作原理



- 未知样品的各结晶组分相位会产生自身的粉末衍射谱图。
- 这些谱图源自组分相位的晶体结构。
- 多组分混合物的谱图包含了混合物中各个组分单张谱图的加权总和。



基本要求

1. 良好的数据
2. 良好的分析软件
3. 良好的参考数据库

获取良好数据

良好数据的组成部分

较高的信噪比

良好的计数统计

方向随机的粉末

用于处理目的的电子格式数据

要获取方向随机的粉末并实现良好的计数统计，粉末的粒度需低于1微米。

实际上这种情况很少发生，其根本原因是粉末衍射分析中存在大量（即使不是大多数）问题。粉末的粒度和粒度分布越是偏离理想值，您就越可能在相位标记和定量分析中犯错。

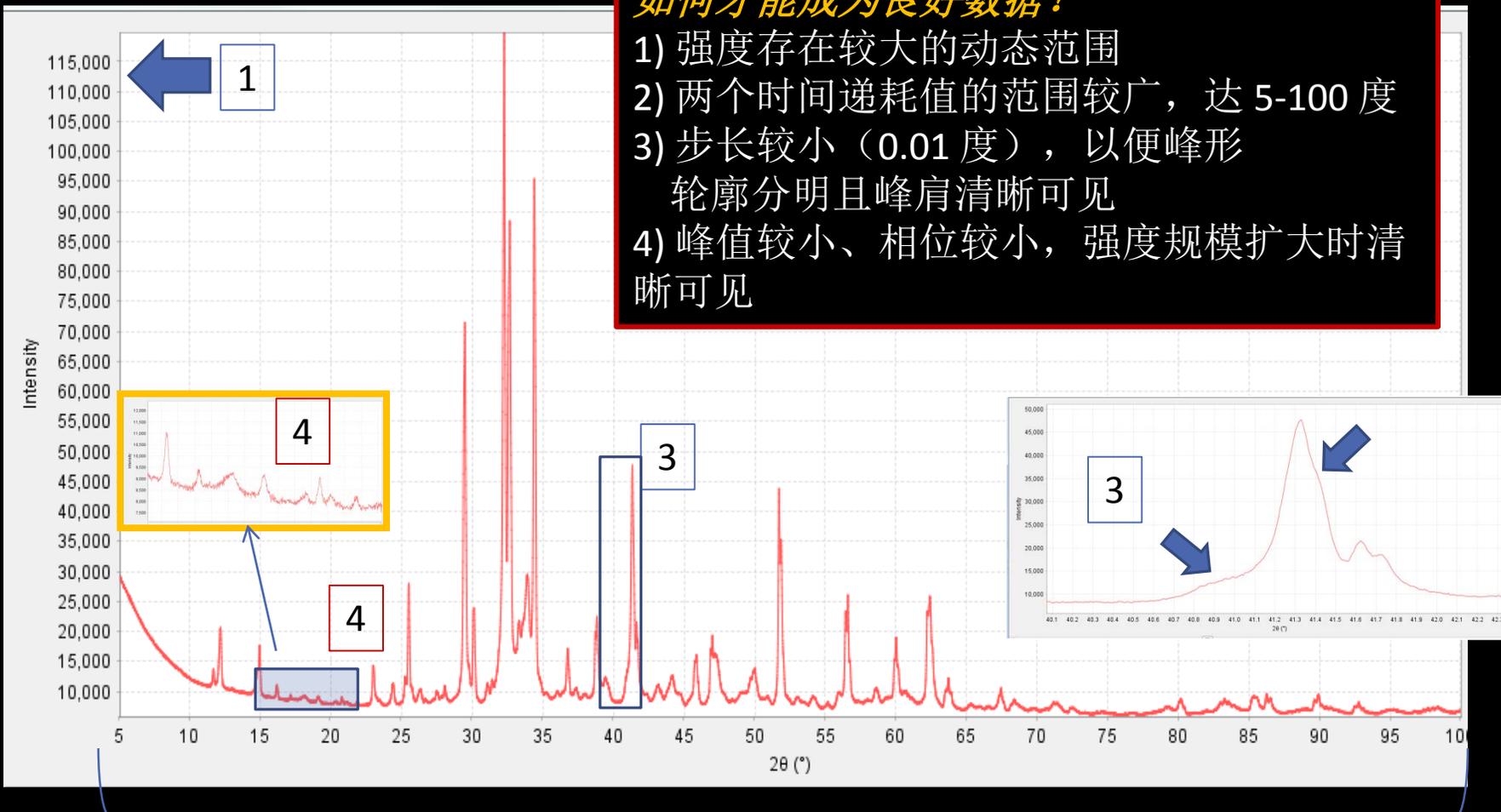
良好的数据

该数据集通过实验室衍射计收集

该样品是细磨水泥，通过使用磨碎机制备成细粉尘，并放置在磨腔底座中

如何才能成为良好数据？

- 1) 强度存在较大的动态范围
- 2) 两个时间递耗值的范围较广，达 5-100 度
- 3) 步长较小 (0.01 度)，以便峰形轮廓分明且峰肩清晰可见
- 4) 峰值较小、相位较小，强度规模扩大时清晰可见

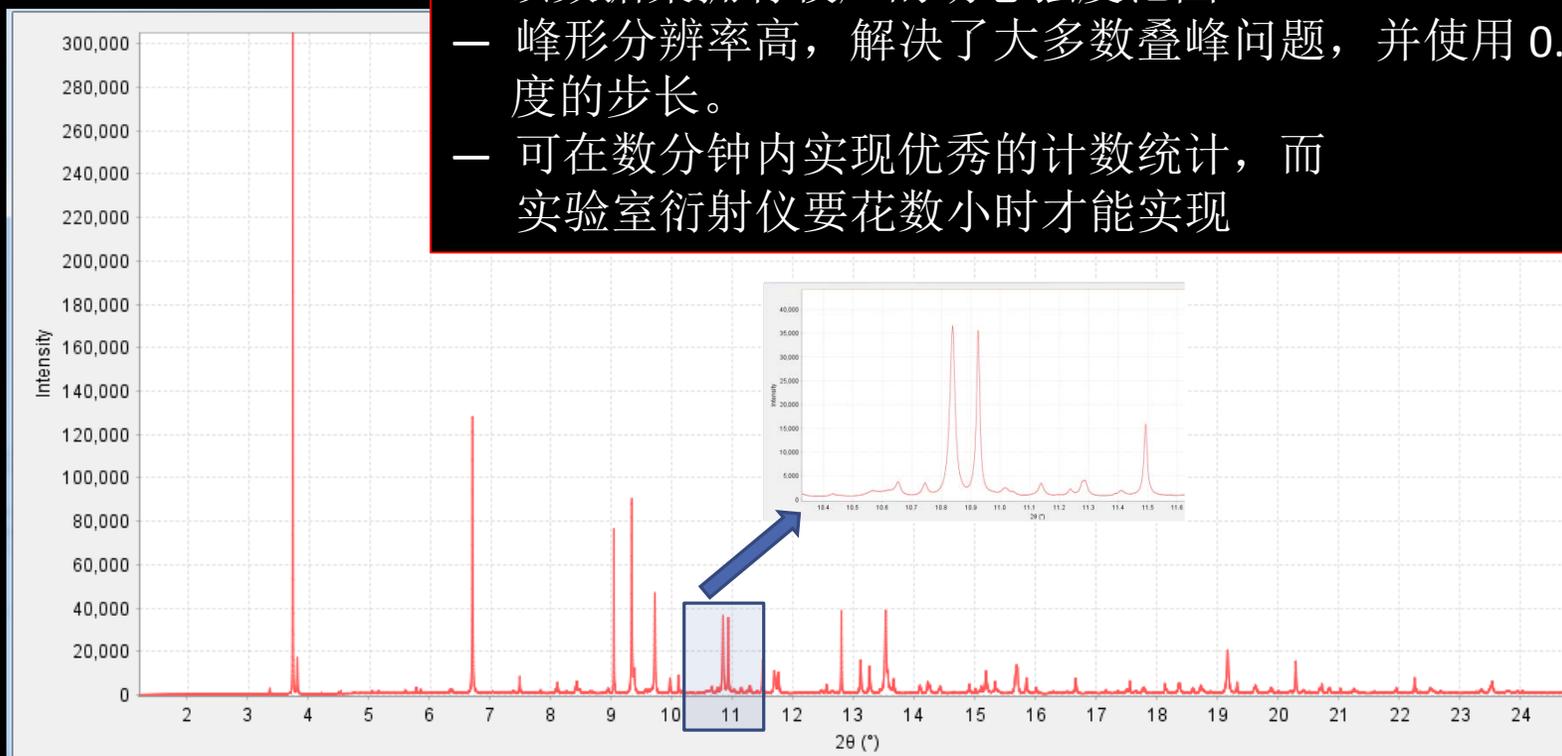


更好的数据

该数据集收集自同步加速器。样品是细碎的维生素片，装在毛细管中。

为何该数据更好？

- 该数据集拥有较广的动态强度范围。
- 峰形分辨率高，解决了大多数叠峰问题，并使用 0.01 度的步长。
- 可在数分钟内实现优秀的计数统计，而实验室衍射仪要花数小时才能实现



该数据从根本上优于之前幻灯片上的数据，因为异常的峰值分辨率消除了大多数峰值重叠，产生精确强度，而无需进行数学去卷积。

提示 – 良好的数据

检测您的信噪比

了解您的仪器分辨率 – 使用 NIST SRM 660b 或 NIST SRM 640d 测量

将粒度降至 1-10 微米

- 研钵和杵、低温磨粉机或磨碎机

测量您的粒度

- 使用筛子或.....
- 使用激光散射或.....进行测量
- 使用显微镜



良好的分析软件

良好分析软件的组成部分

该软件能否发现衍射谱图中出现的所有峰值？ 该软件需要能区分低强度峰值和噪声背景。

该软件能否区分尖峰和宽峰 – 如果不能，您可能无法顺利识别纳米材料和 / 或无定形材料。

发现峰值 – 重要步骤

大多数商业软件使用 4-5 个程序来计算峰值位置。这些程序经常通过采取批量分析步骤共同编译，这样用户只需一个输入命令就能快速按顺序完成所有五个步骤。

导入数据

计算背景

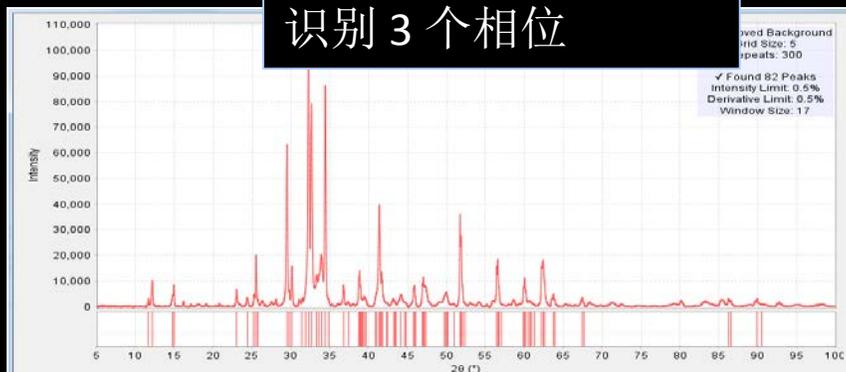
对数据进行平滑处理（如果需要）

删除 α 2（如果需要）

识别峰值

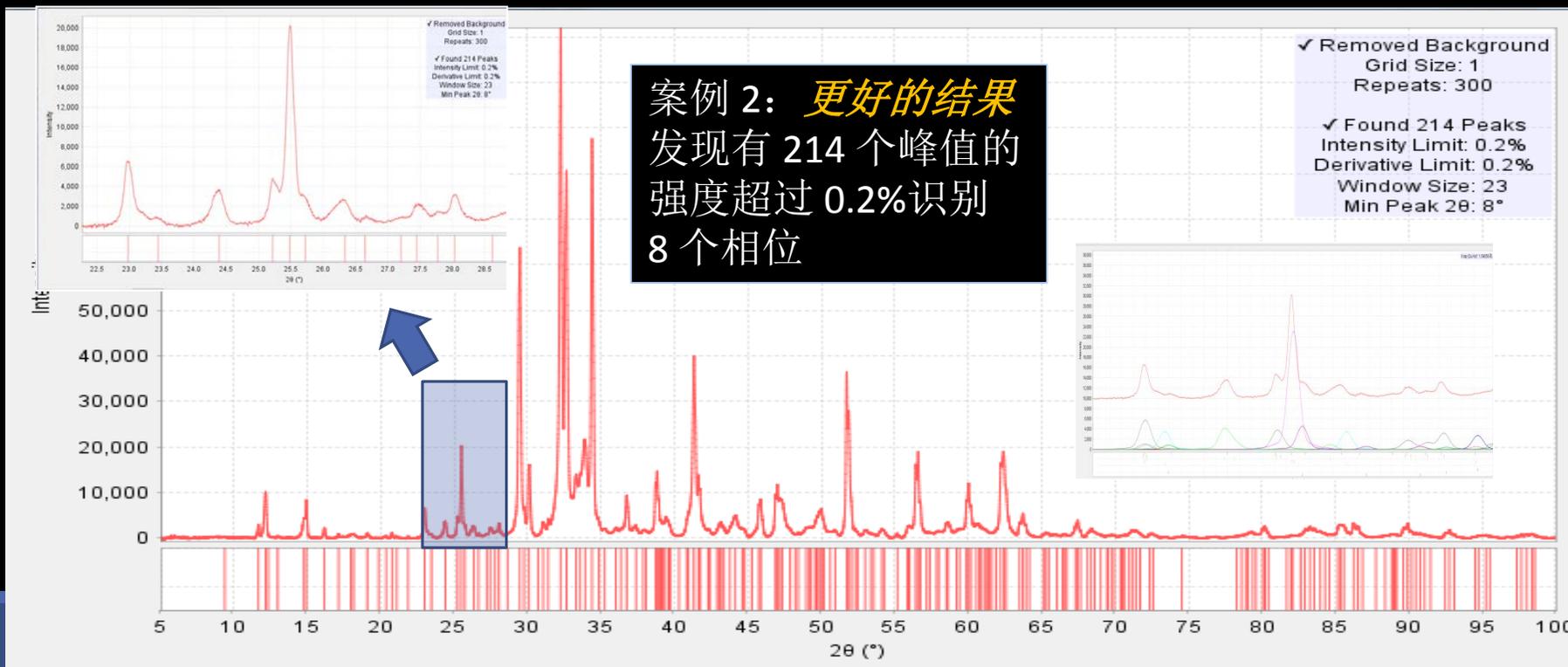
分析输出始终重要，因为这些算法可能经常针对各种样本进行调整和优化。阅读程序帮助文件以查看您能否针对特定分析优化结果。

案例 1: 良好的结果
发现有 82 个峰值的
强度超过 0.5%
识别 3 个相位



如果您的软件发现更多峰值，您将很可能识别更多材料。在案例 1 中，峰值强度阈值设定过高，而在案例 2 中，发现有其他 100 个以上的峰值超过背景值。在案例 1 中，发现有三种材料浓度最高。在案例 2 中，发现有其他 5 个相位的浓度低于 5 个重量百分比。

案例 2: 更好的结果
发现有 214 个峰值的
强度超过 0.2% 识别
8 个相位



提示 – 良好的分析软件

测试你的软件！

准备一个成分浓度已知的样品。* 您的软件是否发现所有峰值？
该软件是否发现强度较低的峰值？ 宽峰？ 峰肩？

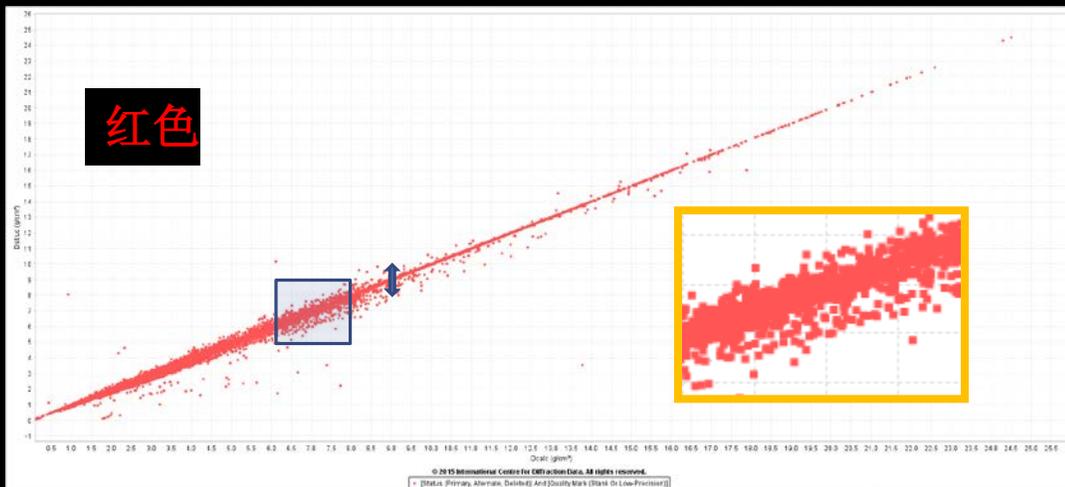
**在 ICDD，我们经常将善存维生素片用于测试目的。其成分列在标签上，浓度则可计算出来。这些药片通过全球药店进行出售。大多数善存维生素混有浓度高低不一的维生素和矿物质。如果您想要测试该软件检测弱峰和背景值附近峰值的能力，请确保您的测试样本中含有浓度较低的材料。*

良好的数据库

良好数据库的组成部分

通过匹配参考数据进行识别。如果参考数据质量较差，则匹配的质量也较差。如果数据库不够全面，则材料将无法识别，**或是**识别错误而产生假阳性结果。

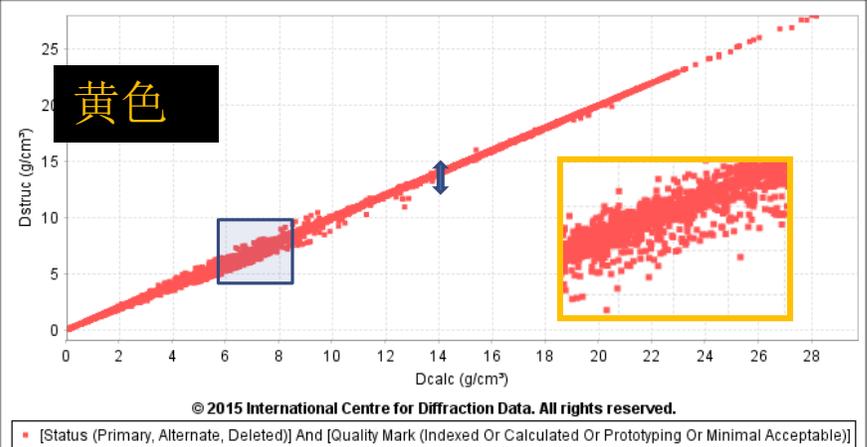
1. 数据库中的数据质量应经过评估和指定，并与参考数据的可靠度与精确性相关。
2. 数据库的组织方式应有利于识别过程。
3. 数据库应较为全面 – 包含所有已知材料，并表现为多种形式的固体物质（即晶体、非晶体、纳米晶体、无定形材料）。



红色

计算出的密度 与 结构密度的比较

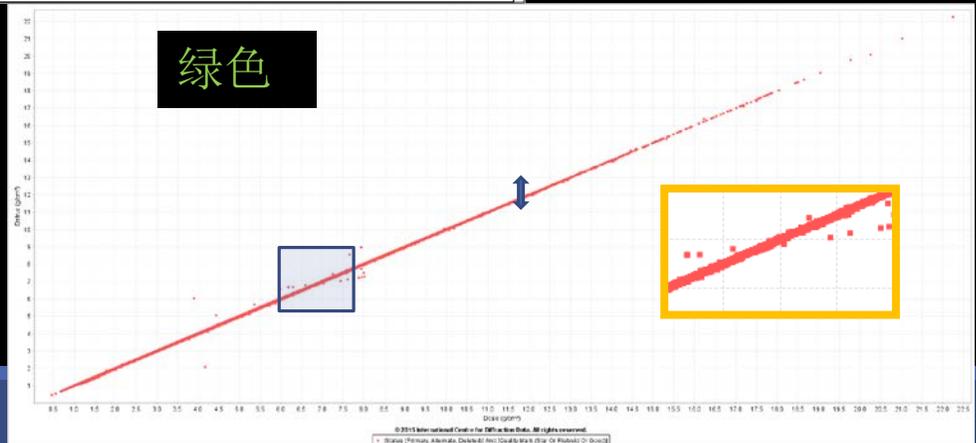
-/+ \updownarrow 10% 误差



黄色

- 星形
- Rietveld
- 良好
- 已编入索引
- 已计算
- 原型制作
- 最小验收
- 空白
- 低精度

原子缺失或错位导致其偏离斜率。缺失的密度（原子）影响峰值强度和比例因子在相位标记和定量分析中的使用。最高质量的参考文献（绿色）应尽可能用于最佳分析结果。



绿色

全面数据收集
- 由专家进行分析和编辑



ICDD 数据库被组织成 48 个集合，包含若干子文件和子类别。该组织体系允许用户快速使用适当的化学过程或应用程序进行分析，同时清除假阳性结果。

PDF-4+ 2015	365,877 条
PDF-4/Organics 2016	501,964 条

编辑过的子文件，对于
粉末衍射文件而言独一无二



31 个子文件
17 个子类别

48 个集合

化学过程
矿物
金属和合金

应用
司法鉴定
水泥



提示 – 良好的数据库

数据库需要保持最新状态。如果您想要复制旧结果，请使用旧数据库。如果您想要获得更好的结果，以便反映仪器和数据质量方面的改进，请使用更新的数据库。

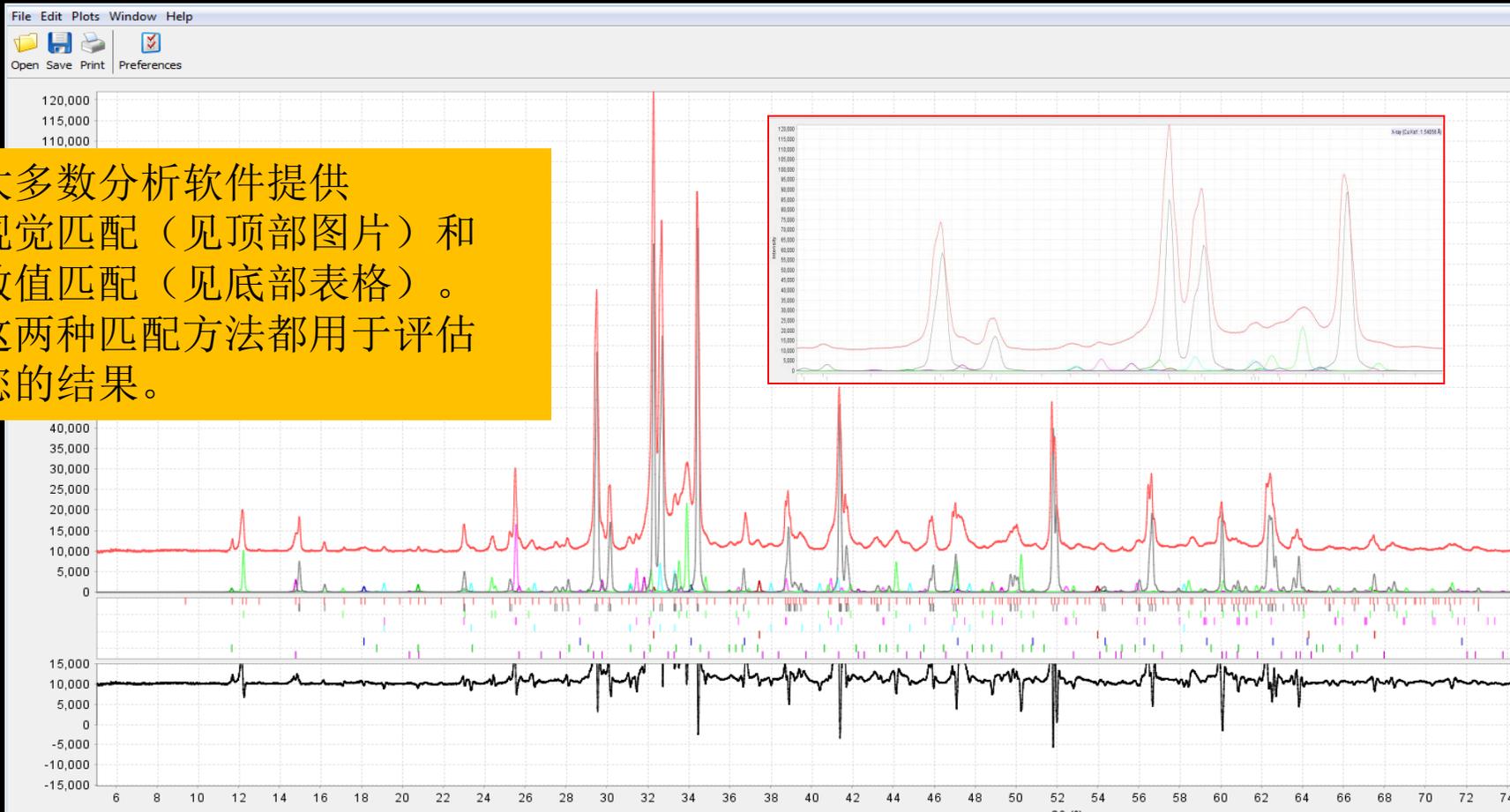
所有领域都会随着时间而发展。虽然很多基本矿物为人们所知已超过 100 年，但每年仍有约 1000 条新矿物条目被发布。很多新参考文献（约 80%）的质量较高，可测定之前识别的矿物。参考数据的总体质量会随着时间的推移而逐步改进，从而能够更精确地测定更多相位。

新的领域会出现，同时需要新的参考文献。调制结构、热电技术和储氢材料在过去 5 年来发展迅速。

汇总

良好的数据 + 良好的软件 + 良好的数据库 = 最佳结果

大多数分析软件提供视觉匹配（见顶部图片）和数值匹配（见底部表格）。这两种匹配方法都用于评估您的结果。



Ex d (Å)	Ex I (%)	P1 d (Å)	P1 I (%)	P2 d (Å)	P2 I (%)	P3 d (Å)	P3 I (%)	P4 d (Å)	P4 I (%)	P5 d (Å)	P5 I (%)	P6 d (Å)	P6 I (%)	P7 d (Å)	P7 I (%)	P8 d (Å)	P8 I (%)
3.209572	1.3023	3.205600	1.1346													3.219980	0.5002
3.180207	2.8673	3.174600	3.0548														
3.116587	0.9325					3.115000	0.5556					3.112000	2.3952	3.170000	0.363		
3.028764	58.1972	3.025800	55.859													3.044510	1.0004
3.000449	5.8019															3.002450	8.0033
2.967283	14.5111	2.969000	7.3315														
2.910158	0.6072																
2.878277	3.1176																
2.847160	3.6721					2.844590	8.0662	2.873000	3.0827					2.871000	9.0752		
2.774364	100	2.773100	87.1924	2.784000	5.2941					2.772440	2.1238			2.788000	1.815		
2.740791	73.6661	2.738200	61.1831					2.747000	10.2758								
2.690273	12.3384	2.688500	1.571					2.690000	7.7068					2.684000	4.5376	2.691410	0.5002
2.667214	12.5255	2.665400	1.2219	2.673000	7.4118												
2.641492	19.4792			2.644000	21.1766							2.628000	10.4138				
2.606674	80.0744	2.605700	34.4755											2.595000	0.1815		
2.572248	3.3572			2.576000	3.6											2.565040	0.5002
2.544382	1.7833																
2.492198	2.0068													2.496000	1.815		
2.470335	1.7439			2.472000	0.4235	2.466030	1.6256							2.475000	0.1815		
2.444304	8.3211	2.449200	5.935	2.434000	0.8471							2.447000	0.3124	2.454000	0.5445		

良好结果的组成部分

在之前的示例中，样品数据质量和参考数据的高质量意味着面间距（峰值）匹配四个有效数字（请参阅表格），其重要性相当于数千埃米或数万纳米！这便是粉末衍射的力量所在。

该精确度用于在 8 组分混合物的谱图中匹配数百面间距。日常应用中可以发现此类复杂混合物，例如地质取样、混凝土和水泥分析，以及药物剂型分析。

低劣数据、低劣软件或较差的数据库限制了技术精度以及分析单个组分中的复杂谱图的能力。无法对峰值及其强度进行去卷积计算也影响了定量相位分析，具体取决于对强度的精确测量以及对峰值重叠区域的强度进行精确的去卷积计算的能力。

如何评估良好结果

- 1) 使用双眼 – 解决方案是否看似匹配实验数据？使用图表，放大坐标轴，并仔细查看是否适当。
- 2) 使用数值数据 – 几乎所有商业软件都将提供实验性面间距、强度与面间距的比较以及匹配组分强度的数据表格。
- 3) 使用供应商提供的“得分” – 所有商业软件都通过计分算法为匹配分类。通常这一综合分数基于若干因素，例如面间距、强度匹配、漏行（减分）、匹配行数（加分）等。始终明智的做法是阅读帮助文件，以了解计分方法。
- 4) 使用常识和您的判断力 – 结果是否显示您可在样品中观察到的组分的物理性质、颜色和晶体习性？根据样品的来源、历史和加工情况，您的结果是否符合您客户的预期？

感谢您观看我们的教程。
其他教程可在 ICDD 网站上找到。

www.icdd.com

国际衍射数据中心

12 Campus Boulevard

Newtown Square, PA 19073

电话： 610.325.9814

美国和加拿大免费电话号码： 866.378.0331

传真： 610.325.9823