



昆明理工大学分析测试研究中心  
Research Center for Analysis and Measurement  
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心  
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

# X射线粉末衍射技术

## —Jade定性分析操作与技巧

昆明理工大学分析测试研究中心  
云南省分析测试中心

王春建  
2017年11月

科学 公正 准确 高效





## 说明：

课件中的图很多来自于网络课件或公开文献，在此特向图表原作者致敬。





## 物相定义:

1. 化学组成, 如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
2. 原子点阵空间组成, 如四方、单斜, 如 $abc$ ,  $\alpha\beta\gamma$

## 特别说明:

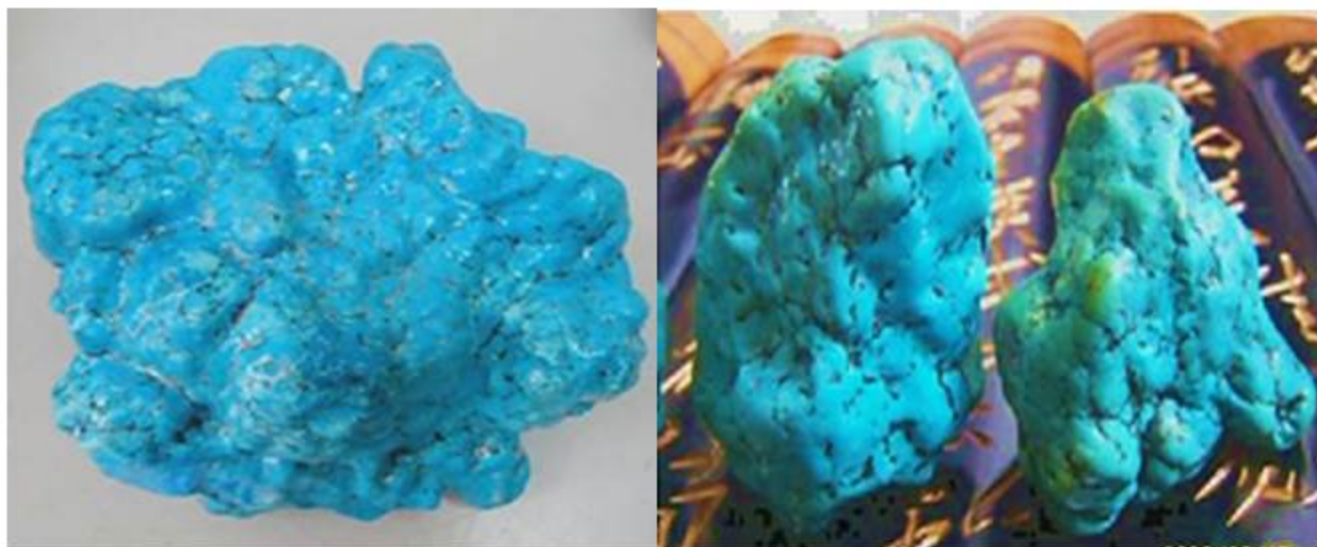
1. 物相不是化学元素
2. X射线衍射不是分析化学元素的手段
3. 很多情况X射线衍射分析需要借助化学元素（其他手段获得）信息进行





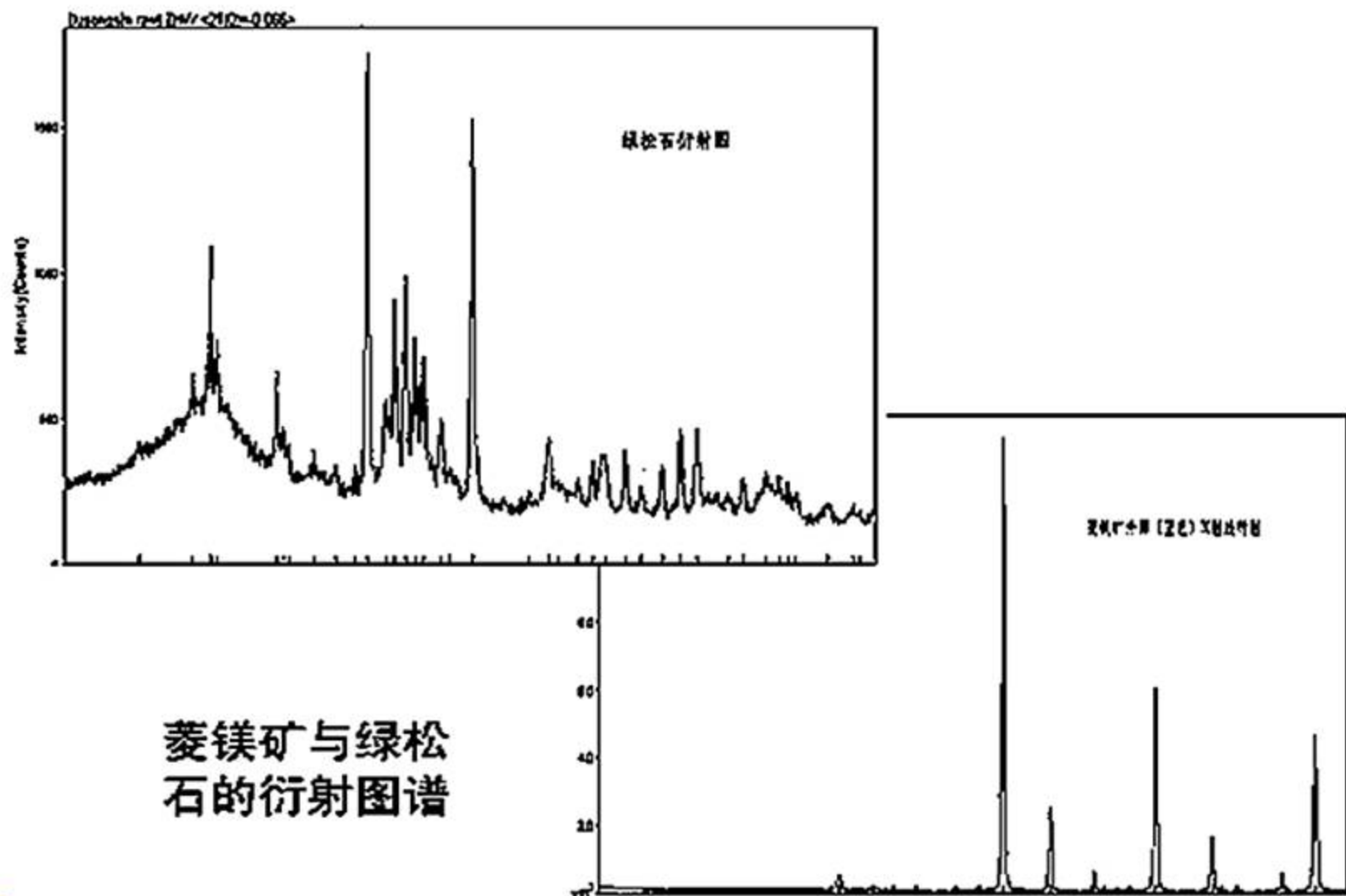


定性分析:



1. 两种矿石，外观很相似，是同一种矿石吗？
2. 究竟是那种矿石？



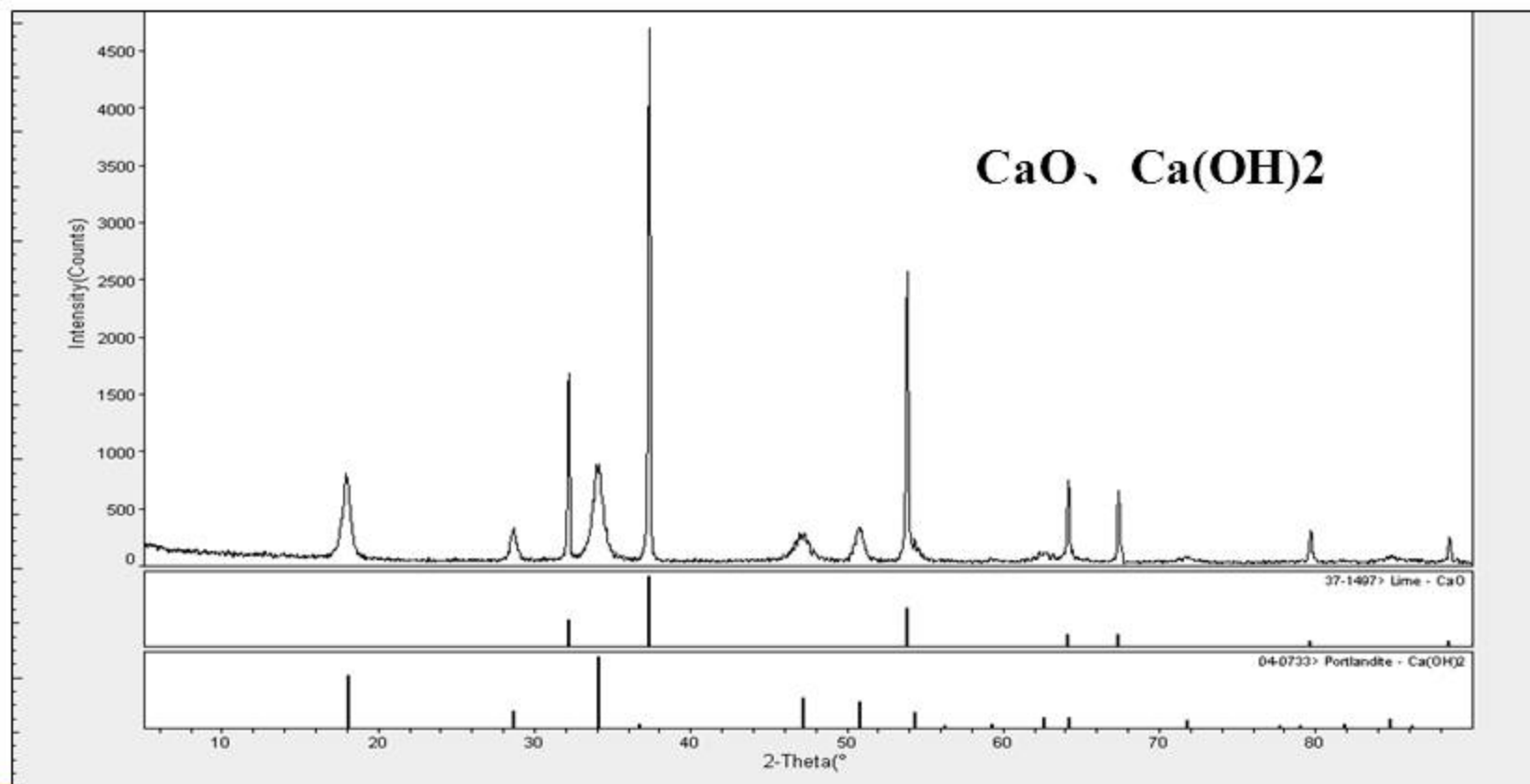


菱镁矿与绿松石  
的衍射图谱

- XRD证实:**
1. 两者晶型完全不同，不是一种矿物；
  2. 定性分析表明，左边是绿松石，右边是菱镁矿。



物相定性分析：通过分析衍射峰信息，将其与标准数据库中的已知信息比对，从而获取试样物相组成的手段。







## 定性分析基本原理:

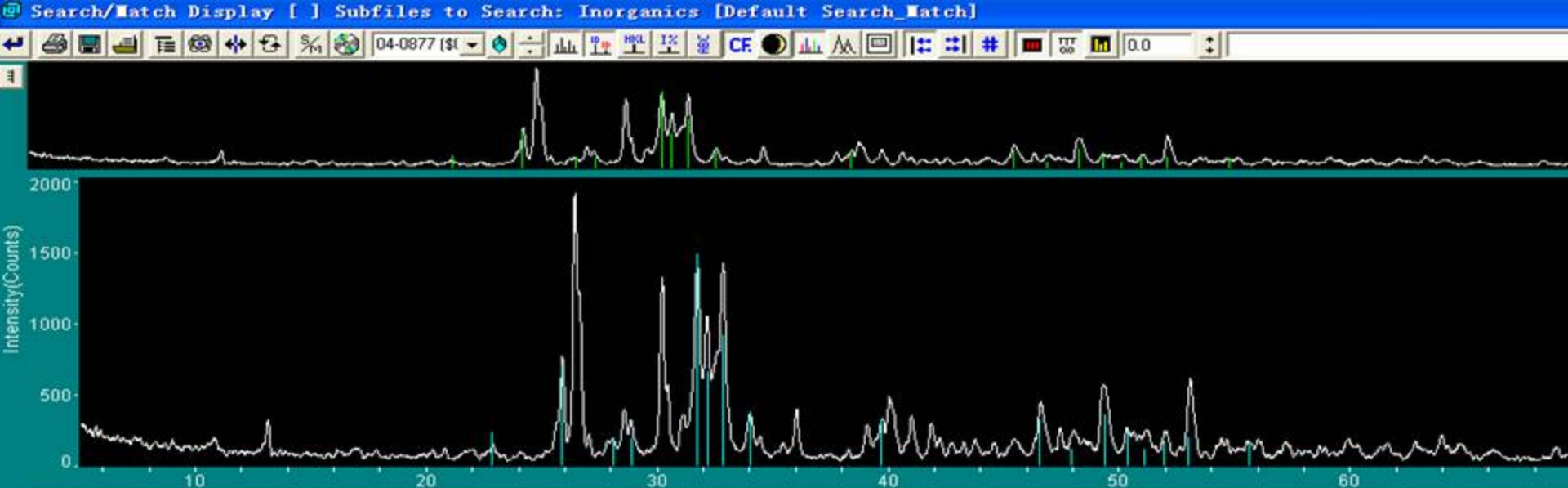
Hull在1919年指出:

1. 衍射谱是晶体独一无二的特征, 仿若人的指纹。

1991年国际晶体学会对晶体的定义为: 能给出特定非连续衍射峰的固体。

2. 混合物中的不同晶体产生的各自衍射谱互不相关。





<input type="checkbox"/>	Chemical Formula	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/I	I%	2T(θ)	RIR	Space Group	a	b	c	Z	G	CSD#
<input type="checkbox"/>	Fluorapatite, arsenian	[Ca,Mn,Sr]5[(P,As)O4]3(F,OH)	0.8	+	D	51-1501	0	17	74	0.120		9.464	9.464	6.911	2		
<input type="checkbox"/>	Hydroxylapatite, chlorian	Ca5(PO4)3(OH,Cl,F)	2.3	+	X	25-0166	0	34	74	0.100		9.490	9.490	6.851	2		
<input type="checkbox"/>	Barium Bromide Hydroxide Hy...	Ba8r(OH)2H2O	3.5	+	C	44-0294	0	21	9	0.100		4.596	4.596	11.826	2		
<input type="checkbox"/>	Graphite-2H	C	3.5	+	D	41-1487	0	9	88	0.080	7.78	2.470	2.470	6.724	4		
<input type="checkbox"/>	Bismuth Oxide	Bi2O3	3.7	+	D	51-1161	0	12	68	0.100		3.878	3.878	6.303	1		
<input type="checkbox"/>	Lithium Niobium Lead Oxide	(Li0.25Nb0.75)PbO3	3.9	+	X	33-0809	0	9	17	0.100		4.071	4.071	4.071			
<input type="checkbox"/>	Ammonium Zirconium Fluoride	NH4ZrF5	4.0	+	D	49-1471	0	46	15	0.080		7.973	7.923	7.911	4		
<input type="checkbox"/>	Sodium Vanadium Boron Oxid...	7Na2O1B2O3113V2O513H2O	4.0	?	X	48-0635	0	28	15	0.120							
<input type="checkbox"/>	Copper Sodium Selenide	CuNaSe	4.0	+	C	31-0480	0	38	15	0.120		4.100	4.100	6.820	2		
<input type="checkbox"/>	Copper Potassium Arsenide	As2Cu3K3	4.1	+	C	33-0484	0	50	12	0.060	2.24	5.760	5.760	20.260	3		
<input type="checkbox"/>	Carbohydrite	Ni14Al9(SO4)6(OH)4317H2O	4.2	+	V	29-0926	0	10	5	0.100		9.140	9.140	10.340	.5		
<input type="checkbox"/>	Magnesium Imide	MgNH	4.2	+	V	23-0391	0	46	7	0.060		11.580	11.580	3.677	18		
<input type="checkbox"/>	Calcium Lanthanum Oxide Ph...	Ca8La2(PO4)5O2	4.3	?	F	38-0257	0	23	74	0.120		9.461	9.461	6.931			
<input type="checkbox"/>	Strontium Iron Oxide	Sr2FeO4-x	4.3	+	D	22-1428	0	17	72	0.060		3.868	3.868	12.410			
<input type="checkbox"/>	Cadmium Yttrium Oxide Silicate	Cd2Y8O2(SiO4)6	4.4	+	D	27-0063	0	24	46	0.100		9.391	9.391	6.777	1		
<input type="checkbox"/>	Potassium Thiocyanate	KSCN	4.4	+	D	09-0388	0	39	68	0.100		6.708	6.695	7.616	4		
<input type="checkbox"/>	Barium Titanium Oxide	BaTiO3	4.4	+	D	05-0626	0	25	40	0.100	8.34	3.994	3.994	4.038	1		
<input type="checkbox"/>	Obertite	Na3(Mg3Fe+3Ti+4)Si8O22O2	4.5	+	C	53-0899	0	22	7	0.120		9.805	17.890	5.294	2		
<input type="checkbox"/>	Sodium Cadmium Sulfide	Na6Cd7S10	4.5	+	X	51-1427	0	40	15	0.080		26.506	4.221	10.486	2		
<input type="checkbox"/>	Linnaeite	Co3S4	4.5	+	D	47-1738	0	19	40	0.120		9.423	9.423	9.423	8		
<input type="checkbox"/>	AlPO4-31	AlPO4	4.5	+	C	45-0177	0	111	5	0.100	3.49	20.827	20.827	5.003	18		
<input type="checkbox"/>	Zinc Gallium Sulfide	Ga1.02Zn3.74S5.24	4.7	+	X	49-1627	0	4	14	0.120		5.370	5.370	5.370	.8		

名称 分子式 FOM J D PDF-# 2θ RIR SG a/b/c Z CSD#

科学 公正 准确 高效





## Jade软件使用PDF进行定性操作的方式:

1. 计算机程序将试样衍射峰位置转换成 $d$ 值，以及将衍射峰强度按百分比计算相对强度值 $I$ ，得出一组只与物相特征有关，而与仪器、波长无关的 $d$ - $I$ 值。
2. 将得出的 $d$ - $I$ 数据与卡片库中的卡片数据比对，找出比对效果最合理的PDF卡片，由此确定试样中的不同物相种类。





## Jade软件物相检索的一般步骤:

1. 测量试样的衍射谱
2. 在Jade中打开图谱，给出检索条件（PDF卡片库、元素组成、过滤模式、检索焦点等）
3. Jade按照给定的条件开始检索，将最可能存在的数十种/数百种物相显示出来
4. 综合各方面信息要素，将样品中应该存在的物相确定。







## Jade软件物相检索功能键:

使用S/M功能，右键设置，左键执行。

04-0877 (\$GD) Tip: you can resize this dialog if desired

SCAN: 5.0/90

Phase ID - Search/Match (S/M)

General \* | Advanced | Exclusion | Hits | Main Window ?

[ ] Subfiles to Search:

<input type="checkbox"/>	All Subfiles (No Deleted)
<input type="checkbox"/>	PDF & ICSD Inorganics
<input type="checkbox"/>	PDF & ICSD Minerals
<input type="checkbox"/>	Inorganics 54/58735 08-25-16
<input type="checkbox"/>	Organics 54/24368 08-25-16
<input type="checkbox"/>	Minerals 54/5108 08-25-16
<input type="checkbox"/>	Metallics 54/15800 08-25-16
<input type="checkbox"/>	Cements 54/332 08-25-16
<input type="checkbox"/>	Ceramics 54/1468 08-25-16
<input type="checkbox"/>	Common 54/3189 08-25-16

[ ] Search/Match Filters:

- Use Chemistry Filter
- Use Fluorescent Data
- Use Stoichiometry Filter
- Use Cell Data Filter
- Use PDF Data Filter
- Use PDF Color Filter
- Do Single Phase S/M
- Severe Orientation S/M
- S/M for XRD Film Data
- 100% Line in S/M Focus

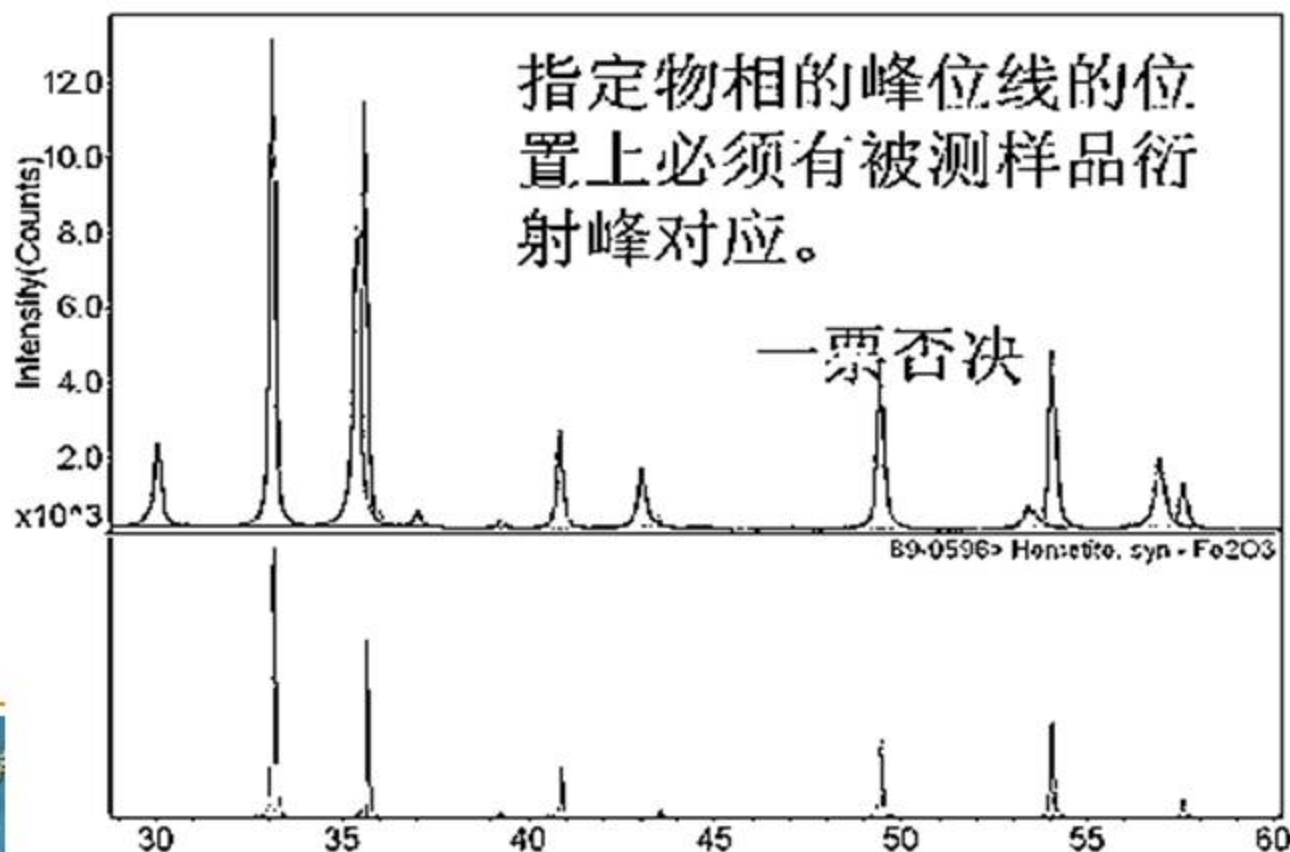






定性时，判断物相存在的一般条件：

### 1. PDF卡片中的峰位要与试样衍射峰的峰位匹配。

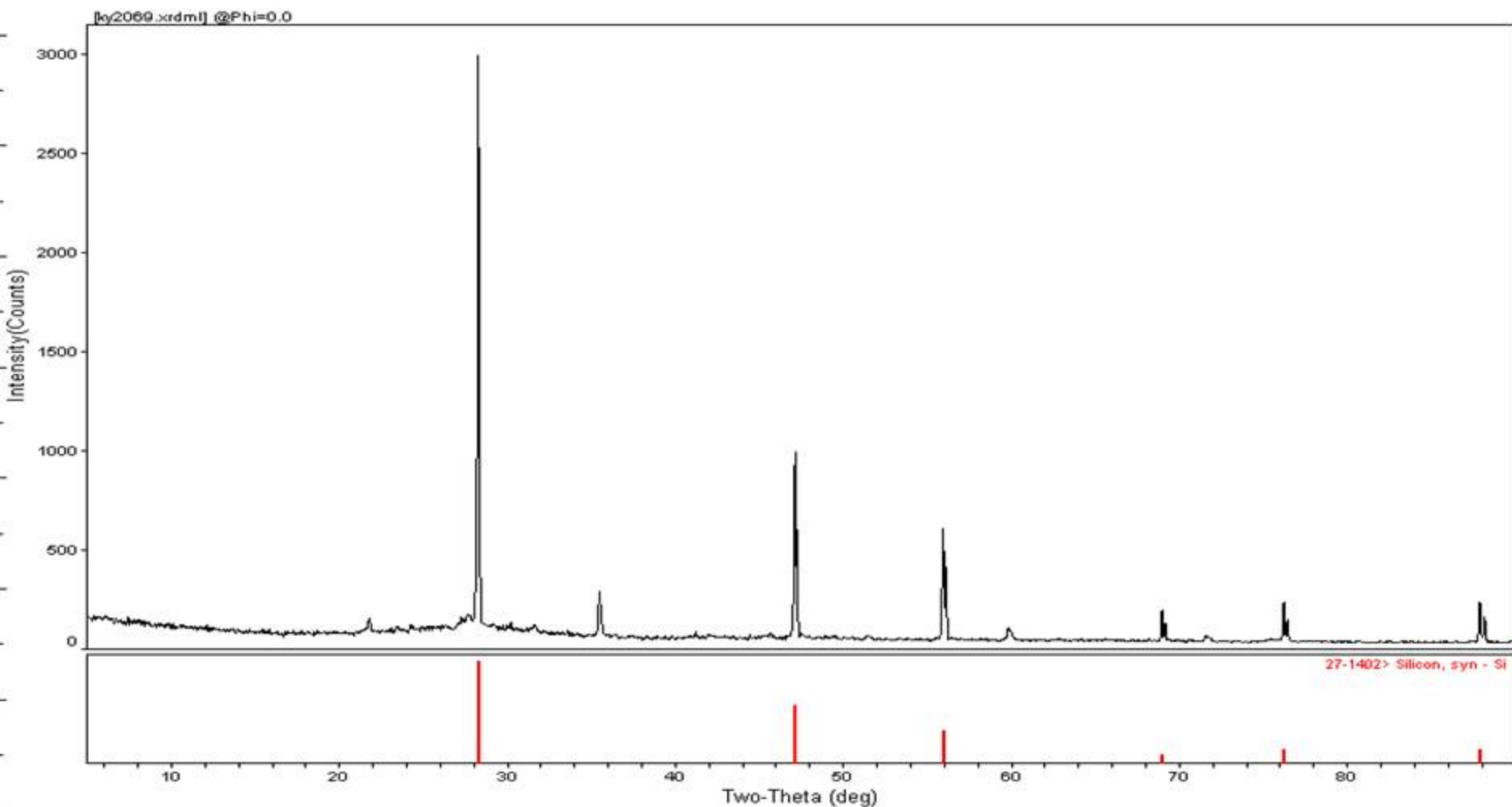


科学



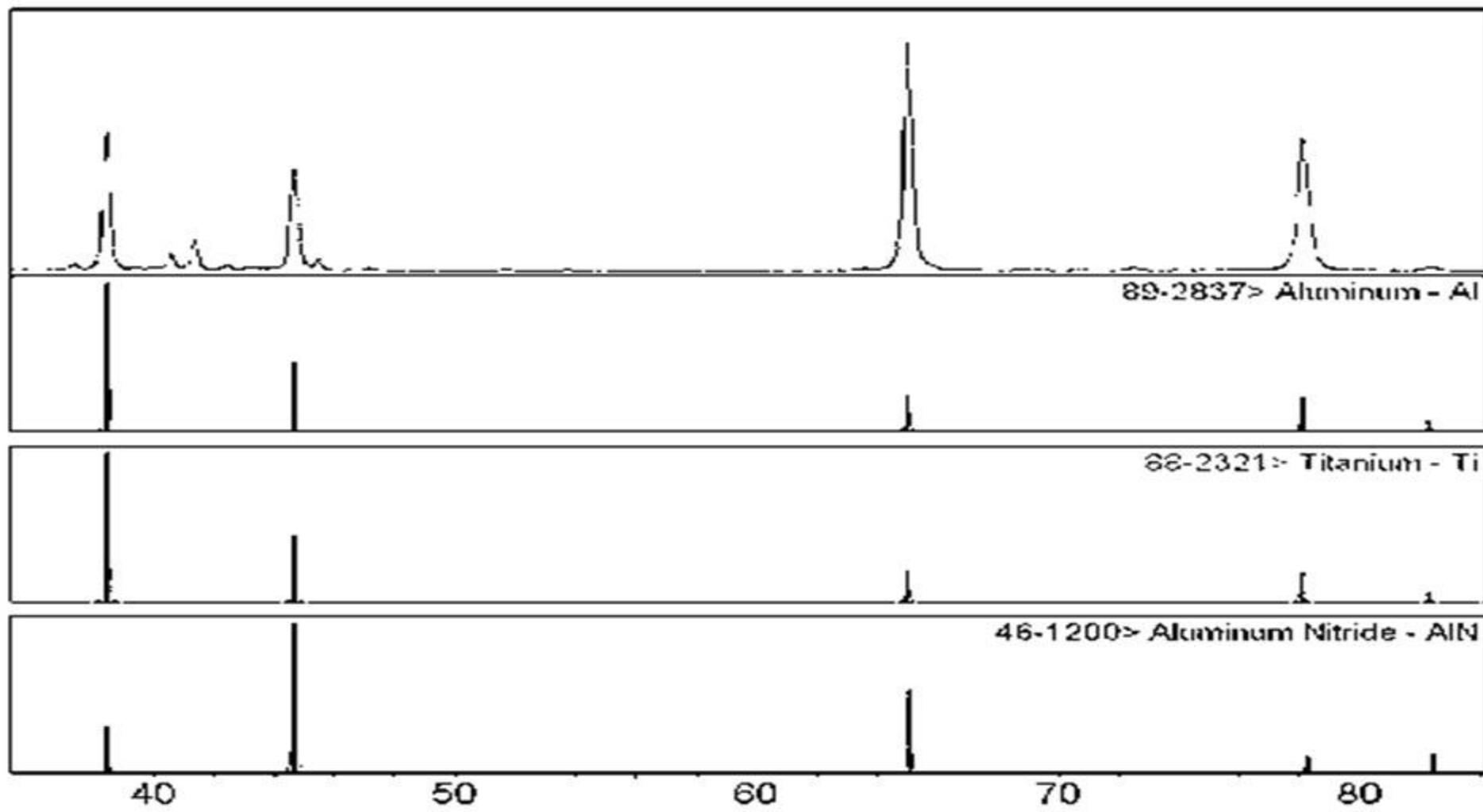


## 2. PDF卡片中的峰强比要与试样衍射峰的峰强比大致相同。





3. PDF卡片指向的物相，必须符合实验条件。  
(化学元素、相变条件、共存性等)







## 检索条件的一般设置:

Jade 6 [Administrator\*/Materials Data, Inc.] Friday, Nov 24, 2017 [ky2069.xrdml] @Phi=0.0

File Edit Filters Analyze Identify PDF Options View Help || Load Save Print Erase Macro Ages Hide Report Zoom Run Help

89-2867 (Coher) Tip: you can resize this dialog if desired [New Macro]

Cu ky2069.xrdml @Phi=0.0 SCAN: 5.0077/89.9069/0.02626/22.44(sec), Cu(40kV,40mA), I(max)=2998, 11-01-17 02:42 <2T=5.008-89.987> 2T(0) 0.0

### Phase ID - Search/Match (S/M)

General \* Advanced \* Exclusion Hits Main Window ?

Subfiles to Search:

- All Subfiles (No Deleted)
- PDF & ICSD Inorganics
- PDF & ICSD Minerals
- Inorganics 54/58735 08-25-16
- Organics 54/24368 08-25-16
- Minerals 54/5108 08-25-16
- Metallics 54/15800 08-25-16
- Cements 54/332 08-25-16
- Ceramics 54/1468 08-25-16
- Common 54/3189 08-25-16
- Corrosion 54/24988 08-25-16
- Educational 54/992 08-25-16
- Explosive 54/418 08-25-16
- Forensic 54/3025 08-25-16
- NBS Phases 54/1908 08-25-16
- Intercalates 54/133 08-25-16
- Pharmaceutical 54/1238 08-25-16
- Pigments 54/336 08-25-16
- Polymers 54/812 08-25-16
- Super-Conduct 54/1717 08-25-16
- Zeolites 54/1118 08-25-16
- ICSD Patterns 89/59522 08-25-16
- ICSD Minerals 89/8362 08-25-16
- NIST Metallics 65/9802 08-25-16
- Deleted Cards 54/16217 08-25-16
- md-min 99/113 12-13-01

Search/Match Filters:

- Use Chemistry Filter
- Use Fluorescent Data
- Use Stoichiometry Filter
- Use Cell Data Filter
- Use PDF Data Filter
- Use PDF Color Filter
- Do Single Phase S/M
- Severe Orientation S/M
- S/M for XRD Film Data
- 100% Line in S/M Focus
- Ignore Data outside Focus
- Exclude Duplicate Phases
- Exclude Isotypical Phases
- Exclude Metallic Phases
- Exclude Deleted Phases
- Exclude ICSD Hits in RDB
- Exclude Organics in RDB
- Demote if Excessive Lines
- Erase Existing PDF Hits
- Color Hits by PDF Categories

S/M Focus on Major Phases jade6.cff (chemistry filter file)

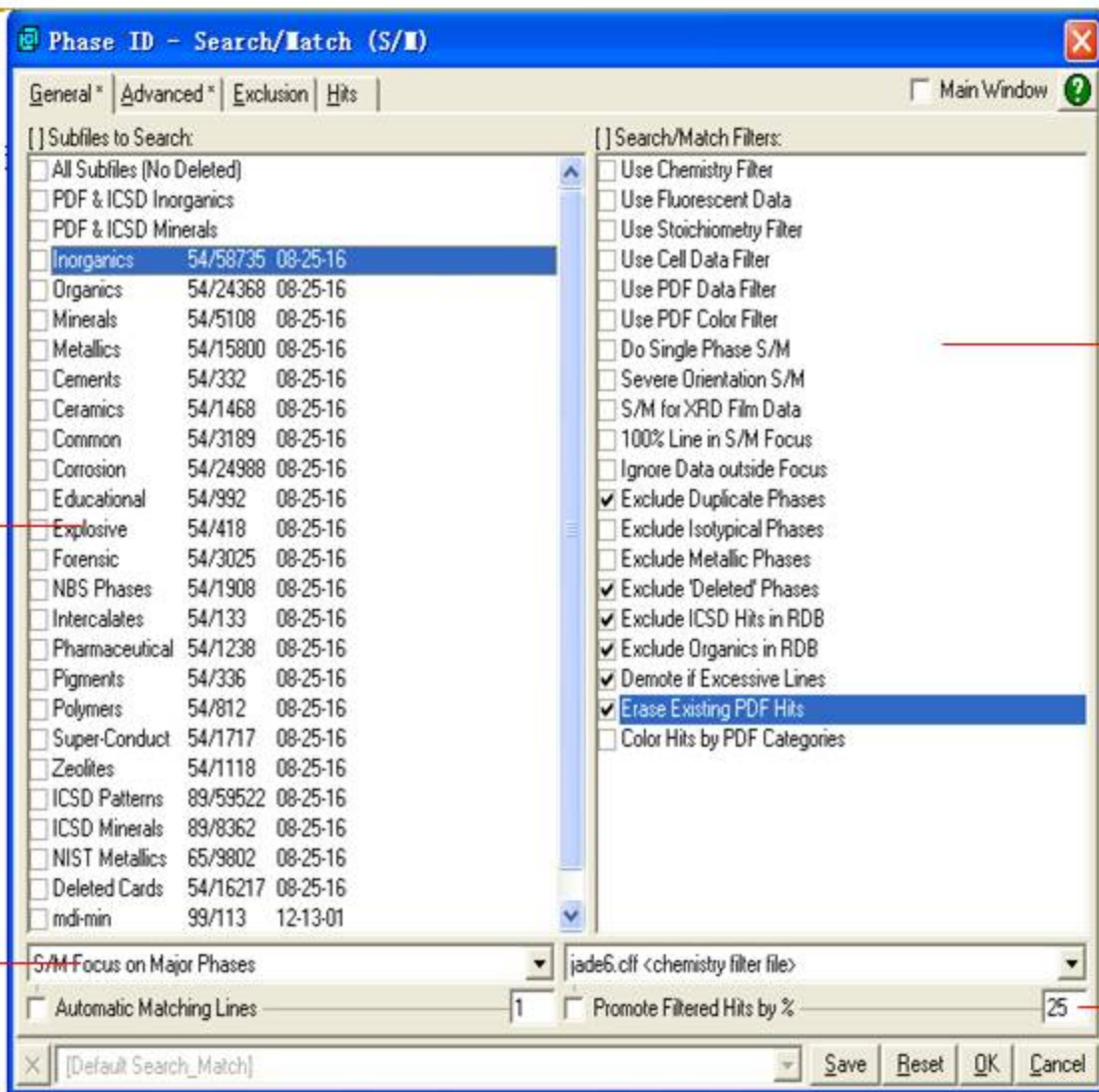
Automatic Matching Lines 1  Promote Filtered Hits by % 25

[Default Search\_Match] Save Reset OK Cancel

Intensity(Counts) vs 2θ (Degrees) plot showing a sharp peak at approximately 28.5 degrees.

27-1402 Silicon, syn - Si

Derived Pattern 0 Peaks 2T=24.984 d=3.5611 l=3108 Two-Theta [SAV] [PKS] [DSP] [PDF] [FFT] [RPT] [RID] [S2S] [KSE] [FIT] [2TH] [ABC] [BRF] LOG=OFF



数据库选择

过滤功能

检索焦点

强度过滤







## 1. 无限制检索（大海捞针）

不做任何限制（不规定检索卡片库，不限制元素，不限制检索强度）

特点：

一般可检索出主量物相

一般在缺乏信息参考时适用

当样品可能受到污染时可试用

检索出的物相必须与其他信息结合才能最终确定







## 2. 限制条件检索

- (1) 限制检索卡片库
- (2) 限制检索焦点
- (3) 限制组成元素
- (4) 限制检索强度

.....

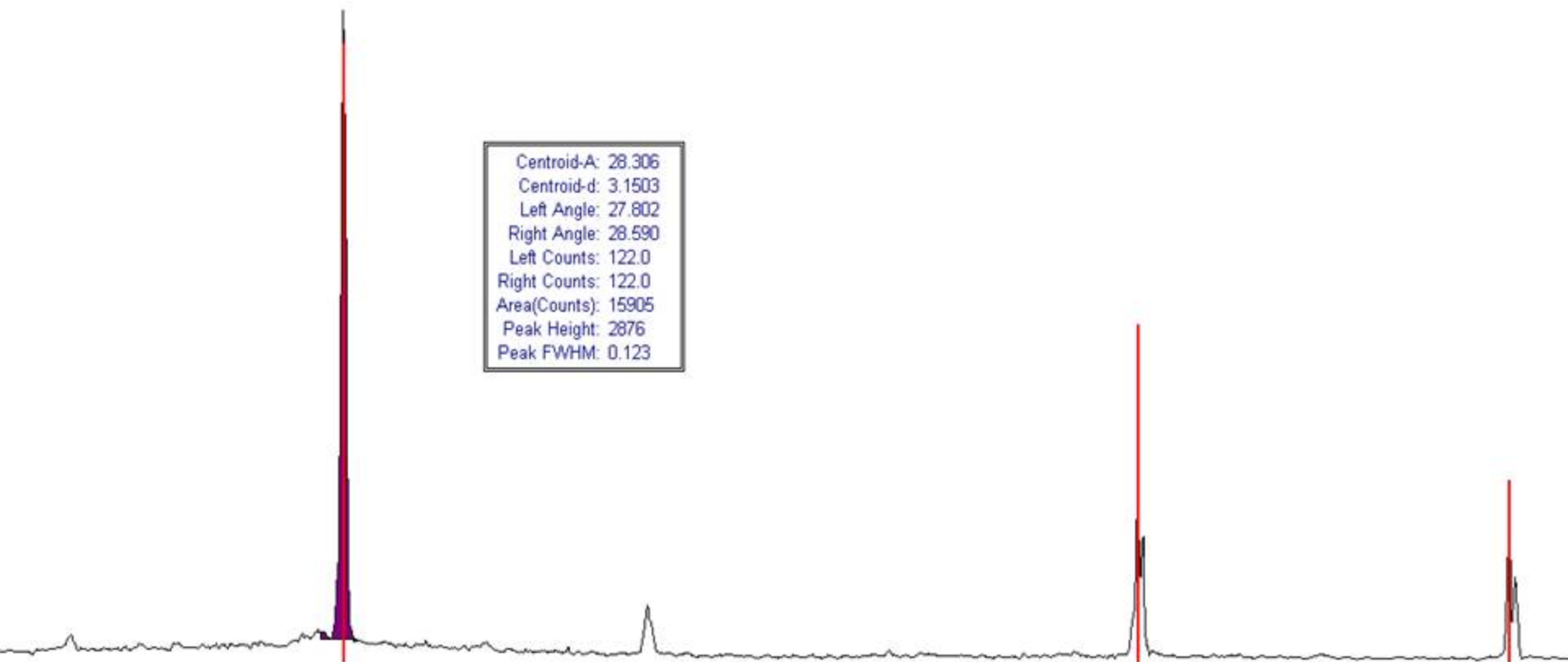
The screenshot shows the 'Phase ID - Search/Match (S/M)' software interface. The 'Advanced' tab is selected, and the 'Search/Match Filter' section is highlighted with a red circle, showing 'Use Chemistry Filter' checked. A red label '元素限定' (Element Limitation) points to this section. Below it, the 'Current Chemistry [Filter]' dialog box is open, showing a periodic table with 'Plutonium [94]' selected. The dialog also includes options for 'Exclude All', 'Light Elements', 'Common Elements', and 'Possible All', along with a 'Stoichiometry' field and a 'Read Fluorescent Data...' button.





### 3. 限制衍射峰检索（单峰检索）

使用“渲染峰”（Peak Paint）功能，选定需要检索的特定衍射峰，再执行检索功能。







## 注意事项:

1. 无限制检索时，对于卡片库的选择往往是将所有有关卡片库全都选定。
2. 限制组成元素检索时，元素种类往往不要选择太多，元素越多，可能的卡片越多，不确定性越大，但元素也决不允许不够，尤其对一些容易忽略的元素而言，如H、O、C等。
3. 单峰检索并不只是针对单个衍射峰而言，这一功能允许选择多个未知衍射峰一起检索。







\* 三种方法的综合运用一般能检索出绝大多数该有的物相。（如单峰检索+不限制、单峰检索+限制元素、单峰检索+限制卡片库+限制元素等）





## 反向检索:

已知物相信息（卡片号、分子式等），直接调取该物相卡片，判断卡片信息与测量衍射峰的匹配情况，以确认该物相是否存在的方法。

### 特点:

一般适用于多物相组成，衍射峰强整体不高，或物相衍射线数量多、重合情况严重的情况。





## 反向检索常用工具:



限制化学元  
素、或直接  
输入分子式

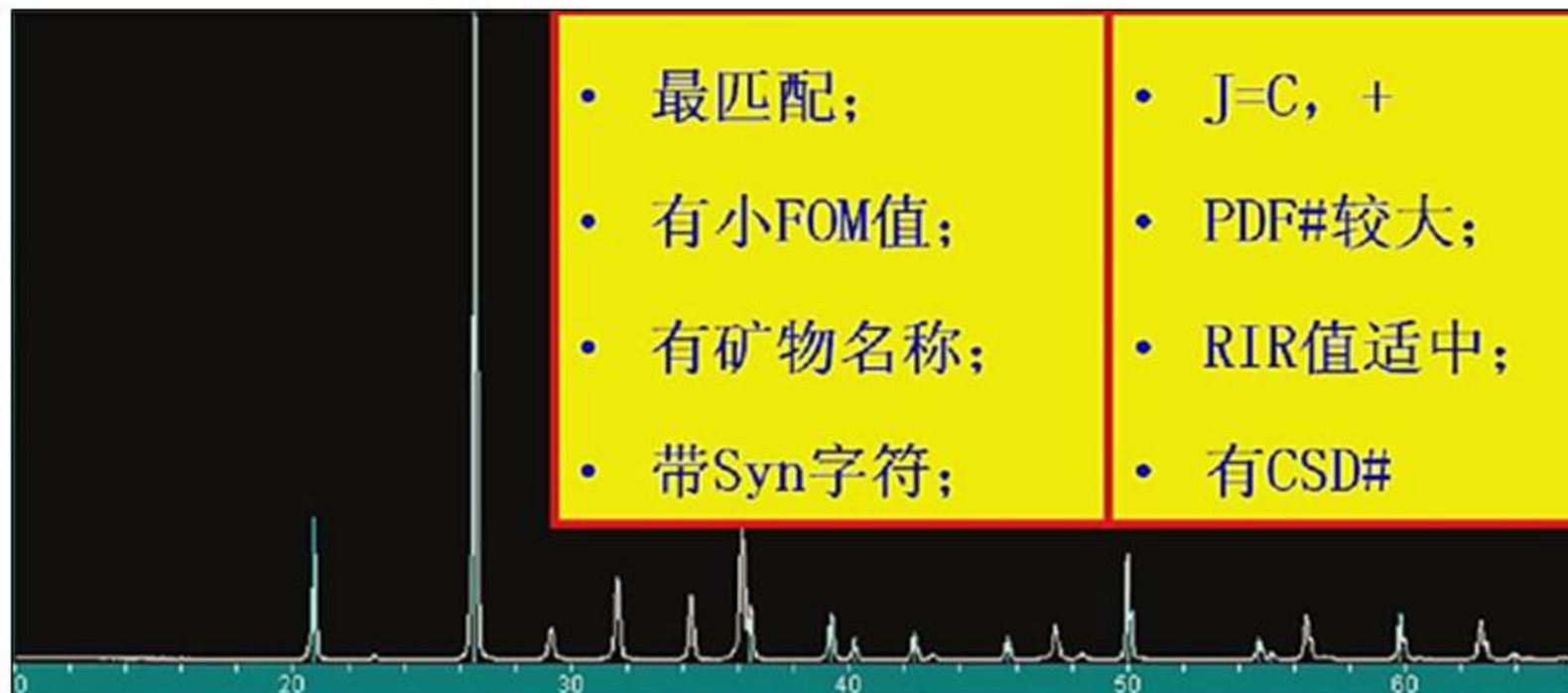
输入PDF号,  
直接调取物  
相卡片







多张卡片相似的情况:



- 最匹配;
- 有小FOM值;
- 有矿物名称;
- 带Syn字符;
- J=C, +
- PDF#较大;
- RIR值适中;
- 有CSD#

14 Hits Sorted on Fi...	Chemical Form...	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/1	I%	2T(0)	RIR	Space Group	a	b	c	Z	G	CSD#
Quartz	SiO2	0.9	C	C	85-0797	3	22	99	-0.080	3.31	P3221 [154]	4.914	4.914	5.404	3		27833
Quartz low	SiO2	1.0	C	C	87-2096	0	22	99	-0.100	2.88	P3221 [154]	4.913	4.913	5.405	3		83849
Quartz, syn	SiO2	1.1	+	D	46-1045	5	22	97	-0.100	3.41	P3221 [154]	4.913	4.913	5.405	3		
Quartz, syn	SiO2	1.4	C	C	85-1053	0	22	99	-0.100	3.06	P3221 [154]	4.913	4.913	5.404	3		34636
Silicon oxide - $\beta$ -alpha	SiO2	1.4	C	C	77-1060	0	25	99	-0.080	1.04	P1 [1]	4.916	4.917	5.407	3		39830
Quartz $\beta$ GA	SiO2	1.5	C	C	89-8934	0	22	99	-0.100	3.03	P3221 [154]	4.914	4.914	5.405	3		89276
Silicon Oxide	SiO2	1.5	C	C	85-0695	0	22	99	-0.100	3.04	P3221 [154]	4.913	4.913	5.405	3		26429
Quartz low, syn	SiO2	3.5	?	C	78-1200	0	22	97	-0.120	3.03	P3221 [154]	4.912	4.912	5.402	3		62405
Quartz $\beta$ GA	SiO2	10.3	?	C	89-8936	0	22	68	0.020	2.96	P3221 [154]	4.930	4.930	5.415	3		89278
Silicon oxide - $\beta$ -alpha	SiO2	12.3	?	C	85-0628	0	21	87	-0.120	3.10	P3121 [152]	4.903	4.903	5.400	3		201353
Quartz	SiO2	17.7	C	C	85-0865	2	21	87	-0.120	2.25	P3121 [152]	4.900	4.900	5.400	3		29210
Quartz $\beta$ GA	SiO2	19.3	?	C	89-8937	0	21	50	0.080	2.92	P3221 [154]	4.938	4.938	5.421	3		89279
Silicon Oxide	SiO2	19.5		X	43-0596	0	6	11	0.020		P3221 [154]	4.857	4.857	5.460	3		
Quartz $\beta$ GA	SiO2	36.7	?	C	89-8938	0	21	68	0.120	2.86	P3221 [154]	4.951	4.951	5.429	3		89280





### 物相检索不出的原因:

1. 角度偏移过大
2. 出现新的物相（卡片库中尚未存在的）
3. 元素组成不充分或错误
4. 择优严重的情况
5. 含量过低的情况
6. 主要衍射峰未扫描到.....

### 物相存在偏差的原因:

1. 分析人员认识不足
2. 微量相衍射峰信息不够
3. 元素信息不够或错误.....







## 检索出正确物相的条件:

1. 基本的晶体学知识
2. 广泛的学识: 矿物、土壤、环工、金属、有机、无机、药物、化工、腐蚀.....
3. 一定的仪器认识, 一定的测量基础
4. 理解固溶、择优、晶粒尺寸、应力应变等对衍射峰的影响
5. 了解相图知识, 会阅读不同专业的文献
6. 长期的测量经验, 长期的分析实践经验.....

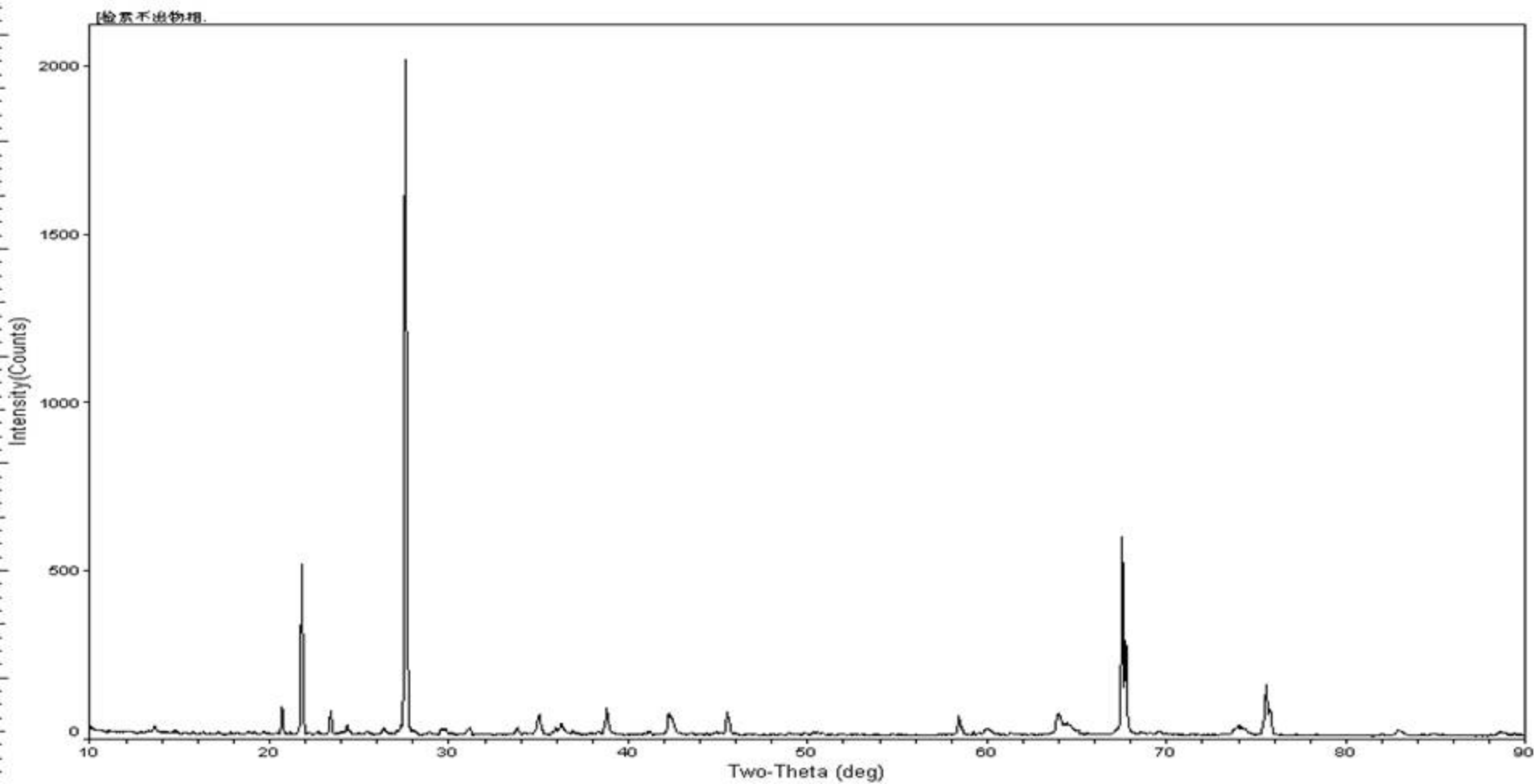






## 定性分析实例：

问题：该粉末样品中，应该有长石和石英，但长石分析不出？



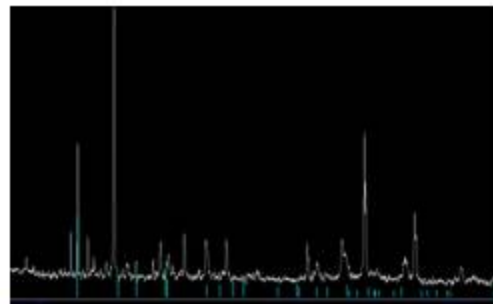
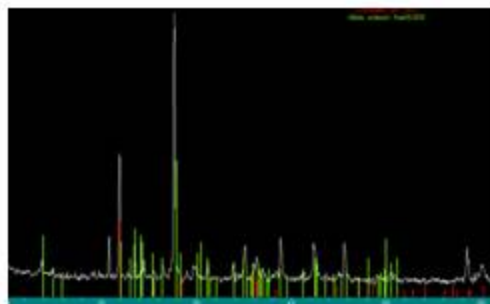


大海捞针

问题：除了两个强峰外，其他都很弱，或跟任何一张卡片都难以对齐

将信号平方化再大海捞针

反向检索：石英

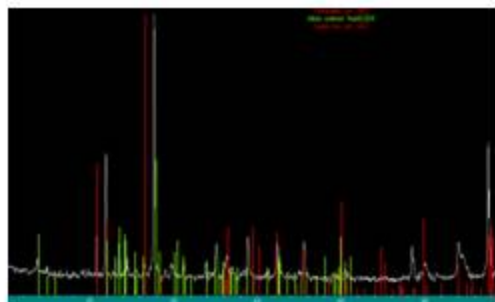


反向检索：NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

找出了方英石

可疑的长石  
(Na,Ca)Al(Si,Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

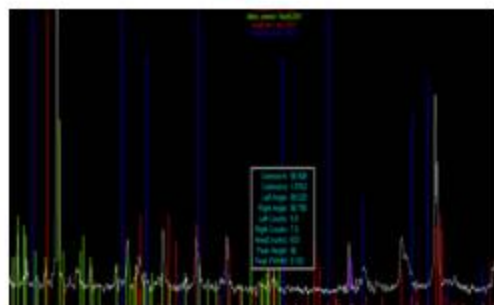
单峰检索最强峰





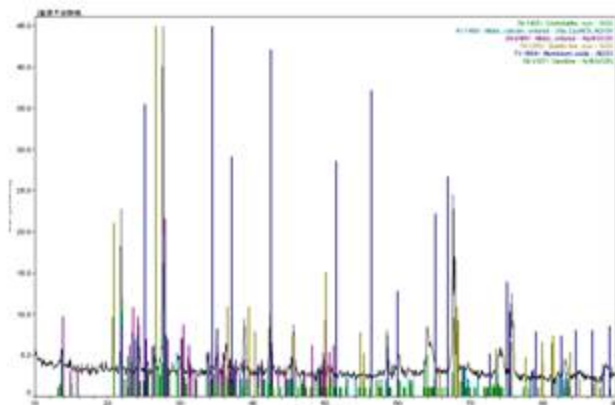
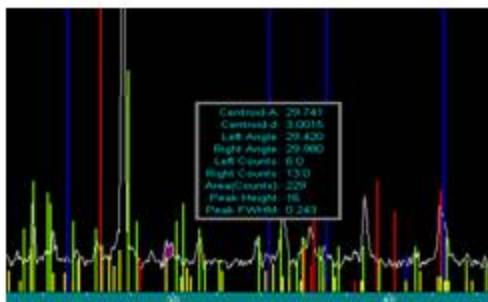
限制元素+单峰 (58°)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



限制元素+单峰 (29°)

K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)



检索结果:

方英石SiO<sub>2</sub>

石英SiO<sub>2</sub>

长石(Na,Ca)Al(Si,Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

长石NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

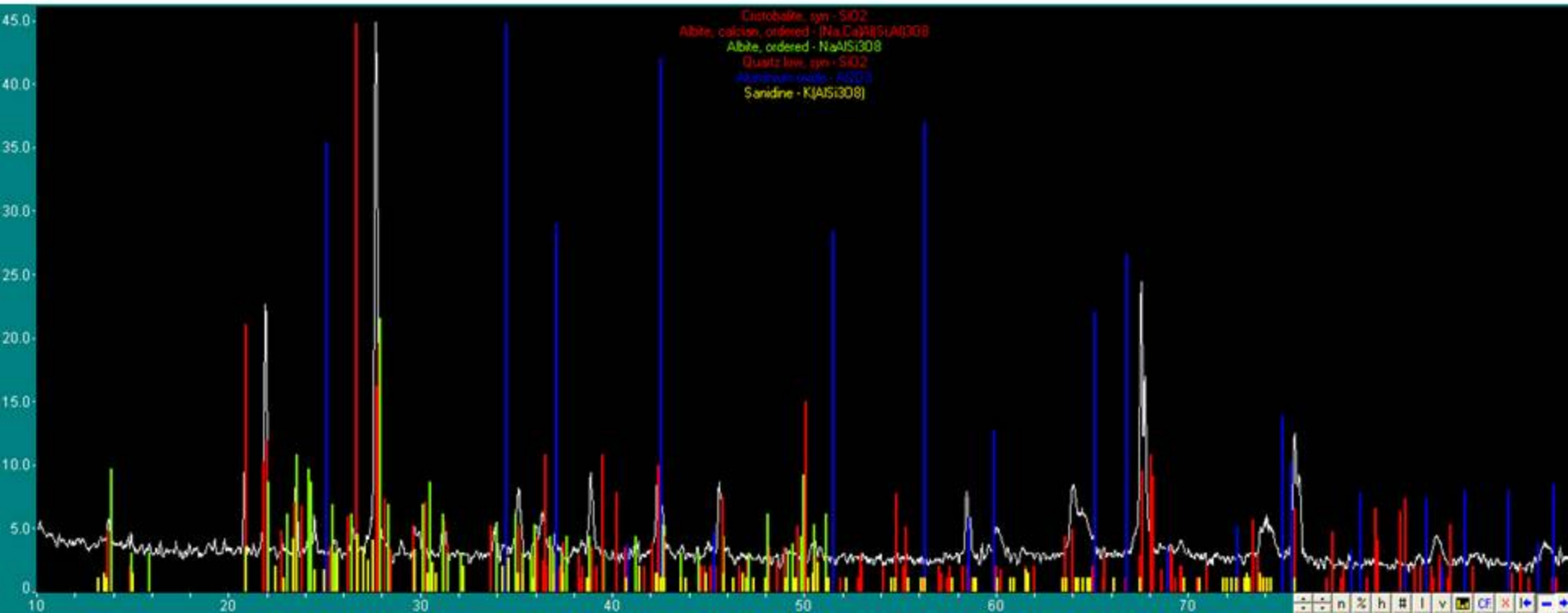
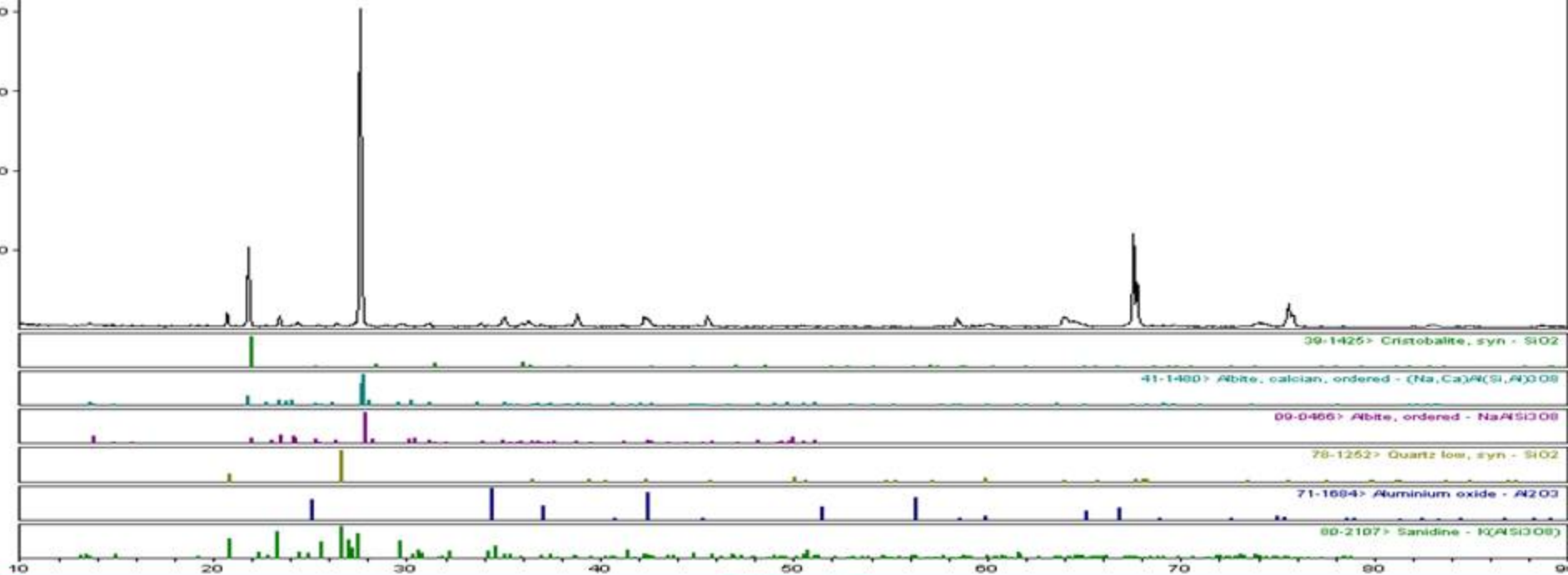
长石K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

其中,长石中是否含有Ca、K及其含量如何,需要由其他检测确定,并最终确定长石种类。









# 欢迎批评指正，谢谢！

王春建

QQ: 290296149

E-mail: wangchunjian2013@126.com

- 昆明理工大学分析测试研究中心
- 云南省分析测试中心

