

# 应用物理实验教程

主编 史桂梅

沈阳工业大学理学院

物理系

二〇〇九年一月

## 目 录

实验一	X 射线衍射物相定性分析	7
实验二	晶粒大小与晶格畸变的测定	13
实验三	粉体比表面积的测定	20
实验四	低温燃烧合成超细粉体实验	28
实验五	真空的获得和检漏	31
实验六	电弧法制备金属纳米粉	35
实验七	蒸发法制备金属纳米粉	37
实验八	振动样品磁强计及磁特性测量	39
实验九	机械球磨法制备超细粉	48
实验十	液体粘滞系数的测定	51
实验十一	激光拉曼谱实验	53
实验十二	红外光谱分析	57
实验十三	光外差原理	60
实验十四	电光效应	64
实验十五	硅光电池光照特性的测量与分析	73
实验十六	黑体辐射	75
实验十七	光纤熔接实验	79
实验十八	音频信号光纤传输技术实验	82
实验十九	电光、光电转换传输实验	86
实验二十	数字光发端机的平均光功率测量	88
实验二十二	波分复用器的性能指标测量	92
实验二十三	CMI 编译码原理及光传输实验	96
实验二十四	计算机数据光纤传输系统实验	99

# 实验一 X 射线衍射物相定性分析

## [实验目的]

1. 学习了解 X 射线衍射仪的结构和工作原理；
2. 掌握 X 射线衍射物相定性分析的方法和步骤；
3. 给定实验样品，设计实验方案，做出正确分析鉴定结果。

## [实验原理]

根据晶体对 X 射线的衍射特征—衍射线的位置、强度及数量来鉴定结晶物质之物相的方法，就是 X 射线物相分析法。

每一种结晶物质都有各自独特的化学组成和晶体结构。没有任何两种物质，它们的晶胞大小、质点种类及其在晶胞中的排列方式是完全一致的。因此，当 x 射线被晶体衍射时，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晶面间距  $d$  和衍射线的相对强度  $I / I_0$  来表征。其中晶面间距  $d$  与晶胞的形状和大小有关，相对强度则与质点的种类及其在晶胞中的位置有关。所以任何一种结晶物质的衍射数据  $d$  和  $I / I_0$  是其晶体结构的必然反映，因而可以根据它们来鉴别结晶物质的物相。

## [实验仪器]

本实验使用的仪器是 BDX3200X 射线衍射仪(北大青鸟公司制造)。X 射线衍射仪主要由 X 射线发生器(X 射线管)、测角仪、X 射线探测器、计算机控制处理系统等组成。衍射仪的结构如图所示。

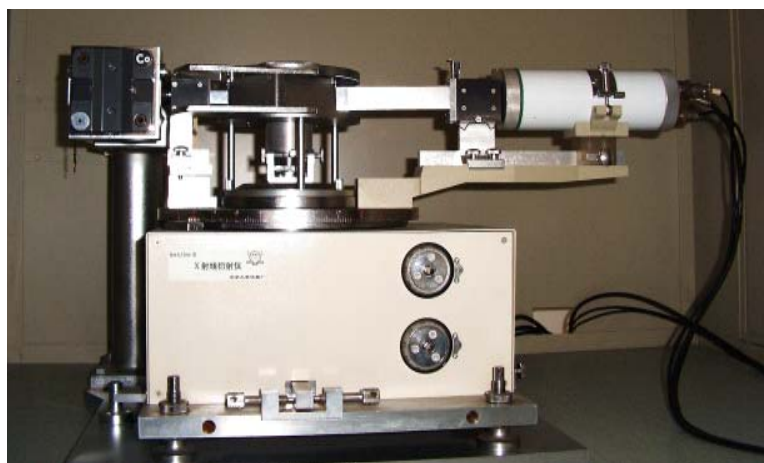


图 1-1 射线衍射仪

### 1. X 射线管

X 射线管主要分密闭式和可拆卸式两种。广泛使用的是密闭式，由阴极灯丝、阳极、聚焦罩等组成，功率大部分在 1~2 千瓦。可拆卸式 X 射线管又称旋转阳极靶，其功率比密闭式大许多倍，一般为 12~60 千瓦。常用的 X 射线靶材有 W、Ag、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、Cu 等。X 射线管线焦点为  $1 \times 10$  平方毫米，取出角为 3~6 度。

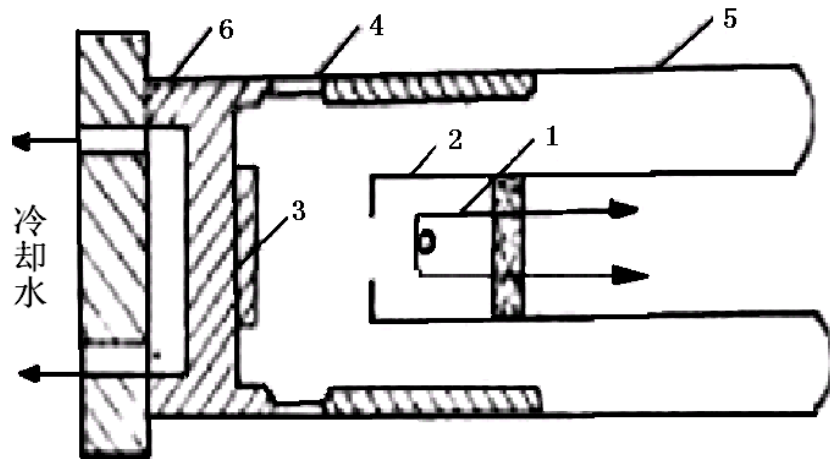


图 1-2 封闭式 X 射线管结构示意图

1-灯丝；2-聚焦罩；3-阳极  
4-窗口；5-管壳；6-管座

选择阳极靶的基本要求：尽可能避免靶材产生的特征 X 射线激发样品的荧光辐射，以降低衍射花样的背底，使图样清晰。

## 2. 测角仪

测角仪是粉末 X 射线衍射仪的核心部件，主要由索拉光阑、发散狭缝、接收狭缝、防散射狭缝、样品座及闪烁探测器等组成。

1) 衍射仪一般利用线焦点作为 X 射线源 S。如果采用焦斑尺寸为  $1 \times 10$  平方毫米的常规 X 射线管，出射角  $6^\circ$  时，实际有效焦宽为 0.1 毫米，成为  $0.1 \times 10$  平方毫米的线状 X 射线源。

2) 从 S 发射的 X 射线，其水平方向的发散角被第一个狭缝限制之后，照射试样。这个狭缝称为发散狭缝 (DS)，生产厂供给  $1/6^\circ$ 、 $1/2^\circ$ 、 $1^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $4^\circ$  的发散狭缝和测角仪调整用 0.05 毫米宽的狭缝。

3) 从试样上衍射的 X 射线束，在 F 处聚焦，放在这个位置的第二个狭缝，称为接收狭缝 (RS)。生产厂供给 0.15 毫米、0.3 毫米、0.6 毫米宽接收狭缝。

4) 第三个狭缝是防止空气散射等非试样散射 X 射线进入计数管，称为防散射狭缝 (SS)。SS 和 DS 配对，生产厂供给与发散狭缝的发射角相同的防散射狭缝。

5) S1、S2 称为索拉狭缝，是由一组等间距相互平行的薄金属片组成，它限制入射 X 射线和衍射射线的垂直方向发散。索拉狭缝装在叫做索拉狭缝盒的框架里。这个框架兼作其他狭缝插座用，即插入 DS、RS 和 SS。

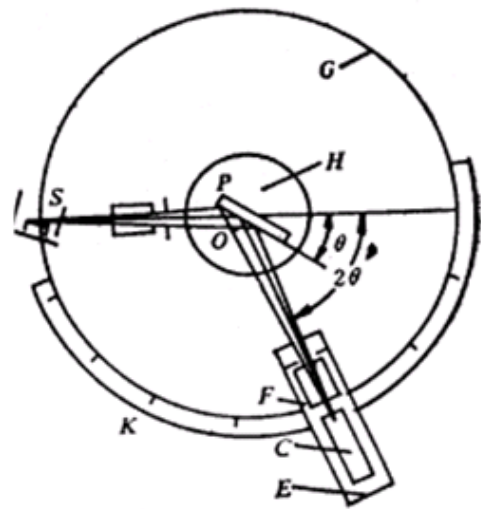


图 1-3 衍射仪构造示意图

G-测角仪圆 S-X 射线源 D-试样 H-试样台  
F-接收狭缝 E-支架 C-计数管 K-刻度尺

### 3. X 射线探测记录装置

衍射仪中常用的探测器是闪烁计数器 (SC)，它是利用 X 射线能在某些固体物质(磷光体)中产生的波长在可见光范围内的荧光，这种荧光再转换为能够测量的电流。由于输出的电流和计数器吸收的 x 光子能量成正比，因此可以用来测量衍射线的强度。

闪烁计数管的发光体一般是用微量铯活化的碘化钠(NaI)单晶体。这种晶体经 X 射线激发后发出蓝紫色的光。将这种微弱的光用光电倍增管来放大。发光体的蓝紫色光激发电倍增管的光电面(光阴极)而发出光电子(一次电子)。光电倍增管电极由 10 个左右的联极构成，由于一次电子在联极表面上激发二次电子，经联极放大后电子数目按几何级数剧增(约 106 倍)，最后输出像正比计数管那样高(几个毫伏)的脉冲。

### 4. 计算机控制、处理装置

BDX3200X 射线衍射仪主要操作都由计算机控制自动完成，扫描操作完成后，衍射原始数据自动存入计算机硬盘中供数据分析处理。数据分析处理包括平滑点的选择、背底扣除、自动寻峰、d 值计算、衍射峰强度计算等。

#### [实验参数选择]

#### 1. 阳极靶的选择:

选择阳极靶的基本要求：尽可能避免靶材产生的特征 X 射线激发样品的荧光辐射，以降低衍射花样的背底，使图样清晰。

必须根据试样所含元素的种类来选择最适宜的特征 X 射线波长(靶)。当 X 射线的波长稍短于试样成分元素的吸收限时，试样强烈地吸收 X 射线，并激发产生成分元素的荧光 X 射线，背底增高。其结果是峰背比(信噪比)P / B 低(P 为峰强度，B 为背底强度)，衍射图谱难以分清。

表 1-1

靶材选择

靶的材料	经常使用的条件
Cu	除了黑色金属试样以外的一般无机物，有机物
Co	黑色金属试样(强度高，但背底也高，最好计数器和单色器连用)
Fe	黑色金属试样(缺点是靶的允许负荷小)
Cr	黑色金属试样(强度低，但 P/B 大)，应力测定
Mo	测定钢铁试样或利用透射法测定吸收系数大试样
W	单晶的劳厄照相(也可以用 Mo 靶、Cu 靶，靶材原子序数越大，强度越高)

X 射线衍射所能测定的 d 值范围，取决于所使用的特征 X 射线的波长。X 射线衍射所需测定的 d 值范围大都在 10 埃至 1 埃之间。为了使这一范围内的衍射峰易于分离而被检测，需要选择合适波长的特征 X 射线。一般测试使用铜靶，但因 X 射线的波长与试样的吸收有关，可根据试样物质的种类分别选用 Co、Fe 或 C 靶。此外还可选用钼靶，这是由于钼靶的特征 X 射线波长较短，穿透能力强，如果希望在低角处得到高指数晶面衍射峰，或为了减少吸收的影响等，均可选用钼靶。

#### 2. 管电压和管电流的选择

工作电压设定为 3~5 倍的靶材临界激发电压。选择管电流时功率不能超过 X 射线管额定功率，

较低的管电流可以延长 X 射线管的寿命。

X 射线管经常使用的负荷(管压和管流的乘积)选为最大允许负荷的 80%左右。但是,当管压超过激发电压 5 倍以上时,强度的增加率将下降。所以,在相同负荷下产生 X 射线时,在管压为激发电压的约 5 倍以内时要优先考虑管压,在更高的管压下其负荷可用管流来调节。靶元素的原子序数越大,激发电压就越高。由于连续 X 射线的强度与管压的平方呈正比,特征 X 射线与连续 X 射线的强度之比,随着管压的增加接近一个常数,当管压超过激发电压的 4~5 倍时反而变小,所以,管压过高,信噪比 P/B 将降低,这是不可取得的。

### 3. 发散狭缝的选择 (DS):

发散狭缝 (DS) 决定了 x 射线水平方向的分散角,限制试样被 X 射线照射的面积。如果使用较宽的发射狭缝, X 射线强度增加,但在低角处入射 X 射线超出试样范围,照射到边上的试样架,出现试样架物质的衍射峰或漫散峰,对定量相分析带来不利的影响。因此有必要按测定目的选择合适的发散狭缝宽度。

生产厂家提供  $1/6^\circ$ 、 $1/2^\circ$ 、 $1^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $4^\circ$  的发散狭缝,通常定性物相分析选用  $1^\circ$  发散狭缝,当低角度衍射特别重要时,可以选用  $1/2^\circ$  (或  $1/6^\circ$ ) 发散狭缝。

### 4. 防散射狭缝的选择 (SS):

防散射狭缝用来防止空气等物资引起的散射 X 射线进入探测器,选用 SS 与 DS 角度相同。

### 5. 接收狭缝的选择 (RS):

生产厂家提供 0.15mm、0.3mm、0.6mm 的接收狭缝,接收狭缝的大小影响衍射线的分辨率。接收狭缝越小,分辨率越高,衍射强度越低。通常物相定性分析时使用 0.3mm 的接收狭缝,精确测定可使用 0.15mm 的接收狭缝。

### 6. 滤波片的选择:

$Z_{\text{滤}} < Z_{\text{靶}} - (1 \sim 2)$ :

$Z_{\text{靶}} < 40$ ,  $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$

$Z_{\text{靶}} > 40$ ,  $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$

### 7. 扫描范围的确定

不同的测定目的,其扫描范围也不同。当选用 Cu 靶进行无机化合物的相分析时,扫描范围一般为  $2^\circ \sim 90^\circ$  ( $2\theta$ );对于高分子,有机化合物的相分析,其扫描范围一般为  $2^\circ \sim 6^\circ$ ;在定量分析、点阵参数测定时,一般只对欲测衍射峰扫描几度。

### 8. 扫描速度的确定

常规物相定性分析常采用每分钟  $2^\circ$  或  $4^\circ$  的扫描速度,在进行点阵参数测定,微量分析或物相定量分析时,常采用每分钟  $1/2^\circ$  或  $1/4^\circ$  的扫描速度。

## [样品制备方法]

X 射线衍射分析的样品主要有粉末样品、块状样品、薄膜样品、纤维样品等。样品不同,分析目的不同(定性分析或定量分析),则样品准备方法不同。

### 1. 粉末样品:

X 射线衍射仪的粉末试样必需满足这样两个条件:晶粒要细小,试样无择优取向(取向排列混

乱)。所以，通常将试样研细后使用。可用玛瑙研钵研细。定性分析时粒度应小于 44 微米(350 目)，定量分析时应将试样研细至 10 微米左右。较方便地确定 10 微米粒度的方法是，用拇指和中指捏住少量粉末，并碾动，两手指间没有颗粒感觉的粒度大致为 10 微米。

常用的粉末样品架为玻璃试样架、合金试样架，在玻璃板或合金试样架上蚀刻出试样填充区为 20×18 平方毫米。玻璃样品架主要用于粉末试样较少时(约少于 500 立方毫米)使用。充填时，将试样粉末一点一点地放进试样填充区，重复这种操作，使粉末试样在试样架里均匀分布并用玻璃板压平实，要求试样面与玻璃表面齐平。如果试样的量少到不能充分填满试样填充区，可在玻璃试样架凹槽里先滴一薄层用醋酸戊酯稀释的火棉胶溶液，然后将粉末试样撒在上面，待干燥后测试。

## 2. 块状样品：

先将块状样品表面研磨抛光，大小不超过 20×18 平方毫米，然后用橡皮泥将样品粘在铝样品支架上，要求样品表面与铝样品支架表面平齐。

## 3. 微量样品：

取微量样品放入玛瑙研钵中将其研细，然后将研细的样品放在单晶硅样品支架上(切割单晶硅样品支架时使其表面不满足衍射条件)，滴数滴无水乙醇使微量样品在单晶硅片上分散均匀，待乙醇完全挥发后即可测试。



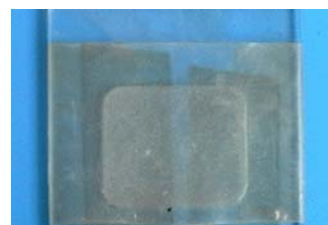
粉末样品制备



块状样品制备



微量样品制备



薄膜样品制备

图 1-4 样品制备示意图

## 4. 薄膜样品制备：

将薄膜样品剪成合适大小，用胶带纸粘在玻璃样品支架上即可。

## 5. 样品测量

### 1) 开机前的准备和检查

将制备好的试样插入衍射仪样品架，盖上顶盖关闭防护罩；开启水龙头，使冷却水流通；X 光管窗口应关闭，管电流管电压表指示应在最小位置；接通总电源，接通稳压电源。

### 2) 开机操作

开启衍射仪总电源，启动循环水泵；待准备灯亮后，接通 X 光管电源。缓慢升高管电压、管电流至需要值(若为新 X 光管或停机再用，需预先在低管电压、管电流下“老化”后再用)。打开计算机 X 射线衍射仪应用软件，设置合适的衍射条件及参数，使计数管在设定条件下扫描。

### 3) 停机操作

测量完毕，缓慢顺序降低管电流、管电压至最小值，关闭 X 光管电源；取出试样；15 分钟后关闭循环水泵，关闭水龙头；关闭衍射仪总电源、稳压电源及线路总电源。

## [物相定性分析方法]

X 射线衍射物相定性分析方法有以下几种：

### 1. 三强线法:

- (1) 从前反射区  $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$  中选取强度最大的三根线, 并使其  $d$  值按强度递减的次序排列。
- (2) 在数字索引中找到对应的  $d_1$  (最强线的面间距) 组。
- (3) 按次强线的面间距  $d_2$  找到接近的几列。
- (4) 检查这几列数据中的第三个  $d$  值是否与待测样的数据对应, 再查看第四至第八强线数据并进行对照, 最后从中找出最可能的物相及其卡片号。
- (5) 从档案中抽出卡片, 将实验所得  $d$  及  $I/I_0$  跟卡片上的数据详细对照, 如果完全符合, 物相鉴定即告完成。

如果待测样的数据与标准数据不符, 则须重新排列组合并重复 (2) ~ (5) 的检索手续。如为多相物质, 当找出第一物相之后, 可将其线条剔出, 并将留下线条的强度重新归一化, 再按过程 (1) ~ (5) 进行检索, 直到得出正确答案。

### 2. 特征峰法:

对于经常使用的样品, 其衍射谱图应该充分了解掌握, 可根据其谱图特征进行初步判断。例如在  $26.5^{\circ}$  左右有一强峰, 在  $68^{\circ}$  左右有五指峰出现, 则可初步判定样品含  $\text{SiO}_2$ 。

### 3. 参考文献资料:

在国内国外各种专业科技文献上, 许多科技工作者都发表很多 X 射线衍射谱图和数据, 这些谱图和数据可以作为标准和参考供分析测试时使用。

### 4. 计算机检索法:

随着计算机技术的发展, 计算机检索得到普遍的应用。这种方法可以很快得到分析结果, 分析准确度在不断提高。但最后还须经认真核对才能最后得出鉴定结论。

## [实验内容]:

实验室配制各种单相矿物和混合矿物, 选用一种单相矿物和一种混合物, 分别在衍射仪上进行定性测量, 作出衍射图。

1. 记录每次测量的实验条件如辐射、狭缝、管流、管压、扫描速度、量程、时间常数、寻峰条件等, 分析实验条件对衍射线形成的影响。
2. 标注各衍射线的相应  $d$  值 (若记录仪可直接打印  $d$  值, 不必另行标注)。
3. 根据实测  $d$  值和强度按 PDF 卡片检索方法查找卡片。
4. 将实测值与卡片值列表对比分析鉴定出物相。

## [数据处理]

测试完毕后, 可将样品测试数据存入磁盘供随时调出处理。原始数据需经过曲线平滑,  $K\alpha_2$  扣除, 谱峰寻找等数据处理步骤, 最后打印出待分析试样衍射曲线和  $d$  值、 $2\theta$ 、衍射峰强度、衍射峰宽等数据供分析鉴定。

## [思考题]

1. 简述连续 X 射线谱、特征 X 射线谱产生原理及特点;
2. 简述 X 射线衍射仪的结构和工作原理;
3. X 射线谱图鉴定分析应注意什么问题。



## 实验二 晶粒大小与晶格畸变的测定

### [实验目的]

1. 了解用 X 射线衍射峰宽化测定微晶大小与晶格畸变的原理；
2. 掌握用 X 射线衍射峰宽化测定微晶大小与晶格畸变的方法；
3. 用半高宽法测定给定试样的晶粒大小和晶格畸变。

### [实验原理]

粉末粒度范围的扩大和顺粒形状的复杂性，特别是近年来纳米粉末的大量出现，使得准确而方便地测定粒度和形状变得很困难。而且，粉末越细，越易形成团聚体。有些粒度测定方法的误差以及不同测定方法结果的对比或换算的难易，均与团聚状态及团聚强弱程度有直接关系。

在所有的粒径测定方法中，只有筛分析和显微镜法是直接测量粒径的，而其他方法都是间接方法，即通过测定与粉末粒度有关的颗粒物理和力学性质参数，然后换算成平均粒径或粒径分布。目前可用于测定纳米粉末粒径的方法一般有电子显微镜法、BET 比表面积法、X 射线线宽法、X 射线小角散射法、离心沉降法等，一般至少选择其中的两种方法来测定粉末粒径。

#### 1. 衍射峰宽化因素

本实验是根据 X 射线衍射峰宽化原理来测定晶粒大小和晶格畸变的，因此首先要了解影响峰宽的因素。

##### 1). 物理因素引起的宽化

如果样品晶粒小于  $0.1 \mu\text{m}$ ，或存在晶格畸变，则衍射峰就要宽化。其具体计算如下。

(1) 如果衍射峰宽化仅由晶粒细化造成的，且晶粒均匀，则可导出谢勒 (Scherrer) 方程，即：

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (2-1)$$

式中  $\beta_L$  — 晶粒细化引起的峰形宽度，(rad)；

$L$  — 垂直于 (hk1) 晶面的平均晶粒大小，( $\text{\AA}$ )；

$\theta$  — 衍射峰位的布拉格 (Bragg) 角，( $^\circ$ )；

$\lambda$  — 辐射波长，( $\text{\AA}$ )；

$K$  — 常数，与  $\beta$  的定义有关，即半高宽  $\beta_{1/2}$  取  $K=0.9$ ，积分宽度  $\beta_i$  取  $K=1$ 。

(2) 假定峰形宽化只是晶格畸变引起的，则峰形宽度  $\beta_D$  与晶格畸变的关系为：

$$\beta_D = 4e\tan\theta \quad (2-2)$$

式中， $e = \delta d / d$  为垂直于 (hk1) 晶面的平均畸变。

##### 2). 仪器因所引起的宽化

即使是无晶粒细化和晶格畸变的标准试样，其衍射峰也有一定宽度 (用  $b$  表示)，它的来源有 X 射线源、接收狭缝、试样吸收、平板试样和垂直发散 5 个，它们在仪器宽化中作用如图 2-1 所

示。综合  $g_1 \sim g_5$  所得峰形与实测峰形不太一致，但若引进错调函数  $g_1 = 1/(1 + \kappa^2 \varepsilon^2)$  之后，两者符合甚好（图 2-1），因而计入上述 6 种因素的影响，使得仪器的宽化。

### 3). 实际试样峰形的宽化

如上所述，如果物理宽化和仪器宽化分别用函数  $f(x)$  和  $g(x)$  描述，依叠加原理，所测试样峰形宽化函数  $h(x)$  应是  $f(x)$  的卷积，即：

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(y)f(x-y)dy \quad (2-3)$$

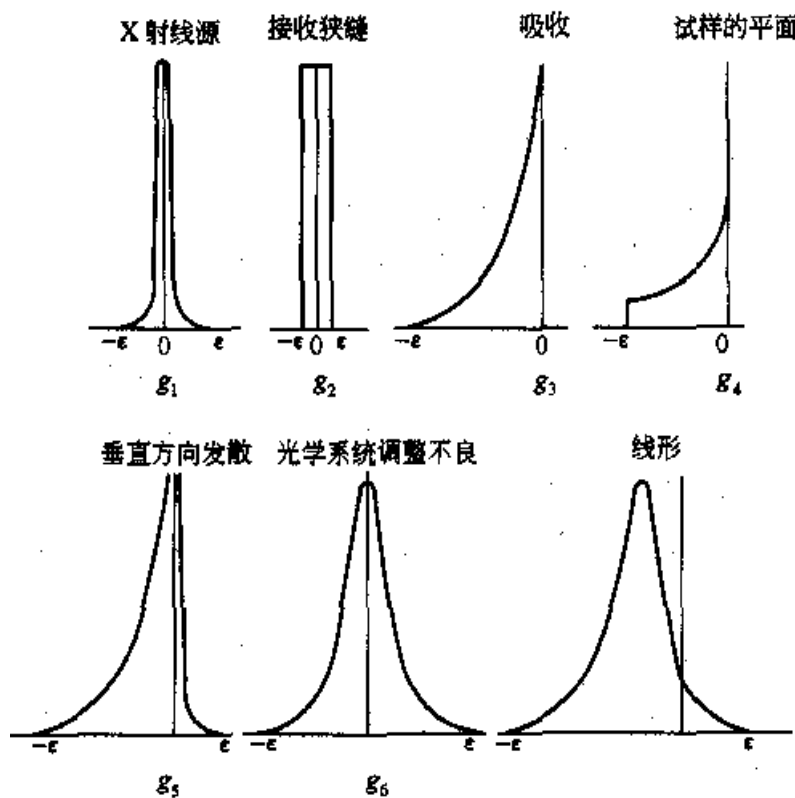


图 2-1 典型高分辨衍射仪的 6 个权重函数

常见的峰形是高斯 (Gaussian) 或柯西 (Cauchy) 峰形。分别为：

$$I_G(x) = I_p(x) \exp(-\kappa^2 x^2) \quad (2-4)$$

$$I_C(x) = I_p(x) / (1 + \kappa^2 x^2) \quad (2-5)$$

如用  $B$ 、 $b$  和  $\beta$  分别表示  $h(x)$ 、 $g(x)$  和  $f(x)$  的半高宽或积分宽度，当它们全为高斯形时，由(2-3)式可得：

$$B^2 = b^2 + \beta^2 \quad (2-6)$$

当它们全为柯西函数时，则有：

$$B = b + \beta \quad (2-7)$$

因此，测出试样的衍射峰宽度  $B$  和仪器宽度  $b$ ，就能依式 (2-6) 和式 (2-7) 求出试样的物理

宽度  $\beta$  值。

## 2. 测量方法

### 1). 晶粒大小或晶格畸变的单独测定

如待测样衍射峰的  $\beta$  值与  $1/\cos\theta$  成正比, 则是晶粒细化起主要作用, 可用式 (2-1) 算出平均晶粒大小  $L$  ( $\text{\AA}$ )。

假若  $\beta$  与  $\tan\theta$  成正比, 则试样只存在晶格畸变, 其  $e$  值可用式 (2-2) 求出。

### 2). 同时测定晶粒大小和晶格畸变的方法

在一般情况下, 物理宽度  $\beta$  是晶粒细化和晶格畸变两种效应共同作用的结果。为了从  $\beta$  中分离二者, 人们采用傅里叶变换法、峰形方差法、Hall 法 (多用半高宽)、近似函数法 (积分宽度) 以及 Voigt 函数法 (单峰法) 等, 这里只介绍常用的 Hall 和近似函数法。

(1) Hall 法 如果两种效应是线性叠加, 则由式 (2-1) 和式 (2-2) 可得:

$$\beta = \beta_L + \beta_D = K\lambda / L\cos\theta + 4e \tan\theta \quad (2-8)$$

经整理得:

$$\beta \cos\theta / \lambda = K / L + 4e \sin\theta / \lambda \quad (2-9)$$

这样只要测出两个以上同一面 (对各向同性晶体, 不同面式也行) 的衍射峰, 将  $\beta \cos\theta / \lambda$  对  $\sin\theta / \lambda$  作图, 或用最小二乘法求得最佳直线, 其截距的倒数为  $L$  ( $\text{\AA}$ ) (取  $K=1$ ), 斜率为  $4e$ 。

(2) 近似函数法 所谓近似函数法就是积分宽度法, 其特点是选用适当的已知函数 (例如高斯或柯西函数) 对两种效应进行模拟。

如果认为晶粒大小和晶格畸变都满足柯西函数, 并用  $s = 2\sin\theta / \lambda$  作变量, 则由 (2-9) 式得到:

$$\delta_s = 1/L + 2es \quad (C-C) \quad (2-10)$$

作出  $\delta_s - s$  图, 直线在纵坐标上的截距倒数为分离畸变后的晶粒大小, 从斜率可得晶格畸变的百分数。

如两者都为高斯函数, 则有:

$$(\delta_s)^2 = (1/L)^2 + (2es)^2 \quad (G-G) \quad (2-11)$$

同样作出  $(\delta_s)^2 - s^2$  图, 也可得  $L$  ( $\text{\AA}$ ) 和  $e$ 。

经验证明, 实际试样的晶粒细化更接近柯西函数, 晶格畸变更接近于高斯函数, 通过推导, 并用弧度为单位, 则可得到:

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2\theta} = \frac{\lambda}{L} \times \left( \frac{\delta 2\theta}{\tan\theta \sin\theta} \right) + 16e^2 \quad (G-G) \quad (2-12)$$

同理作(2-12)式图,亦可获得 $L(A)$ 和 $e$ 。

### 3. 测量步骤

仅以 Hall 方法测定在 700°C 轻烧方镁石的晶粒大小和晶格畸变为例。说明测量的一般步骤。

仪器宽化的测定:

为扣除仪器宽化对待测试样衍射峰宽化的影响,必须用试样测定仪器宽度  $b$ 。

1). 标样的选择原则

标样即可与待测物质相同,也可不同,但都要求它们结晶良好,且无晶格畸变,晶粒度在 5~25  $\mu\text{m}$  之间,这样才能获得正确的仪器宽化曲线。

2). 实验条件的选择

接收狭缝 RS 在 0.15mm 以下,若用连续扫描,应满足  $w\tau/r \approx 2$ ,其中  $r$  为 RS 的宽度,  $w$  为扫描速度 ( $^\circ/\text{min}$ ),  $\tau$  为时间常数 (s)。

3). 峰宽的测量

常用定峰宽的方法有两种。

(1) 半高宽法 将衍射峰最大值一半处的峰形宽度定为半高宽  $\beta_{1/2}$ ,如图 2-2(a)所示。

(2) 积分宽度法 将衍射峰的积分强度  $I_N$  除以峰高的强度  $I_P$  所得的值  $\beta_i$  定为积分宽度,即:

$$\beta_i = \frac{I}{I_P} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (2-13)$$

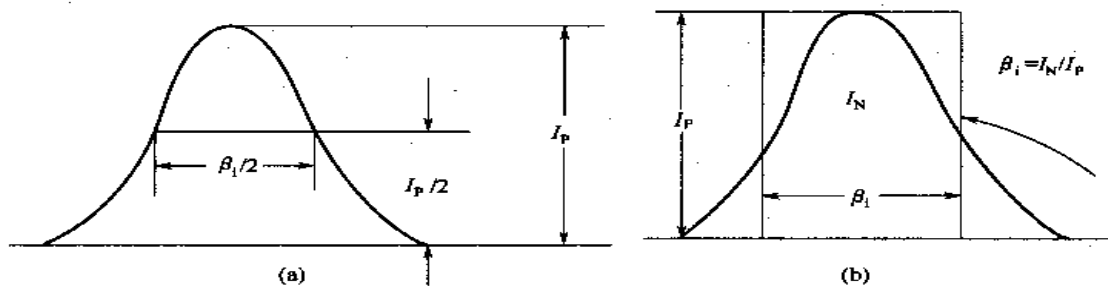


图 2-2 半高宽与积分宽度

由图 2-2(b) 可见,  $\beta_i$  相当于一个面积等于衍射峰所占的面积,长度为  $I_P$  的矩形宽度。

4).  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  双峰分离

(1) 作图修正 由实际测出标样的各个衍射峰宽度  $b$ , 依据图 2-3 和图 2-4, 可以算出真正由  $K_{\alpha 1}$  所产生的仪器宽度  $b_0$ , 过程是  $b$  和  $\Delta d \rightarrow \Delta d/b \rightarrow b_0/b \rightarrow b_0$ 。

(2) Rachinger 分峰法 该方法设定  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$  的强度比为 2:1, 两者的波长差  $\Delta\lambda = \lambda_{K_{\alpha 1}} - \lambda_{K_{\alpha 2}}$  为常数, 并且有相同的峰形, 其分离度  $\Delta 2\theta_r = 2 \tan \theta \cdot \Delta\lambda / \lambda_{K_{\alpha 1}}$ , 假定:  $i(2\theta)$  为  $K_{\alpha 1}$  的强度,  $I(2\theta)$  为实测的总强度, 则

$$I(2\theta) = i(2\theta) + \frac{1}{2} i(2\theta - 2\Delta\theta_r) \quad (2-14)$$

由此, 可用作图法或计算机分离  $K_{\alpha}$  数双峰, 如图 2-5 所示。

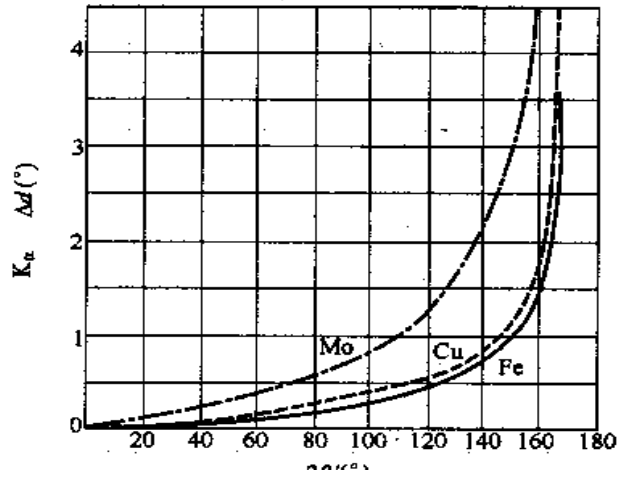


图 2-3 三种辐射之双峰分离角与关系

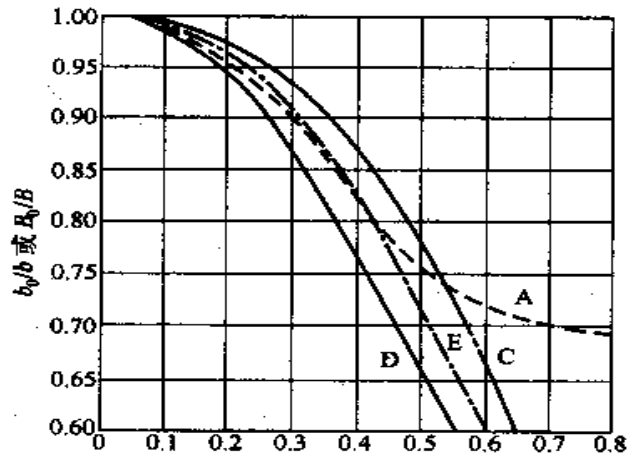


图 2-4 双峰宽化的修正

5). 作出仪器宽化曲线

将无晶格畸变，晶粒在  $5 \sim 25 \mu\text{m}$  间的单晶硅粉选为标样，按上述要求，测里硅粉各个衍射峰，其实验条件如下。

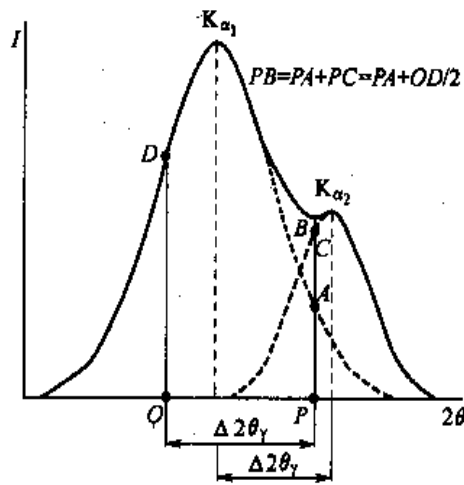


图 2-5 Rachinger 分峰法

## [实验仪器]

### 1. BD3200 型衍射仪。

辐射： $CuK_{\alpha}$ 。

靶功率：35kV×30mA。

衍射几何：DS1°、SS1°、RS0.15mm。

滤波器：石墨单色器。

扫描速度：0.5°/min。

然后，依次测量各衍射峰的半高宽，由于Si 粉结晶良好，故除了（111）衍射峰要作双峰修正（见图 2-4）外，其他可不必修正。这样以 $b_0$ 为纵坐标，以 $2\theta$  值为横坐标所得到的仪器宽化曲线，如图 2-6 所示。

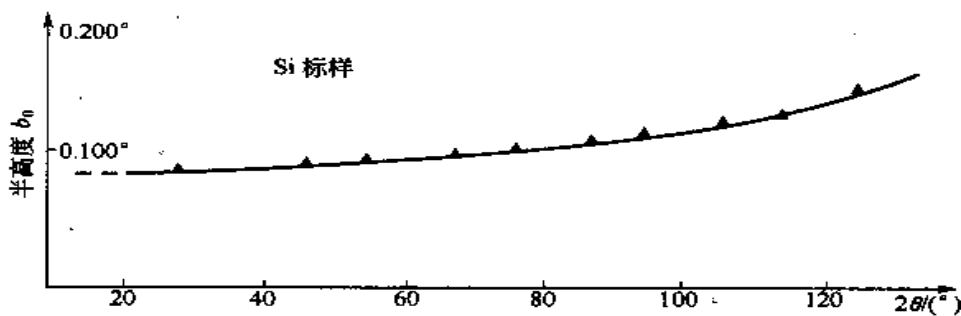


图 2-6 D/max-III A 衍射仪的仪器宽化曲线

### 2. 实际测量与计算

#### 1). 方镁石峰形宽化的测定

按上节步骤和实验条件，测出试样各个宽化了的衍射峰，量出半高宽 $B$ ，同样由图 2-4 和图 2-5 作  $K_{\alpha}$  双峰宽化修正，得出真正由  $K_{\alpha 1}$  所引起的宽化  $B_0$ ，过程也是  $B$  和

$\Delta d \rightarrow \Delta d / B \rightarrow B_0 / B \rightarrow B_0$ 。其数据详见表 2-1。

表 2-1 方镁石峰宽及双峰修正

峰号	hkl	$2\theta/(\circ)$	$B/(\circ)$	$\Delta d/(\circ)$	$\Delta d/B$	$B_0/B$	$B_0/(\circ)$
1	111	36.850	0.375	0.09	0.24	0.92	0.345
2	200	42.825	0.488	0.11	0.23	0.93	0.451
3	220	62.212	0.588	0.17	0.29	0.88	0.514
4	311	74.575	0.650	0.21	0.32	0.85	0.553
5	222	78.525	0.688	0.23	0.33	0.84	0.578
6	400	93.962	0.850	0.29	0.34	0.83	0.706
7	420	109.644	1.112	0.40	0.34	0.81	0.901
8	422	127.250	1.475	0.56	0.38	0.79	1.158

#### 2). B 值的计算

根据各峰所处的  $2\theta$  角度，在仪器宽化曲线上，读出相应的  $b_0$  值，再由仪器宽化校正曲线，求得真正的物理宽化  $\beta$  值，过程是  $b_0 / B_0 \rightarrow \beta / B_0 \rightarrow \beta$ ，并记录其各步数据。

在实际测量时，可视具体情况和精度要求来决定修正的方式，即：

(1) 当  $B/b > 8$  时，可不必进行  $K_{\alpha}$  双峰校正，直接以标样半高宽  $b$  当作仪器宽度，于是物理宽度  $\beta = B - b$ 。

(2) 当  $8 \geq B/b \geq 3$  时，可用图 4-5 进行  $K_{\alpha}$  双峰修正，而后作仪器宽化校正，求出  $\beta$ 。

(3) 当  $B/b < 3$  时，宜采用 Rachinger 分峰法，得出纯  $K_{\alpha 1}$  衍射峰的  $B_0$  和  $b_0$ ，再求出纯物理宽化  $\beta$  值。

### 3). 晶粒大小和晶格畸变的计算

首先应判断该试样衍射峰宽化是否全为晶较细化引起的，对此，只要看  $\beta$  是否与  $1/\cos \theta$  成正比，亦  $\cos \theta / \lambda$  是否为常数，它若逐渐增大，表明试样内存在宽化效应。

### [实验内容]

1. 以单晶硅粉或结晶良好的 MgO 作标样，测定仪器的宽化曲线。
2. 用 Hall 方法测定 800°C 锻烧方镁石的晶粒大小与晶格畸变。

### [思考题]

1. 粉体的晶粒度与粒径的区别？
2. 谢乐公式中常数 K 的选取方法是什么？

## 实验三 粉体比表面积的测定

每单位质量或单位体积的粉体所具有的表面积总和，称为比表面积 ( $\text{m}^2\text{kg}^{-1}$ 或 $\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ )。比表面积是粉体的基本物性之一，测定其表面积可以求其粒度。

在工业中，钢铁冶炼及粉末冶金；电子材料；水泥、陶瓷、耐火材料；燃料、磨料；化工、药品；石油化工中固体催化剂等很多行业的原料是粉末状的。这些工业的有些中间产物或最终产品也是粉末状的。在生产中，一些化学反应需要较大的表面积以提高化学反应速度，要有适当的比表面积来控制生产过程；许多产品要求有一定的粒度分布才能保证质量或者满足某些特定的要求。

粉体有非孔结构和多孔结构两种特征，因此粉体的表面积有外表面积和内表面积两种。粉体的比表面积测定方法有勃氏透气法、低压透气法、动态吸附法三种。理想的非孔结构材料只有外表面积，一般采用透气法测定。对于多孔性结构的粉体，除外表面积还有内表面积，一般采用气体吸附法测定。本实验采用气体吸附法。

### [实验目的]

1. 学习 BET 吸附理论及其公式的应用；
2. 掌握 JB-1 型比表面积测定仪工作原理及测定方法；
3. 通过粉体比表面积的测量，学会一种测定粉末粒度的方法。

### [实验原理]

#### 1. BET 吸附理论

固体与气体接触时，气体分子碰撞固体并可在固体表面停留一定的时间，这种现象称为吸附。吸附过程按作用力的性质可分为物理吸附和化学吸附。化学吸附吸附剂（固体）与吸附质（气体）之间发生电子转移，而物理吸附时不发生这种转移。

BET (Brunauer-Emmett-Teller) 吸附法的理论基础是多分子层的吸附理论。其基本假设是：在物理吸附中，吸附质与吸附剂之间的作用力是范德华力，而吸附质分子之间的作用力也是范德华力。所以，当气相中的吸附质分子被吸附在多孔固体表面之后，它们还可能从气相中吸附其它同类分子，所以吸附是多层的；吸附平衡是动平衡；第二层以及后各层分子的吸附热等于气体的液化热。

#### 2. 氮吸附法测定比表面积的原理

比表面表示物质的分散程度。分别可表示立方体颗粒比表面积的两种表示方法。一种是

$$S_s = \frac{S}{V} = \frac{6}{D}, \text{ 单位}\text{m}^{-1}, \text{ 另一种表示法 } S_w = \frac{6}{\rho D} \text{ (对松散多孔的聚集体) 单位}\text{m}^2\text{kg}^{-1}.$$

用氮吸附法测定超微粉的比表面积是用被测试样为吸附剂（类似溶剂），氮气为吸附质（类似溶质）在低温下进行物理吸附的方法。测量结果以比表面积 $S_w$ （单位 $\text{m}^2\text{kg}^{-1}$ ）或 $S_v$ （单位 $\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ ）表示一克试样的全表面积（其外表的面积加上与外表面连通的孔所提供的内表面面积之和）。 $S_v$ 表示真实体积 $1\text{cm}^3$ 试样（重量除以试样固体密度为真实体积）的全表面积。

氮吸附法测定比表面积的原理是根据BET吸附公式其适用于氮气的相对压力 $P/P_s=0.05\sim 0.35$

$$\frac{P}{V_0(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_s} \quad (3-1)$$

式中  $P$ ——吸附平衡时的氮气的压力。



$P_s$ ——吸附温度下氮的饱和蒸汽压。

$V_0$ ——平衡吸附量，以标准毫升（指标标准状态下的毫升数）计。

$C$ ——与吸附热及凝聚热有关的常数。

$V_m$ ——单分子层饱和吸附量（或称为单分子层覆盖量。指吸附质即氮以单分子层安全吸附在样品表面所需的量）标准毫升。

对于大多数的固体表面吸附， $C$  都比 1 大很多的值，故 BET 吸附公式近似为

$$V_m = \frac{P_s - P}{P_s} V_0 \text{ 毫升} \quad (3-2)$$

3-2 式称为 BET 单点吸附公式。用 3-2 式可在相对压力  $P/P_s=0.05\sim 0.35$  的范围内，测出一个平衡吸附量  $V_0$  与相应的平衡压力  $P_0$  就可算出试样的单分子层饱和吸附量  $V_m$ 。若知道每个被吸附氮分子的截面积  $\sigma$ （取  $1.62 \times 10^{-20} m^2$ ）即可求出试样的比表面积。

$$S_w = \frac{V_m N \sigma}{22400W} = \frac{4.35V_m}{W} \text{ (m}^2\text{kg}^{-1}\text{)} \quad (3-3)$$

$$\text{或 } S_v = \frac{4.35V_m}{W/\rho} \text{ (m}^2\text{cm}^{-3}\text{)} \quad (3-4)$$

式中  $N$ ——阿伏加德罗常数  $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (1mol 任何气体分子数都相同)

$W$ ——样品重 (g)， $\rho$  固体的真实密度（制成粉的原料密度）

容积的单位换算 1 升 =  $10^{-3} m^3$ 。

利用 3-3 或 3-4 式在测得  $V_m$ ， $W$ ，及  $\rho$  的情况即可算出试样比表面。

### [实验仪器]

1. JB-1 型比表面积测定仪；
2. 粉末干燥箱；
3. 精密天平。

### [实验内容]

单点法测量比表面的步骤：

1. 试样经干燥后，装入已知重量的试样瓶内用天平称重。
2. 在试样瓶口涂真空油脂后与活塞 2 连接。
3. 开真空泵，使测量部抽真空，注意缓慢开活塞 2、4、1、3，不使细粉抽入试样瓶上的毛细管内。是真空度抽至  $10^{-2} \text{ mmHg}$ 。（用火花检漏器显示真空度）
4. 将活塞 2 转至 T 位置，关闭活塞 1、3、4（注意顺序）随后停泵，并立即是活塞 5 通大气，使泵与仪器断开。
5. 用读数放大镜对准压力计的水银面读出  $X_0$ ，后将低温浴（其温度由氧蒸汽温度计测量）套在试样瓶外，浸没在试样瓶以上毛细管 1/2 处。
6. 将贮氮瓶 C 中放出氮气至管道，随即关闭活塞 7，顺次开活塞 6、4，再缓慢开活塞 1，令氮气充入，使压力计 B 中的水银柱徐徐下降至适当位置（只要使吸附平稳压力  $P_2=X_2-X_0$  在  $15\sim 25 \text{ cmHg}$  为宜）。关闭活塞 1、4、6，记下压力计 B 的读数  $X_1$ 。
7. 将活塞 2 左转至 -1 位置，使试样在低温浴下吸附氮气约 10 分钟。待压力计中水银面稳定不再上升为止，读出  $X_2$ ，将活塞 2 转至 T 位置。

8. 读取室温  $t$ 。将低温浴移开，令试样瓶逐渐回暖后即拆下，擦去油脂，洗净烘干。
9. 将读取数据记入比表面测量计算的表格内。

### [附录] 仪器使用说明

#### 1. 氮吸附法比表面测定仪（一套玻璃装置）

- A——可拆卸的试样瓶。  
 B——标有刻度配有读数放大镜的水银压力计。  
 C——贮氮瓶。  
 D——捕集瓶。

活塞 1、3、4、6、7 为两通活塞，2、5、8 为三通活塞。活塞 5 通过真空泵，又可使泵内放入大气，活塞 8 在充氮时用。见图 3-1。

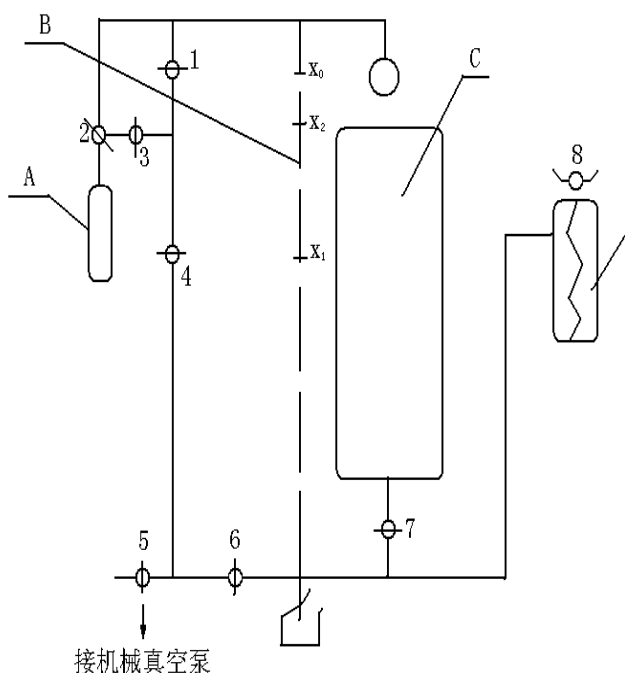


图 3-1 氮吸附法比表面测定仪

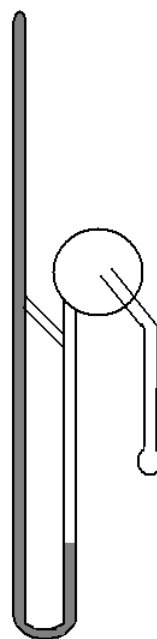


图 3-2 氧蒸汽温度计

#### 2. 氧蒸汽温度计

氧蒸汽温度计，是一种测量低温的温度计。在作测定液氮或液态空气的温度（图 3-2）。此温度计用玻璃制作，内部充满约一大气压的纯氧。测量时将球形测量端插入低温浴后读出读数  $\Delta H$  值，根据  $\Delta H$  借附表可查得低温浴的绝对温度  $T$  及在此温度下的氮饱和蒸汽压  $P_s$ ， $T$  和  $P_s$  都是计算被测试样的比表面所必需的。

#### 3. 仪器的充氮

图 3-1 装置中，将活塞 2、3、8 关闭。

活塞 1、4、6、7 打开，启动真空泵，打开活塞 5、使贮氮瓶 C 抽至真空，关闭活塞 5，开启活塞 8，令纯氮缓慢进入贮氮瓶中，同时注意水银压力计 B，当所示压力稍大于一个大气压后，立即先后关闭活塞 8、7。移去捕集瓶外的液氮浴，开启活塞 5，令捕集瓶中沉积的杂质由真空泵抽净，贮于 C 瓶中的纯氮备测量之用。

#### 4. 仪器中有关容积的预先测量

图 3-3 为仪器中的测量部。对测量部中的下述部分容积，应预先准确测量，供比表面测量计算时用。应预先测量的容积有：

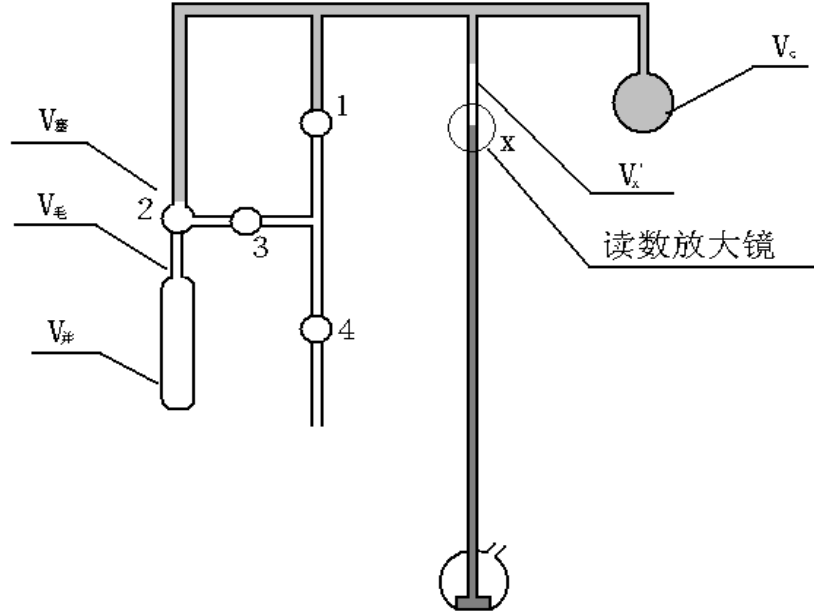


图 3-3 测量部

$V_{并}$ ——试样瓶的容积。

$V_{毛}$ ——试样瓶口至活塞 2 之间毛细管的体积。

$V_{塞}$ ——活塞 2 内孔道的容积。

$V_x'$ ——压力计管内由水银面读数  $x$  至刻度零点之间的容积。

$V_c$ ——图 3-3 中斜线部分的容积。

各部分的测量方法： $V_{并}$ 、 $V_{毛}$ 、 $V_{塞}$ 借水银称重测出。 $V_x'$ 的测法，毛细管的内径 $D$ 用读数显微镜准确测量， $V_x' = \frac{1}{4} \pi D^2 X$  ( $X$ 指水银面 $X$ 至零的长度，厘米)。 $V_c$ 的测量用气体膨胀法间接求得，测量步骤与比表面的测量步骤与比表面完全相同，只是试样瓶中不装试样。其计算公式为

$$V_c = \frac{(X_2 - X_0)(\alpha A V_s + V_{X_2} + V_K) - (X_1 - X_0)V_{X_1}}{X_1 - X_2} \quad (3-5)$$

式中  $X_0$ ——测量部（包括试样瓶）抽真空后，压力计读数，厘米。

$X_1$ ——测量部（不包括活塞 2 至试样瓶的空间）充氮后压力计的读数，厘米。

$X_2$ ——开启活塞 2，将氮气向试样瓶（此时瓶浸没在低温浴内）中膨胀后压力计上的读数，厘米。

$$V_K = V_{塞2} + \frac{1}{2} V_{毛} \text{ 毫升。}$$

$$V_s = V_{并} + \frac{1}{2} V_{毛} \text{ 毫升。}$$

$$V_{x_1}' = \frac{1}{4} \pi D^2 X_1 \text{ 压力计零点至读数 } X_1 \text{ 水银面之间的容积, 毫升。}$$

$$V_{x_2}' = \frac{1}{4} \pi D^2 X_2 \text{ 压力计零点至读数 } X_2 \text{ 水银面之间的容积, 毫升。}$$

$$A = \frac{273.2+t}{T}, \text{ 其中 } t \text{——室温 } ^\circ\text{C}, T \text{——低温浴温度 K}$$

$\alpha$ ——氮气在绝对温度T和吸附平衡压力 $P_2$ 是, 偏离理想气体的校正因子。在考虑温度及压力影响时,  $\alpha$  的表达式为

$$\alpha = 1 + \frac{P_2}{76} [0.05 - 0.00164(T - 77.4)] \quad (3-6)$$

在使用液氮时即T与 77.4K相差不多时, 而 $P_2$ 在常用的 15~25 厘米汞柱范围时,  $\alpha$  取 1.01。  
 $V_c$ 的测量需进行 10 次以上, 取其平均值。压力计水银面上用斜线所示的容积 $V_x$ 为

$$V_x = V_c + \frac{\pi D^2}{4} X \quad (3-7)$$

作出  $V_x$  随  $X$  变化的直线图, 可随时根据压力计读数  $X$  查出水银面以上的容积  $V_x$ 。

### [数据处理]

表 3-1 比表面积、粒度测量计算表

测量时间		测量者	
试样名称		试样编号	
试样密度 $\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		室 温	试样重 $W$ (g)
瓶重 (g)		瓶重+试样重 (g)	
$V_{\text{样}} =$		氧蒸汽温度计读数 (cm)	
低温浴温度 $T$ (K)		$P_s$ (cmHg)	
$X_0$ (cm)		$X_1$ (cm)	$V_{x1} = \frac{\pi D^2}{4} X_1$
$X_2$		$V_{x2} = \frac{\pi D^2}{4} X_2$	$V_c$
$V_1 = V_c + V_x$		$V_2 = V_c + V_2$	
$P_1 = X_1 - X_0$ (cmHg)		$P_2 = X_2 - X_0$ (cmHg)	
$V_{\text{瓶}}$ (ml)		$V_{\text{毛}}$ (ml)	$V_s = V_{\text{瓶}} + 1/2 V_{\text{毛}}$ (ml)
$V_s' = V_s - V_{\text{样}}$ (ml)		$A = \frac{273.2+t}{T}$	
被吸附的氮气在 $t$ 、 $P_2$ 下的体积 (ml)		被吸附的氮气在标准状态下的体积	
$V = \frac{P_1 V}{P_2} - (V_2 + V_k) - \alpha A V_s'$		$V^0 = \frac{3.59 P_2 V}{273.2+t}$ (ml)	
在试样表面作单分子层吸附的氮气		$V_m = \frac{P_s - P_2}{P_s} V_0$	

在标准状态下的体积 (ml)			
测 量 结 果	重量比表面	体积比表面	粒 度
	$S_w = 4.35 \frac{V_m}{W} (m^2 / g)$	$S_{Vc} = 4.35 \frac{V_m \rho}{W} \quad m^2/cm^3$ $m^2/ml$	$D = \frac{6}{S_w \rho} (\mu m)$

1. 求V (被吸附的氮在t、P<sub>2</sub>下的体积, 毫升)

$$V = \frac{P_1(V_C + V_{X1})}{P_2} - (V_C + V_{X2} + V_K) - \alpha AV_S'$$

2. 求V<sup>0</sup> (被吸附的氮在标准状态下的体积, 毫升)

$$V_0 = \frac{P_2}{76} \cdot \frac{273.2}{273.2 + t} \cdot V = \frac{3.59 P_2 V}{273.2 + t}$$

3. 求V<sub>m</sub> (在试样表面作单分子层吸附的氮在标准状态下的体积, 毫升)

$$V_m = \frac{P_S - P_2}{P_S} V_0$$

4. 求S<sub>V</sub> (体积比表面) 或S<sub>w</sub> (重量比表面)

$$S_V = 4.35 \frac{V_m \rho}{W} \quad m^2/m^3 \quad (m^2/cm^3)$$

$$S_w = 4.35 \frac{V_m}{W} \quad m^2/kg$$

### [思考题]

1. 单点吸附法的原理是什么?

附表： 氧蒸汽温度计与液氮或液空的绝对温度T（K）饱和蒸汽压P<sub>s</sub>对照表：

△H	TK	P <sub>s</sub>	△H	TK	P <sub>s</sub>
153	77.0	72.8	215	79.5	96.4
156	77.1	73.7	218	79.6	97.5
158	77.2	74.7	221	79.7	98.6
160	77.3	75.4	224	79.8	99.7
162	77.4	76.3	228	79.9	100.8
164	77.5	77.3	231	80.0	101.8
167	77.6	78.1	234	80.1	103.0
169	77.7	79.0	237	80.2	104.0
172	77.8	79.8	240	80.3	105.1
174	77.9	80.7	243	80.4	106.3
176	78.0	81.6	246	80.5	107.0
178	78.1	82.5	250	80.6	108.8
181	78.2	83.3	253	80.7	110.0
183	78.3	84.3	256	80.8	111.1
185	78.4	85.2	259	80.9	112.3
188	78.5	86.2	262	81.0	113.5
190	78.6	87.1	266	81.1	114.7
193	78.7	88.1	269	81.2	116.0
195	78.8	89.1	273	81.3	117.2
198	78.9	90.2	276	81.4	118.5
201	79.0	91.3	279	81.5	118.7
204	79.1	92.3	283	81.6	121.0
206	79.2	93.3	287	81.7	122.2
209	79.3	94.3	290	81.8	123.6
212	79.4	95.3	294	81.9	124.9

接前表

$\Delta H$	TK	$P_s$	$\Delta H$	TK	$P_s$
297	82.0	126.2	428	85.0	170.6
301	82.1	127.5	433	85.1	172.2
305	82.2	128.9	439	85.2	174.0
309	82.3	130.2	443	85.3	175.7
313	82.4	131.5	449	85.4	177.4
317	82.5	132.9	453	85.5	179.0
321	82.6	134.2	459	85.6	180.7
325	82.7	135.5	463	85.7	182.4
329	82.8	137.0	469	85.8	184.1
333	82.9	138.4	474	85.9	186.0
337	83.0	139.9	479	86.0	187.8
342	83.1	141.3	485	86.1	189.6
345	83.2	142.9	490	86.2	191.5
349	83.3	144.2	495	86.3	193.1
354	83.4	145.6	501	86.4	195.0
358	83.5	147.0	506	86.5	196.8
362	83.6	148.4	512	86.6	198.7
366	83.7	149.8	518	86.7	200.8
371	83.8	151.2	524	86.8	202.6
375	83.9	152.8	531	86.9	204.6
380	84.0	154.6	538	87.0	206.3
385	84.1	156.2	544	87.1	208.4
389	84.2	157.6	551	87.2	210.3
394	84.3	159.0	557	87.3	212.3
399	84.4	160.8	563	87.4	214.2
403	84.5	162.5	571	87.5	216.1
403	84.6	164.2	577	87.6	218.1
413	84.7	165.8	583	87.7	229.2
418	84.8	167.2			
423	84.9	169.0			