



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Количественный рентгенофазовый анализ.

Содержание

1. Распространение рентгеновского излучения в многофазном образце.

1.1 Дифракция на многофазном образце.

1.2 Микроабсорбция

2. Методы количественного РФА с применением стандартов

2.1 Метод прямой калибровки

2.2 Метод внутреннего стандарта

2.3 Метод добавок

2.4 Метод корундовых чисел

3. Полнопрофильное уточнение – «бесстандартный» количественный РФА

1. Распространение РИ в многофазном образце

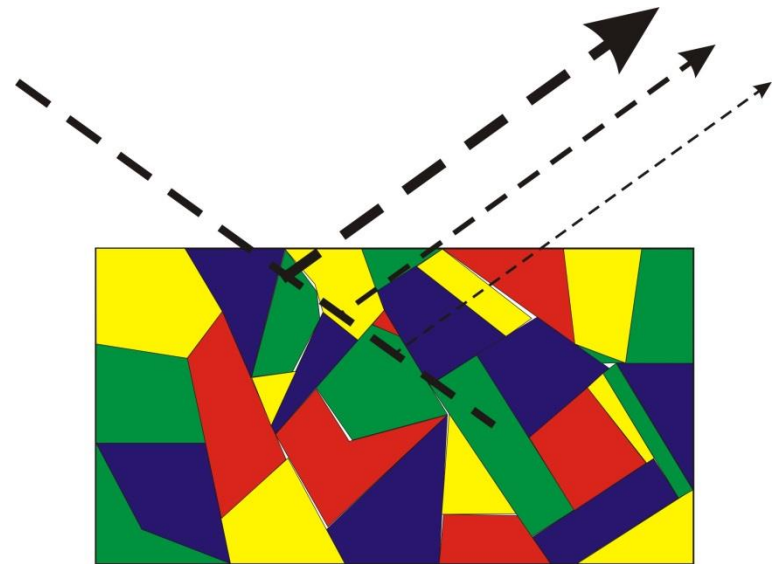
При распространении пучка РИ в многофазном образце:

$\{l_i\}$ – эффективная длина i -го кристаллита в направлении распространения

$\{\mu_i\}$ – линейный коэффициент поглощения i -го кристаллита

Тогда для первичного пучка:

$$I_p(l) = I_p^0 e^{-\sum_i \mu_i l_i}, l = \sum_i l_i$$



Данных о взаимном расположении кристаллитов и их размерах у нас нет

1.1 Дифракция на многофазном образце

Рассмотрим рассеяние первичного пучка (\mathbf{t}_p) в направлении вторичного (\mathbf{t}_s):

Для бесконечного кристалла (с точностью до нормировки):

$$I = \sigma I_0 = I_0 \times \sigma_0 P \frac{|F_{hkl}|^2}{V_{cell}^2} \delta(\mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p - \mathbf{q}_{hkl})$$

Для малого кристаллита индекса i : $\{\sigma_i\}$ – сечение рассеяния i -го кристаллита

$$\sigma_i = \sigma_0 \frac{P |F_{hkl}^i|^2 |F f_i(\mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p - \mathbf{q}_{hkl}^i)|^2}{V_{cell}^2}$$

Функция формы и ее Фурье-образ – это не особенно удобно.

Хорошая новость – в этом выражении только член, связанный с функцией формы сильно зависит от направления рассеяния $\mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p$, все остальное константы или гладкие функции (P)

1.1 Дифракция на многофазном образце

Можно упростить выражение, оперируя интегральной интенсивностью рефлексов:

$$\int_{\mathbf{q}} |Ff(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})|^2 d\mathbf{q} = \int_{\mathbf{r}} |f(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \equiv V_{cryst}$$

Тогда при интегрировании по $\mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p$ в малой окрестности \mathbf{q}_{hkl} :

$$\sigma_i = \begin{cases} \sigma_0 \frac{V_i P |F_{hkl}^i|^2}{V_{cell}^2}, & \mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p = \mathbf{q}_{hkl}^i \\ 0, & \mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p \neq \mathbf{q}_{hkl}^i \end{cases}$$

Здесь, конечно, понимается:

$$\mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p = \mathbf{q}_{hkl}^i \leftarrow \mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p \in (\mathbf{q}_{hkl}^i \pm \varepsilon_{\mathbf{q}})$$

Очень важно, что для кристаллитов, ориентированных «неверно» рассеяние приблизительно нулевое (о некогерентных процессах речь не идет).

1.1 Дифракция на многофазном образце

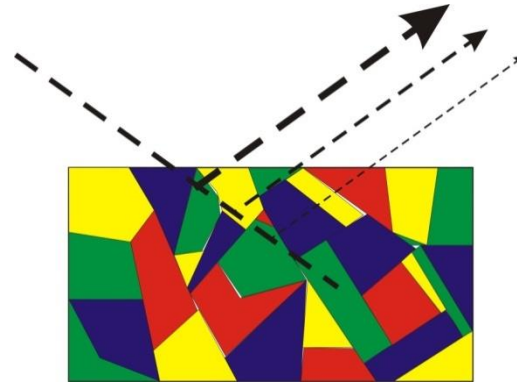
Как рассчитать интенсивность вторичного пучка?

Пусть кристаллит k сравнительно мал – поглощение в кристаллите незначительно

$$I_k = \sigma_k I_0 e^{-[\sum \mu_i l_i]_k}$$

Но вторичный пучок «по пути» тоже поглощается, и до детектора дойдет:

$$I_k^S = \sigma_k I_0 e^{-([\sum \mu_i l_i]_k + [\sum \mu_j l_j]_k)}$$



Теперь мы суммируем по всем кристаллитам:

$$I^S = \sum_k \sigma_k I_0 e^{-([\sum \mu_i l_i]_k + [\sum \mu_j l_j]_k)}$$

Но беда в том, что мы не знаем расположения отдельных частиц!

$$e^{-([\sum \mu_i l_i]_k + [\sum \mu_j l_j]_k)} = ?$$

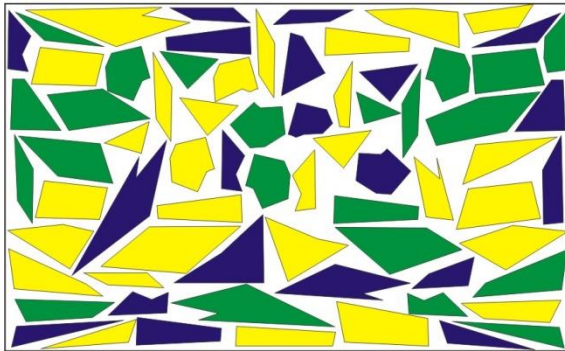
1.1 Дифракция на многофазном образце

Решение? Введем средний коэффициент поглощения смеси как:

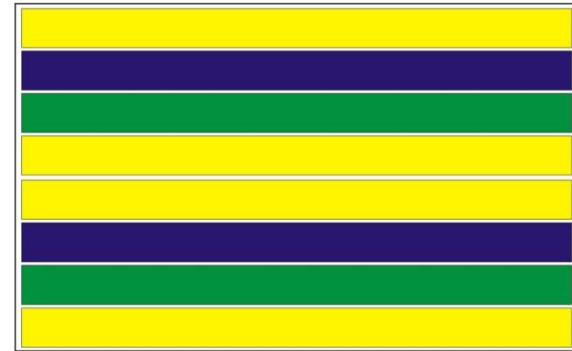
$$\sum_i \mu_i l_i = \bar{\mu} l \left(l = \sum_i l_i \right) \forall l$$

Это корректно (необходимое условие) только в случае $\mu_j \bar{l}_j \ll 1 \forall j$

Случайное
расположение



Упорядоченное расположение



Тогда все становится проще:

$$I^D = \sum_k \sigma_k I_0 e^{-\mu(l_P^k + l_S^k)}$$

1.1 Дифракция на многофазном образце

Кристаллитов у нас счетное число – и каждому можно приписать координату \mathbf{r}_k

$$I^D = \sum_k \sigma_k I_0 e^{-\mu[l_P(\mathbf{r}_k) + l_S(\mathbf{r}_k)]}$$

Тогда можно отнести и сечение рассеяния к координате:

$$V_k = \int_{V_k} d\mathbf{r} \rightarrow \sigma(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sigma_0 \frac{P|F_{hkl}^i|^2}{V_{cell}^2} = Const, \mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p = \mathbf{q}_{hkl}^i \\ 0, \mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p \neq \mathbf{q}_{hkl}^i \end{cases}$$

И спокойно проинтегрировать по объему образца (останется только объем фазы):

$$I^D = I_0 \times \sigma_0 \frac{P|F_{hkl}^i|^2}{V_{cell}^2} \int_{V_{hkl}} e^{-\mu[l_P(\mathbf{r}) + l_S(\mathbf{r})]} d\mathbf{r}$$

Понятно, что для расчета интеграла требуются дополнительные предположения.

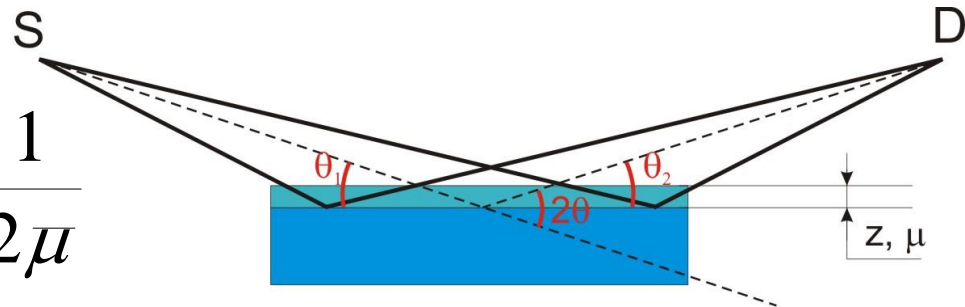
1.1 Дифракция на многофазном образце

Самый простой набор приближений: дифракция на отражение, параллельный пучок, образец высокой степени гомогенности

$$p_j = \frac{V_j}{V} = \text{Const} \rightarrow \mu = \sum_j \mu_j \frac{V_j}{V}, \sigma = \sum_j \sigma_j \frac{V_j}{V}$$

Тогда для насыщенного слоя:

$$I^D = I_0 \times \sigma_0 \frac{P |F_{hkl}^i|^2}{V_{cell}^2} \times \frac{V_i^{hkl}}{V} \times \frac{1}{2\mu}$$

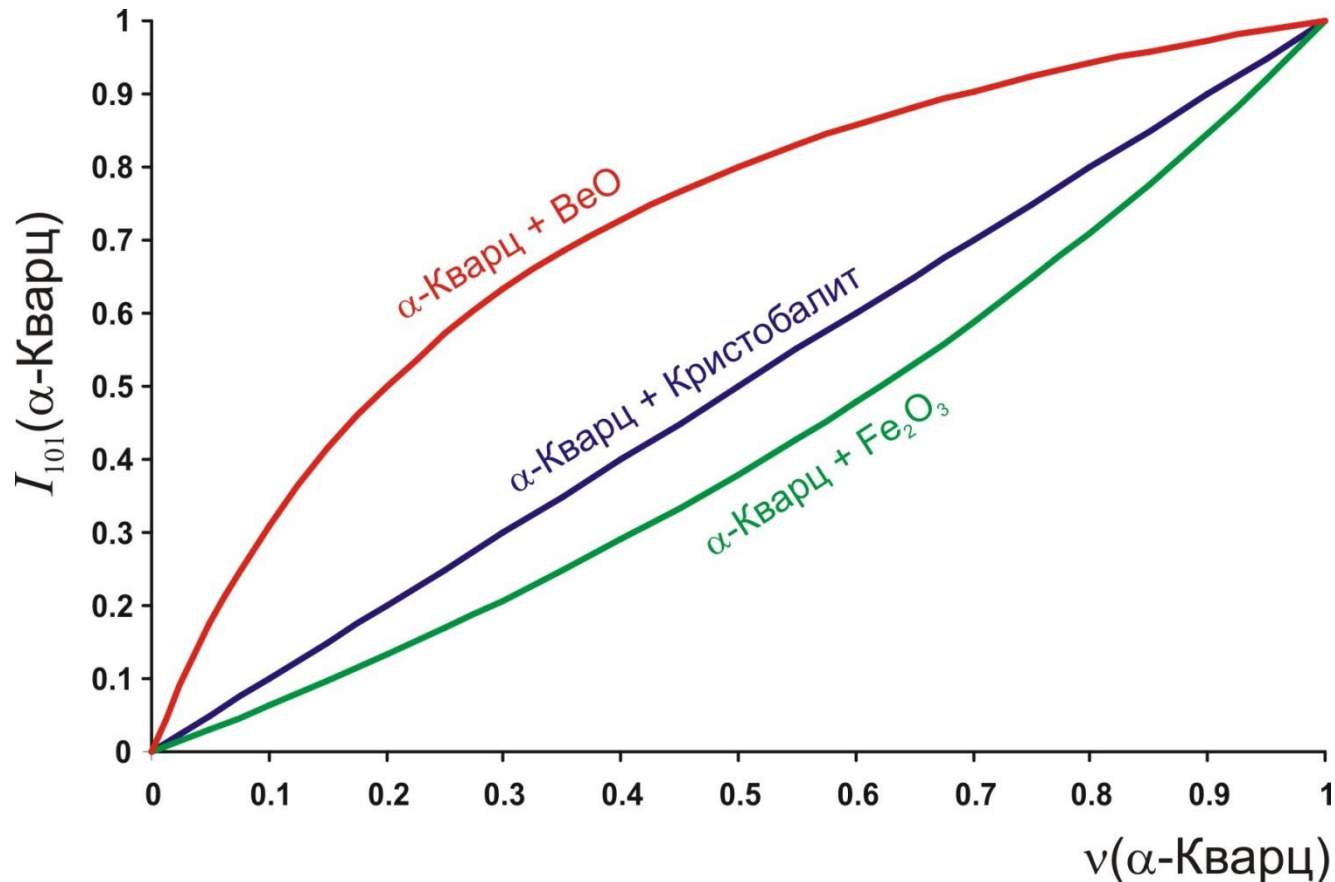


Обратите внимание – речь идет не об объеме фазы, а об объеме «правильно» ориентированных кристаллитов фазы. При отсутствии текстуры:

$$I^D = I_0 \times \sigma_0 \frac{LP |F_{hkl}^i|^2}{V_{cell}^2} \times \frac{V_i}{V} \times \frac{1}{2\mu} \rightarrow I^D = I_{i0}^D \times \frac{V_i}{V} \times \frac{\mu_i}{\mu}$$

1.1 Дифракция на многофазном образце

Зависимость интенсивности рефлекса от содержания фазы:



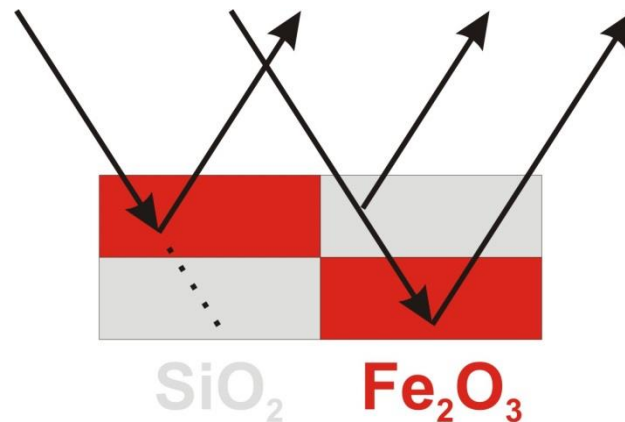
Очевидно, что интенсивность рефлекса данной фазы будет зависеть от состава смеси в целом

1.2 Микроабсорбция

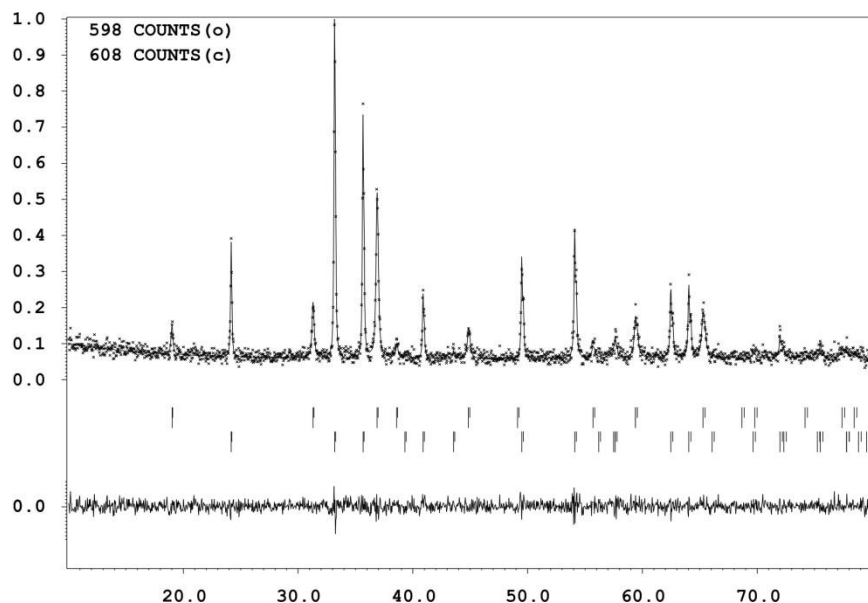
При невыполнении условия:

$$\mu_j \bar{l}_j \ll 1 \forall j$$

(для Fe_2O_3 на $\text{CuK}\alpha$ – 0.5 мкм)



Микроабсорбция – нарушение случайного характера распространения РИ в образце



Результаты количественного РФА

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.640(8)$$

$$\omega(\text{Co}_3\text{O}_4) = 0.360(9)$$

Реальный состав смеси:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.5$$

$$\omega(\text{Co}_3\text{O}_4) = 0.5$$

1.2 Текстура

Для текстурированных образцов приходится учитывать изменение вероятностей:

$$I^D = I_0 \times \sigma_0 \frac{LPT_{hkl}^i |F_{hkl}^i|^2}{V_{cell}^2} \times \frac{V_i}{V} \times \frac{1}{2\mu}$$

Фактически нас интересует объемная доля фазы, ориентированная определенным образом:

$$V_i^{hkl} = aLT_{hkl}^i V_i$$

Очень важно сохранять постоянным для всех расчетов коэффициент a – и, таким образом, нормировку объема. При отсутствии текстуры $T_{hkl} = 1$.

- **Модель Марча-Долласа:** сохраняет нормировку в окрестности $\tau = 1$, неправильно нормируется вдали от 1.
- «Случайная» текстура (T_{hkl} варьируются независимо для каждой зоны) – не сохраняет нормировку.
- Лучше работать с минимальной текстурой
- При необходимости – исследование текстуры + расчет ODF + количественный РФА.

2.1 Метод прямой калибровки

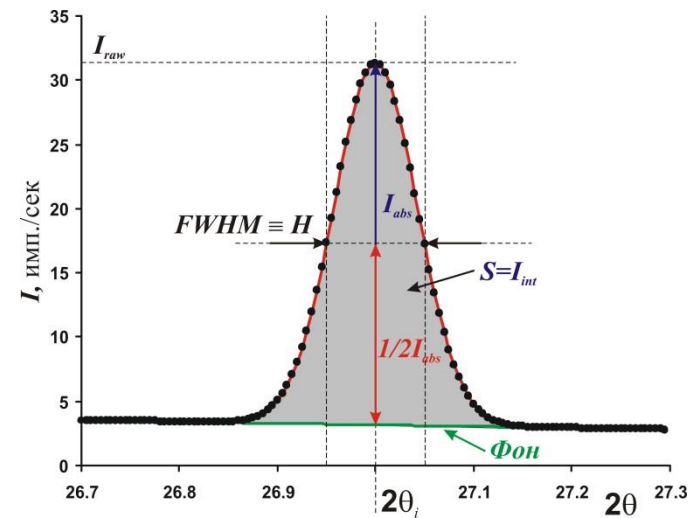
Используем зависимость интенсивности некоторого рефлекса (например, 100%) от содержания фазы:

$$I_S = I_S^0 \times v_k \times \frac{\mu_k}{\bar{\mu}} \quad \rightarrow \quad I_S = I_S^0 \times w_k \times \frac{\mu_k / \rho_k}{\mu / \rho} \propto \frac{w_k}{\mu / \rho}$$

Или, в более общей форме...

$$w_k \propto v_k \approx A_0 + A_1 I_S + (A_2 I_S^2 + A_3 I_S^3 + \dots)$$

Обычно используют линейную зависимость.



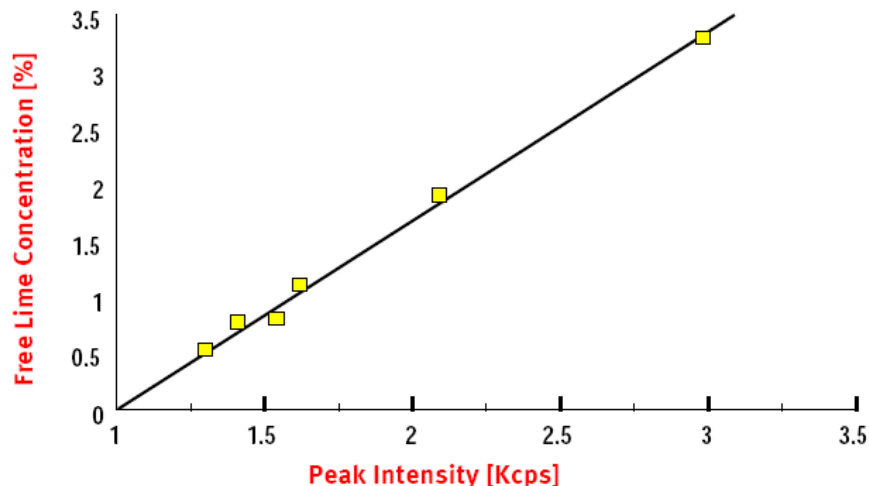
- 1) Изменение насыпной плотности образца = изменение $\bar{\mu}$
- 2) Изменение интенсивности первичного пучка = изменение $I_S^0 \propto \frac{1}{A_1}$



- 1) Постоянство пробоподготовки**
- 2) Малые диапазоны концентраций**
- 3) Стабильная работа прибора**

2.1 Метод прямой калибровки. Анализ CaO.

1. Аттестация образцов титриметрическим методом.
2. Сканирование участка $122\text{--}135^\circ 2\theta$ (коллиматор -5).
3. Определение положения рефлекса (200) для CaO.
4. Линейная калибровка I/C.



- 1, Фон можно не учитывать.
2. Аккуратная аттестация!
3. Быстрое проведение операций.
4. 20 – 40 с на измерение.
5. LOD $\sim 0.1\%$

№ пробы	CaO _(своб.)	
	Хим. анализ	9900
1	0.44	0.55
2	0.71	0.76
3	0.83	0.77
4	1.25	1.10
5	1.80	2.00
6	3.20	3.00
7	2.27	2.13
SEE	0.15	

2.1 Метод внутреннего стандарта

Как быть в случае отсутствия стандартов? Рассмотрим **отношение** интенсивностей рефлексов двух фаз:

$$I_S = I_S^0 \times v_k \times \frac{\mu_k}{\bar{\mu}} \quad v_k = \frac{w_k / \rho_k}{\sum_j w_j / \rho_j} \quad \longrightarrow \quad \frac{I_S^k}{I_S^i} = \frac{I_S^{k0}}{I_S^{i0}} \times \frac{v_k \mu_k}{v_i \mu_i} \propto \frac{w_k \mu_k / \rho_k}{w_i \mu_i / \rho_i} \propto \frac{w_k}{w_i}$$

Тогда, для смеси фаз 50% на 50% по массе:

$$\frac{I_S^{k50}}{I_S^{i50}} = \frac{I_S^{k0}}{I_S^{i0}} \times \frac{0.5 \mu_k / \rho_k}{0.5 \mu_i / \rho_i} = \frac{I_S^{k0} \mu_k \rho_i}{I_S^{i0} \mu_i \rho_k} = K_{ki} \quad \longrightarrow \quad \frac{w_k}{w_i} = \frac{1}{K_{ki}} \frac{I_S^k}{I_S^i}$$

При фиксированном w_i (внутренний стандарт):

$$w_k = w_i \frac{1}{K_{ki}} \frac{I_S^k}{I_S^i}$$

2.2 Метод добавок

Также возможен анализ набора образцов со стандартными добавками:

$$\begin{aligned} w_k(m_k^{add}) &= \frac{w_k^0 m^{sample} + m_k^{add}}{m^{sample} + m_k^{add}} \quad \longrightarrow \quad \frac{w_k}{w_i}(m_k^{add}) = \frac{w_k^0 m^{sample} + m_k^{add}}{w_i^0 m^{sample}} = \frac{1}{K_{ki}} \frac{I_S^k}{I_S^i} \\ w_i(m_k^{add}) &= \frac{w_i^0 m^{sample}}{m^{sample} + m_k^{add}} \end{aligned}$$

Тогда:

$$w_k^0 + \frac{m_k^{add}}{m^{sample}} = w_i^0 \frac{1}{K_{ki}} \frac{I_S^k}{I_S^i} = A_1 \frac{I_S^k}{I_S^i}$$

$$\frac{I_S^k}{I_S^i} \left(\frac{m_k^{add}}{m^{sample}} \right) = \frac{1}{A_1} w_k^0 + \frac{1}{A_1} \frac{m_k^{add}}{m^{sample}}$$

**Данный метод
требуется только
наличия
измеряемой фазы в
чистом виде!**

2.3 Метод корундовых чисел

Метод корундовых чисел – метод внешнего стандарта

$$\frac{w_k}{w_{Al_2O_3}} = \frac{1}{K_k^{Al_2O_3}} \frac{I_S^k}{I_S^{Al_2O_3}} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{w_i}{w_{Al_2O_3}} = \frac{1}{K_i^{Al_2O_3}} \frac{I_S^i}{I_S^{Al_2O_3}}$$
$$\downarrow$$
$$\frac{w_k}{w_i} = \frac{K_i^{Al_2O_3}}{K_k^{Al_2O_3}} \frac{I_S^k}{I_S^i}, K_i^{Al_2O_3} \equiv RIR_k$$

Корундовое число
(Reference Intensity Ratio, RIR):

$$RIR_k = \left. \frac{I_{100\%}^k}{I_{100\%}^{Al_2O_3}} \right|_{w_k=0.5}$$

$$w_k = \frac{I_k^{\max} / RIR_k}{\sum_i I_i^{\max} / RIR_i}$$

Только соотношение кристаллических фаз!

3. Бесстандартный количественный РФА

Метод внутреннего/внешнего стандарта

- Калибровка желательна
- Анализируются отдельные рефлексы
- Крайне чувствителен к перекрыванию рефлексов.
- В варианте I_{abs} крайне чувствителен к изменениям кристалличности образца
- Учет изменений геометрии элементарной ячейки производится оператором
- Не учитывает изменение интенсивности рефлексов в твердых растворах

Полнопрофильное уточнение (метод Ритвельда)

- Не требует калибровки
- Анализируется вся дифрактограмма
- Слабо чувствителен к перекрыванию рефлексов
- Слабо чувствителен к изменениям кристалличности образца
- Автоматический учет изменений геометрии элементарной ячейки
- Автоматический учет изменения интенсивности рефлексов в твердых растворах

3. Бесстандартный количественный РФА

$$I_{теор}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

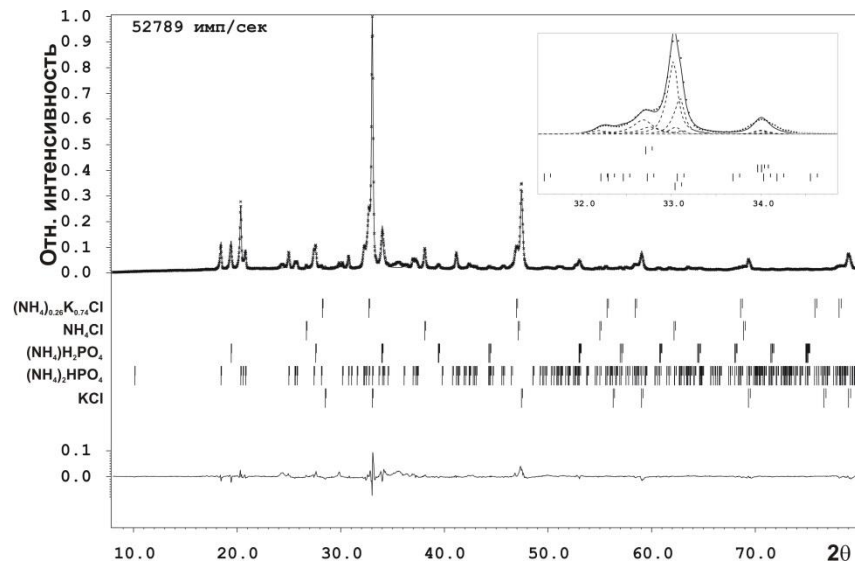
Расчет массовых долей фаз из данных о k :

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i \times k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i \times k_i}$$

Z – число формульных единиц

M – молекулярная масса формульной единицы

V – объем элементарной ячейки



Работа с твердыми растворами

Фаза	w , % масс.
KCl	28.0(4)
(NH₄)₂HPO₄	43.0(2)
NH₄H₂PO₄	13.5(6)
NH₄Cl	3.8(2)
β - (NH₄)_{x}K_{1-x}Cl	11.7(4) $x = 0.26$

3. Бесстандартный количественный РФА с внешним стандартом

$$I_{hkl}(2\theta) = \Phi_0 \times \frac{\rho}{\rho_0} V \times \frac{1}{V_c^2} \times LPG \times |F|^2 \times T_{hkl} \times A \times p_{hkl} \times P(2\theta - 2\theta_{hkl})$$

**В полнопрофильном
уточнении**

$$k = \Phi_0 \times \frac{\rho}{\rho_0} V \times \frac{1}{V_c^2}$$



Данные XRD

Данные XRF

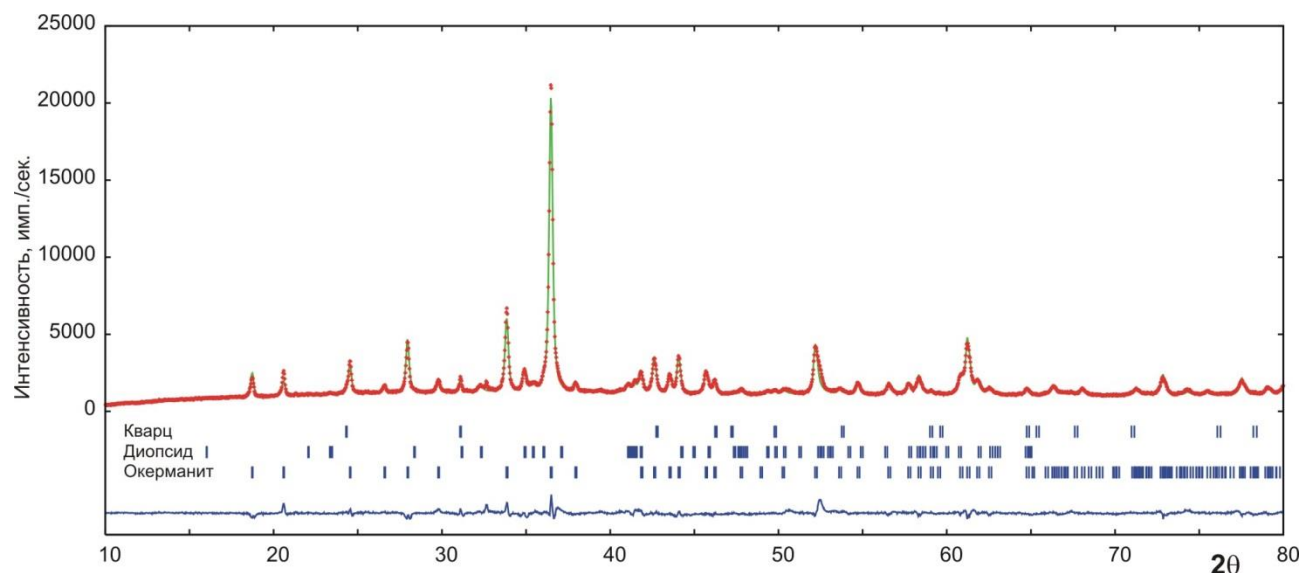
$$w_{phase} = \frac{k_{phase} \times ZMV_c}{\Phi_0 S_{beam}} \times \sum w_{el} \frac{\mu_{el}}{\rho_{el}}$$

**Постоянная
инструмента**

- 1. Расчет абсолютных содержаний**
- 2. Определение содержания аморфной фазы**
- 3. Возможно определение содержания фаз без знания полного фазового состава (и/или структурных моделей)**
- 4. Меньше стандартные отклонения для w_i**
- 5. Необходима постоянная геометрия образца, постоянные параметры работы прибора**

3. Примеры применения метода внешнего стандарта

- прямой расчет абсолютных содержаний (шлак, ОАО «Северсталь»)



Расчет
содержания
аморфной
фазы

$$w_{ам} = 100\% - \sum w_{кр}$$

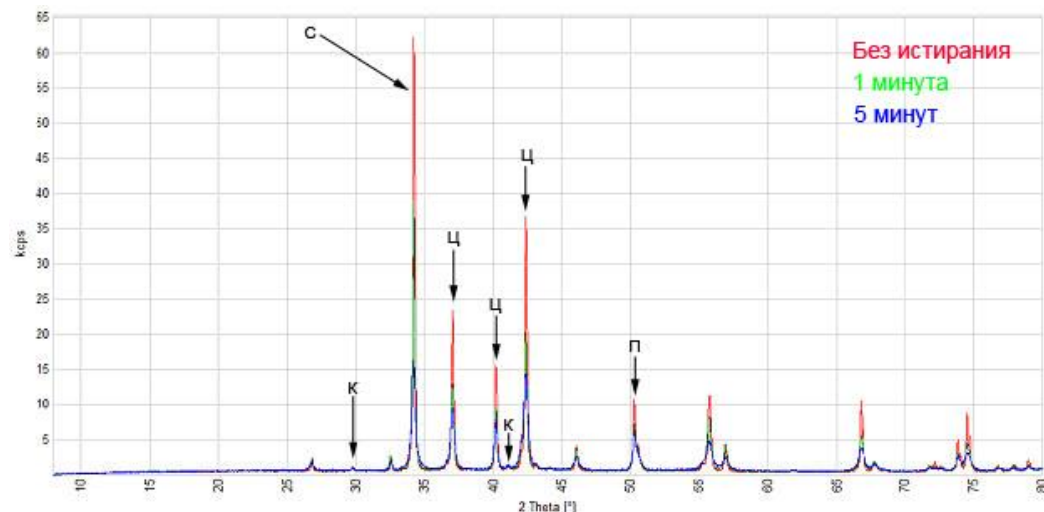
Метод	Акерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$		Диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$		α -кварц SiO_2		Аморфная фаза	
	$w, \%$	$\sigma, \%$	$w, \%$	$\sigma, \%$	$w, \%$	$\sigma, \%$	$w, \%$	$\sigma, \%$
Ритвельда	84.23	1.85	14.57	0.46	1.20	0.09	-	-
$K\mu$	64.23	1.43	11.11	0.35	0.91	0.07	23.75	1.85

Без учета аморфной фазы анализ неинформативен!

3. Примеры применения метода внешнего стандарта

Искусственная смесь:

Соединение	μ , мм ⁻¹	w, %
CaCO ₃ (C)	30.52	46
Al ₂ O ₃ (K)	19.61	17
ZnO (Ц)	42.38	25
MgO (П)	16.26	12



Бесстандартный

Фаза	As is	1 минута	5 минут
CaCO ₃	42.1	51.5	45.8
Al ₂ O ₃	5.1	2.5	2.8
ZnO	35.7	32.5	36.9
MgO	17.1	13.5	14.5

Внешний стандарт

Фаза	As is	1 минута	5 минут
CaCO ₃	37.7	41.5	31.9
Al ₂ O ₃	4.6	2.0	1.9
ZnO	32.0	26.2	25.7
MgO	15.3	10.8	10.1
Аморфная фаза	10.6	19.4	30.3

Анализ аморфной фазы необходим! В т.ч. из-за аморфизации CaCO₃.

Summary

- 1. Интенсивность рефлексов данной фазы на дифрактограмме зависит от ее объемной доли в смеси.**
- 2. Зависимость нелинейна – изменяется средний коэффициент поглощения.**
- 3. Определение содержания фаз возможно «стандартными» и нестандартным методом (полнопрофильное уточнение).**
- 4. Метод внутреннего стандарта, метод добавок, метод прямой калибровки позволяют рассчитать абсолютное содержание кристаллических фаз.**
- 5. Метод *RIR* и нестандартный метод – нормируют содержание кристаллических фаз на 100%. Метод внешнего стандарта – хорошая модификация для анализа содержаний аморфной фазы.**