



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

**Количественный рентгенофазовый анализ.**

---

**Москва 2025.**

# 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

---

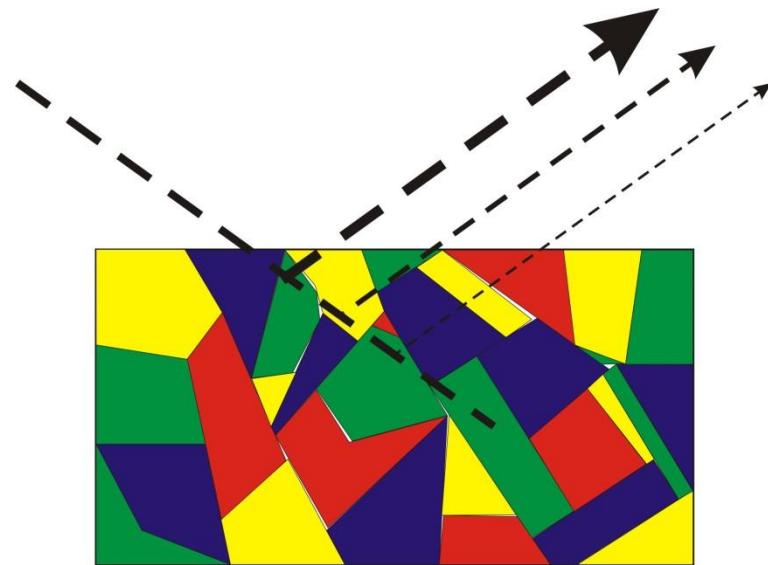
**При распространении пучка РИ в многофазном образце:**

$\{l_i\}$  – 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

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

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:

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

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:

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

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

## 1.1 Дифракция на многофазном образце

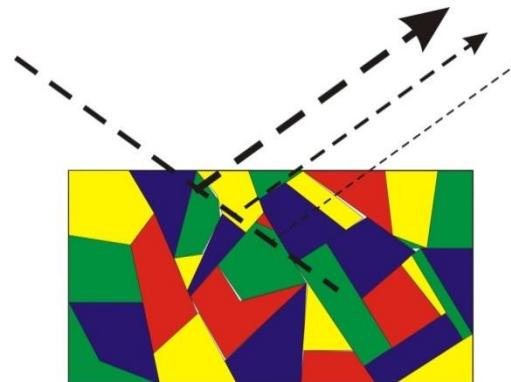
### Как рассчитать интенсивность вторичного пучка?

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!

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

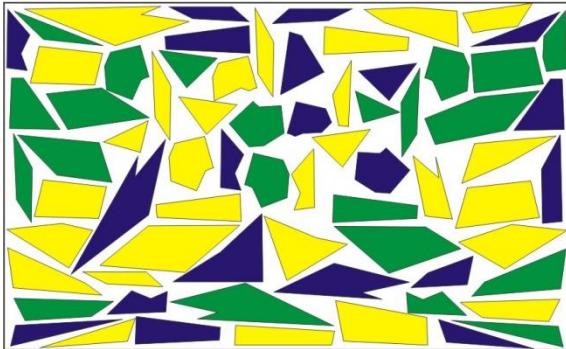
## 1.1 Дифракция на многофазном образце

Решение? Введем средний коэффициент поглощения смеси как:

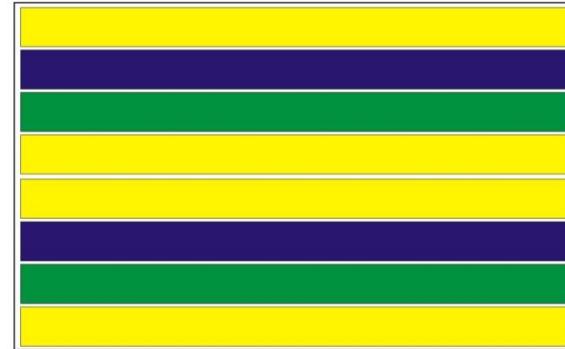
$$\sum_i \mu_i l_i = \mu l \left( l = \sum_i l_i \right) \forall l$$

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:

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

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.

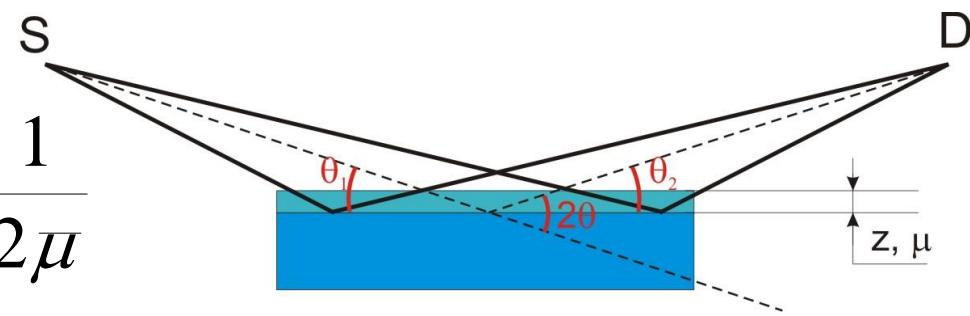
## 1.1 Дифракция на многофазном образце

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

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

Тогда для насыщенного слоя:

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

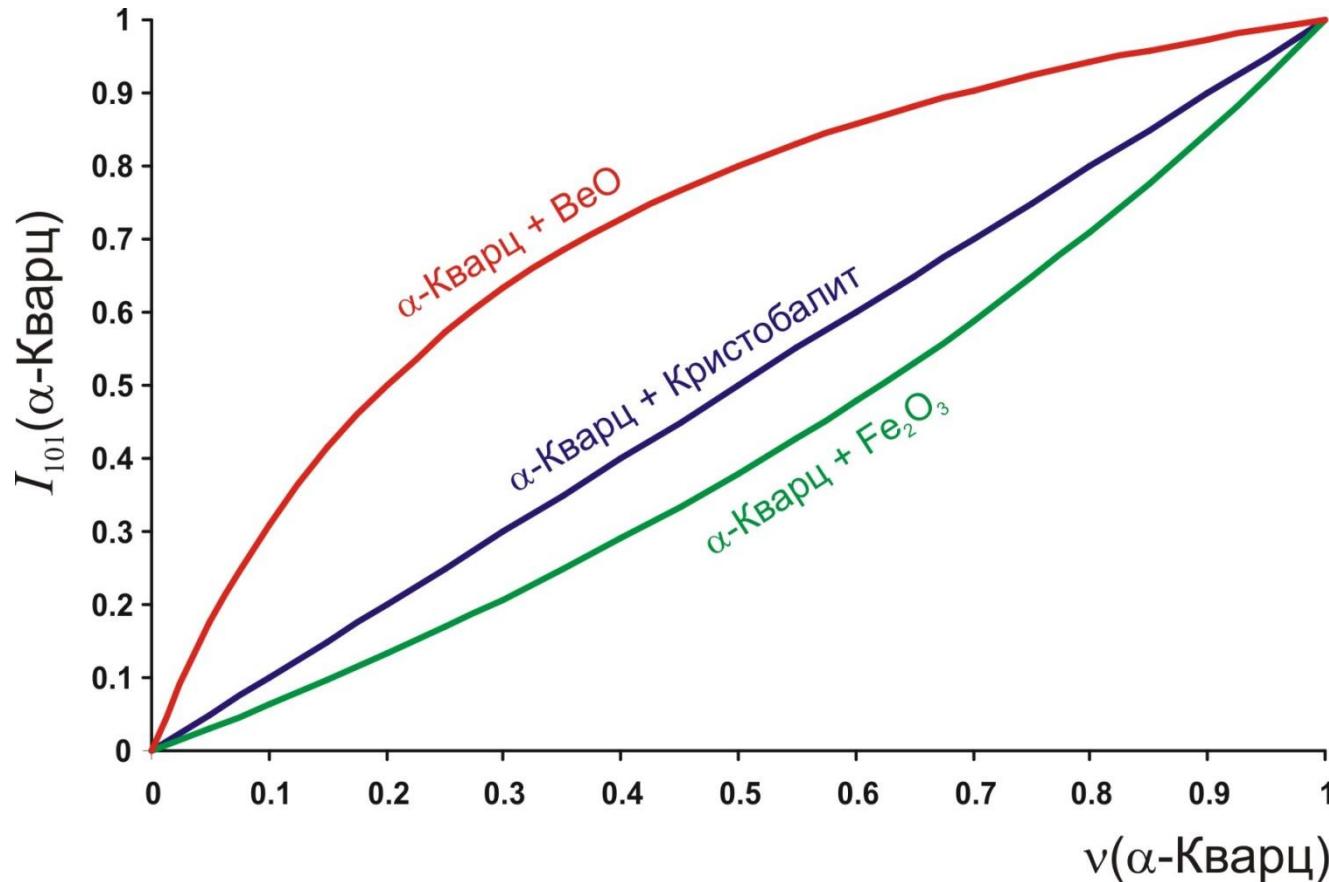


Обратите внимание – речь идет не об объеме фазы, а об объеме «правильно» ориентированных кристаллитов фазы. При отсутствии текстуры:

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

## 1.1 Дифракция на многофазном образце

**Зависимость интенсивности рефлекса от содержания фазы:**



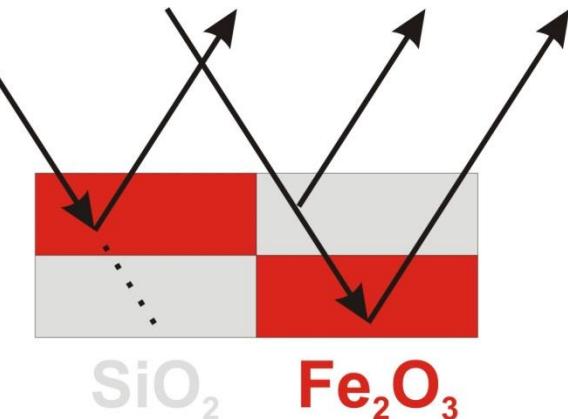
Очевидно, что интенсивность рефлекса данной фазы будет зависеть от состава смеси в целом

## 1.2 Микроабсорбция

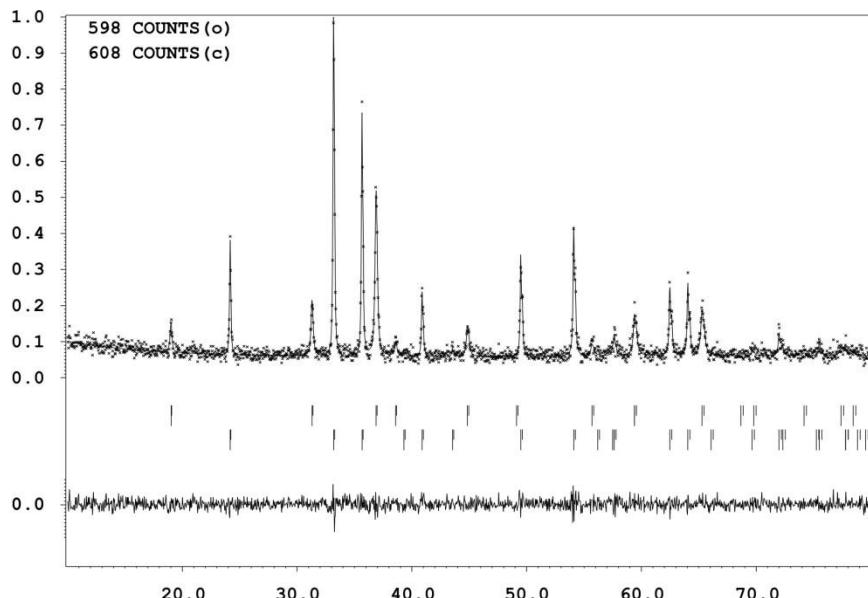
При невыполнении условия:

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

(для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $\text{CuK}\alpha$  – 0.5 мкм)



**Микроабсорбция – нарушение случайного характера распространения РИ в образце**



**Результаты количественного РФА**

$$\begin{aligned}\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 0.640(8) \\ \omega(\text{Co}_3\text{O}_4) &= 0.360(9)\end{aligned}$$

**Реальный состав смеси:**

$$\begin{aligned}\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 0.5 \\ \omega(\text{Co}_3\text{O}_4) &= 0.5\end{aligned}$$

## 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:

$$V_i^{hkl} = a LT_{hkl}^i V_i$$

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

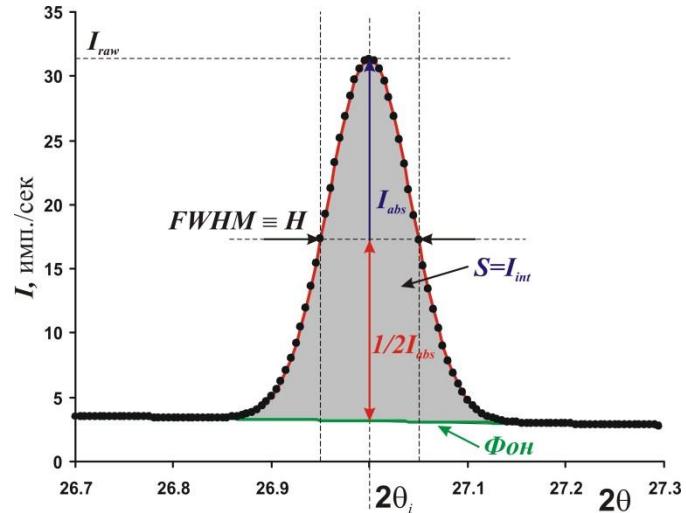
Используем зависимость интенсивности некоторого рефлекса (например, 100%) от содержания фазы:

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

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  $I_S^0 \propto \frac{1}{A_1}$

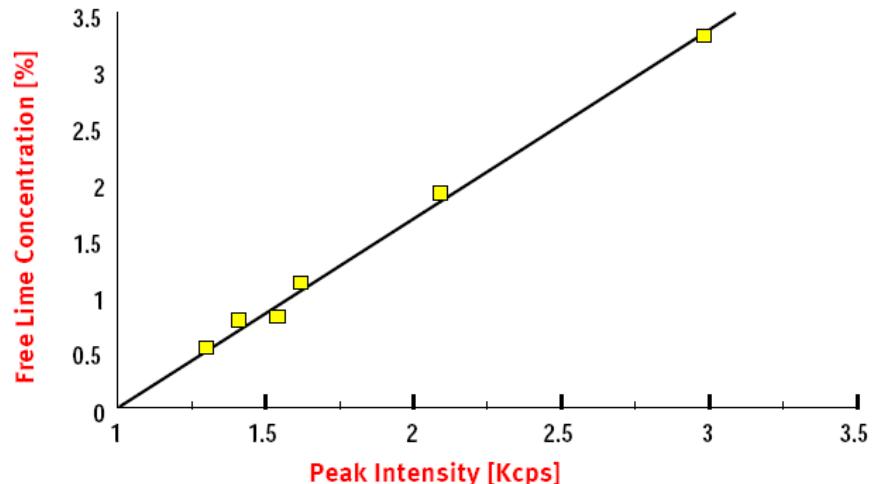


- 1) Постоянство пробоподготовки
- 2) Малые диапазоны концентраций
- 3) Стабильная работа прибора

## 2.1 Метод прямой калибровки. Анализ CaO.

1. Аттестация образцов титриметрическим методом.
2. Сканирование участка 122-135° 2θ (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 <sub>(своб.)</sub>	
	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:

$$I_S = I_S^0 \times \nu_k \times \frac{\mu_k}{\bar{\mu}} \quad \nu_k = \frac{w_k \cancel{\rho_k}}{\sum_j w_j \cancel{\rho_j}} \quad \rightarrow \quad \frac{I_S^k}{I_S^i} = \frac{I_S^{k0}}{I_S^{i0}} \times \frac{\nu_k \mu_k}{\nu_i \mu_i} \propto \frac{w_k \cancel{\mu_k}}{w_i \cancel{\mu_i}} \propto \frac{w_k}{w_i}$$

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

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

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:

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

Тогда:

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

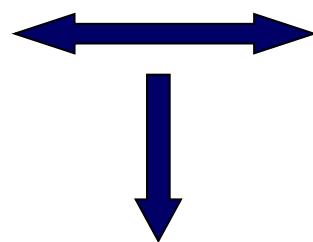
$$\frac{I_S^k}{I_S^i} \left( \frac{m_k^{add}}{m^{sample}} \right) = \frac{1}{A_1} w_k^0 + \frac{1}{A_1} \frac{m_k^{add}}{m^{sample}}$$

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

## 2.3 Метод корундовых чисел

**Метод корундовых чисел – метод внешнего стандарта**

$$\frac{w_k}{w_{Al_2O_3}} = \frac{1}{K_k^{Al_2O_3}} \frac{I_S^k}{I_S^{Al_2O_3}}$$



$$\frac{w_i}{w_{Al_2O_3}} = \frac{1}{K_i^{Al_2O_3}} \frac{I_S^i}{I_S^{Al_2O_3}}$$

$$\frac{w_k}{w_i} = \frac{K_i^{Al_2O_3}}{K_k^{Al_2O_3}} \frac{I_S^k}{I_S^i}, K_i^{Al_2O_3} \equiv RIR_k$$

**Корундовое число  
(Reference Intensity Ratio, RIR):**

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

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

**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

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

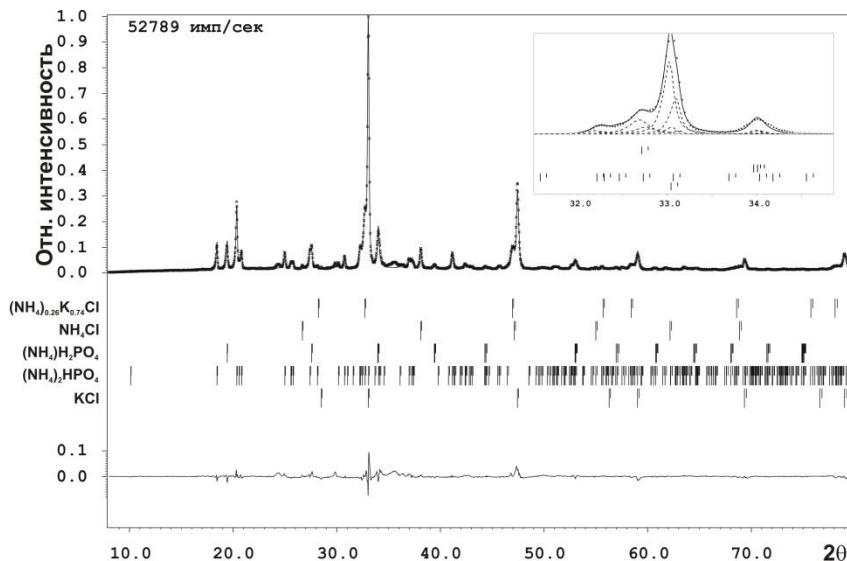
**Расчет массовых долей фаз из данных о  $k$ :**

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

$Z$  – число формульных единиц

$M$  – молекулярная масса формульной единицы

$V$  – объем элементарной ячейки



Работа с твердыми растворами

Фаза	$w$ , % масс.
$\mathbf{KCl}$	$28.0(4)$
$(\mathbf{NH}_4)_2\mathbf{HPO}_4$	$43.0(2)$
$\mathbf{NH}_4\mathbf{H}_2\mathbf{PO}_4$	$13.5(6)$
$\mathbf{NH}_4\mathbf{Cl}$	$3.8(2)$
$\beta - (\mathbf{NH}_4)_x\mathbf{K}_{1-x}\mathbf{Cl}$	$11.7(4)$ $x = 0.26$

### 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

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

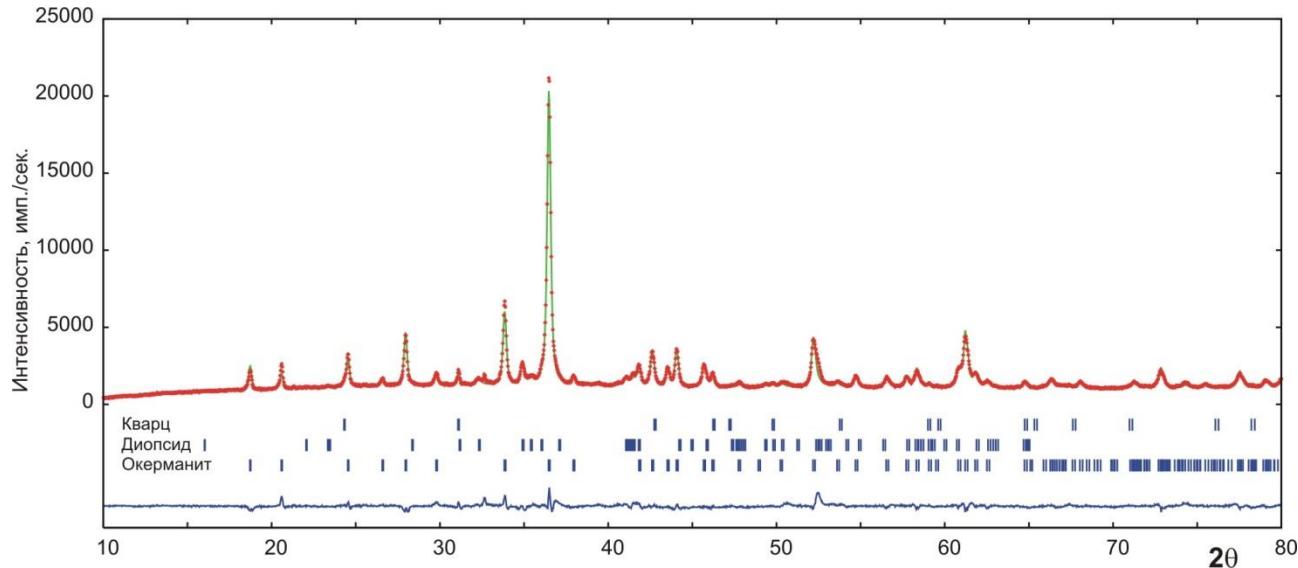
Данные XRF

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»)



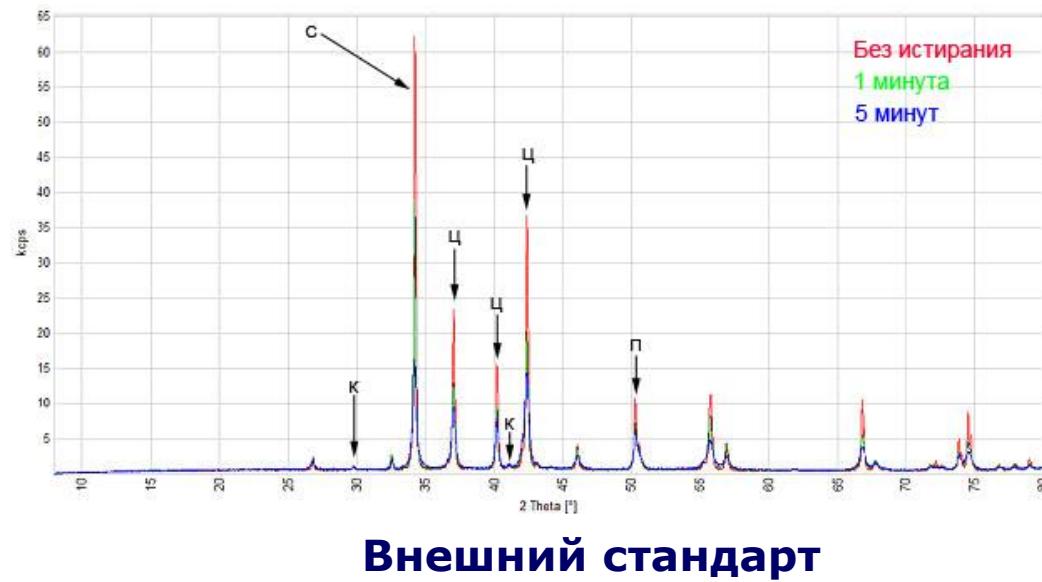
Метод	Акermanит $Ca_2MgSi_2O_7$		Диопсид $CaMg(SiO_3)_2$		$\alpha$ -кварц $SiO_2$		Аморфная фаза	
	$w, \%$	$\sigma, \%$	$w, \%$	$\sigma, \%$	$w, \%$	$\sigma, \%$	$w, \%$	$\sigma, \%$
Ритвельда	84.23	1.85	14.57	0.46	1.20	0.09	-	-
$K\mu$	64.23	1.43	11.11	0.35	0.91	0.07	23.75	1.85

Без учета аморфной фазы анализ неинформативен!

### 3. Примеры применения метода внешнего стандарта

Искусственная смесь:

Соединение	$\mu, \text{ мм}^{-1}$	$W, \%$
$\text{CaCO}_3$ (C)	30.52	46
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (К)	19.61	17
$\text{ZnO}$ (Ц)	42.38	25
$\text{MgO}$ (П)	16.26	12



Бесстандартный

Фаза	As is	1 минута	5 минут
$\text{CaCO}_3$	<b>42.1</b>	<b>51.5</b>	<b>45.8</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>5.1</b>	<b>2.5</b>	<b>2.8</b>
$\text{ZnO}$	<b>35.7</b>	<b>32.5</b>	<b>36.9</b>
$\text{MgO}$	<b>17.1</b>	<b>13.5</b>	<b>14.5</b>

Внешний стандарт

Фаза	As is	1 минута	5 минут
$\text{CaCO}_3$	<b>37.7</b>	<b>41.5</b>	<b>31.9</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>4.6</b>	<b>2.0</b>	<b>1.9</b>
$\text{ZnO}$	<b>32.0</b>	<b>26.2</b>	<b>25.7</b>
$\text{MgO}$	<b>15.3</b>	<b>10.8</b>	<b>10.1</b>
Аморфная фаза	<b>10.6</b>	<b>19.4</b>	<b>30.3</b>

Анализ аморфной фазы необходим! В т.ч. из-за аморфизации  $\text{CaCO}_3$ .

## 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 бесстандартным методом (полнопрофильное уточнение).
4. Метод внутреннего стандарта, метод добавок, метод прямой калибровки позволяют рассчитать абсолютное содержание кристаллических фаз.
5. Метод *RIR* и бесстандартный метод – нормируют содержание кристаллических фаз на 100%. Метод внешнего стандарта – хорошая модификация для анализа содержаний аморфной фазы.