



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Количественный рентгенофазовый анализ

Москва 2011. Курс для 415 группы.

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

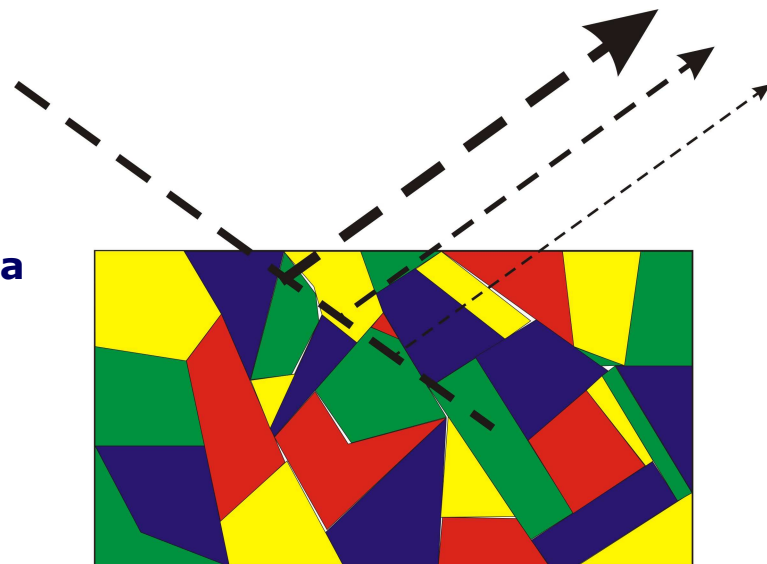
2.4 Метод корундовых чисел

3. Полнопрофильное уточнение – «бесстандартный» количественный РФА

1. Распространение РИ в многофазном образце

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial I_P}{\partial t_P} &= \mu I_P \\ \frac{\partial I_S}{\partial t_S} &= \mu I_S + \sigma I_P \end{aligned} \right\}$$

уравнения
Гамильтона-Дарвина



При распространении пучка РИ в многофазном образце:

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

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

Тогда для первичного пучка:

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

1.1 Дифракция на многофазном образце

Рассмотрим рассеяние первичного пучка в направлении $\mathbf{t}_s$:

$\{\sigma_i\}$ – сечение рассеяния i -го кристаллита

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_{hkl}^i = LP |F_{hkl}^i|^2, & |\mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p| = |\mathbf{q}_{hkl}^i| \\ 0, & |\mathbf{t}_s - \mathbf{t}_p| \neq |\mathbf{q}_{hkl}^i| \end{cases}$$

Тогда для вторичного пучка:

$$dI_S = \sigma(l)I(l) - \mu_i I_S = \sigma(l)I_P^0 e^{-\sum_i \mu_i l_i} - \mu_i I_S, l = \sum_i l_i$$

Введем средний коэффициент поглощения смеси как:

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

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

1.1 Дифракция на многофазном образце

Тогда интенсивность рефлекса hkl фазы j (интегрируем для I_S):

$$I_S = \sigma_{hkl}^j \times \frac{\sum l_j}{\sum l_i} \times \frac{\sin \theta}{2\bar{\mu}} \times I_P^0$$

Для изотропных частиц можно считать:

$$\frac{\sum l_j}{\sum l_i} = \frac{V_j}{\sum V_i} = v_k \quad \text{тогда, кстати, и} \quad \bar{\mu} = \sum v_i \mu_i$$

Тогда, сравнивая интенсивность для чистой фазы и фазы в смеси:

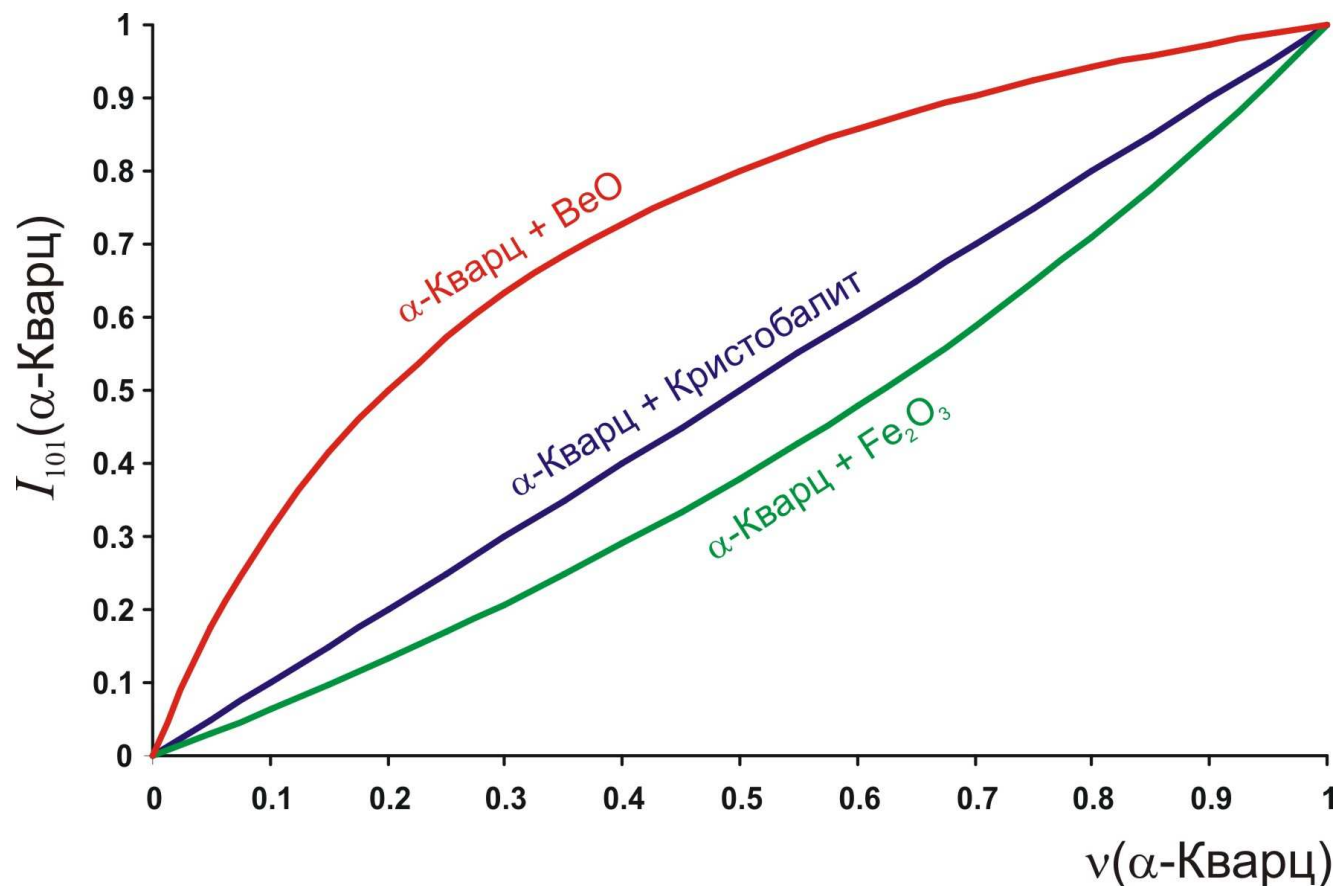
$$I_S^0 = \sigma_{hkl}^j \times \frac{\sin \theta}{2\mu_j} \times I_P^0 \quad \longleftrightarrow \quad I_S = \sigma_{hkl}^j \times \frac{\sum l_j}{\sum l_i} \times \frac{\sin \theta}{2\bar{\mu}} \times I_P^0$$



$$I_S = I_S^0 \times v_k \times \frac{\mu_k}{\bar{\mu}}$$

1.1 Дифракция на многофазном образце

Зависимость интенсивности рефлекса от содержания фазы:



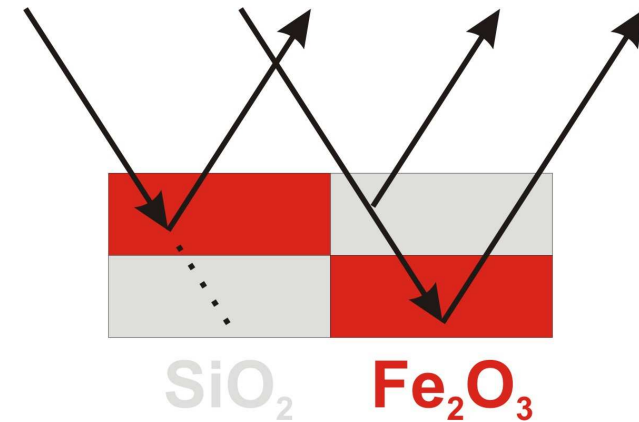
Очевидно, что интенсивность рефлекса данной фазы будет зависеть от состава смеси в целом

1.2 Микроабсорбция

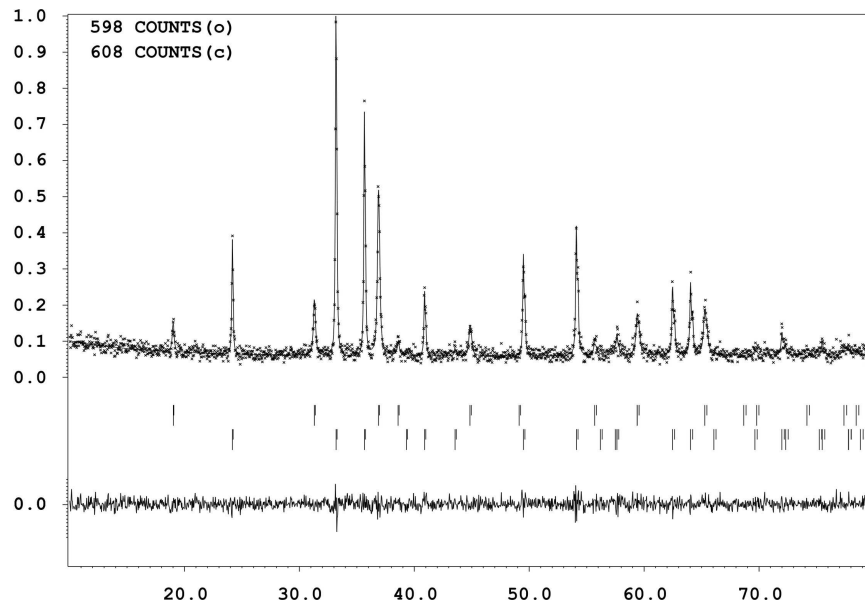
При невыполнении условия:

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

(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:

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

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

2.1 Метод прямой калибровки

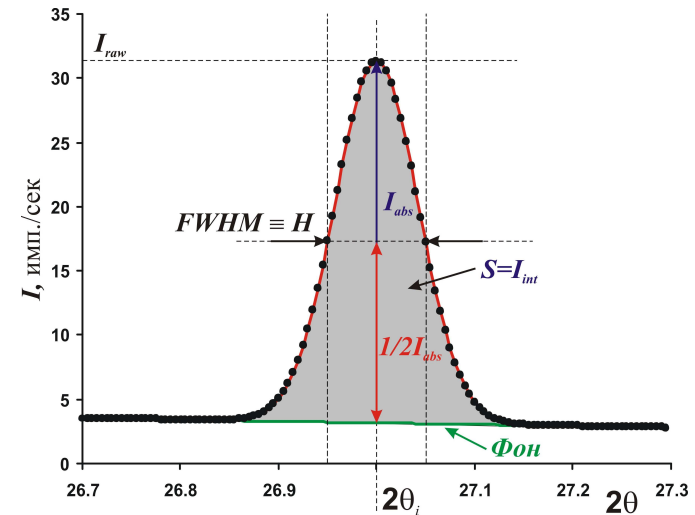
Используем зависимость интенсивности некоторого рефлекса (например, 100%) от содержания фазы:

$$I_S = I_S^0 \times v_k \times \frac{\mu_k}{\bar{\mu}} \longrightarrow v_k = I_S \times \frac{1}{I_S^0} \times \frac{\bar{\mu}}{\mu_k} \approx A_1 I_S$$

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.



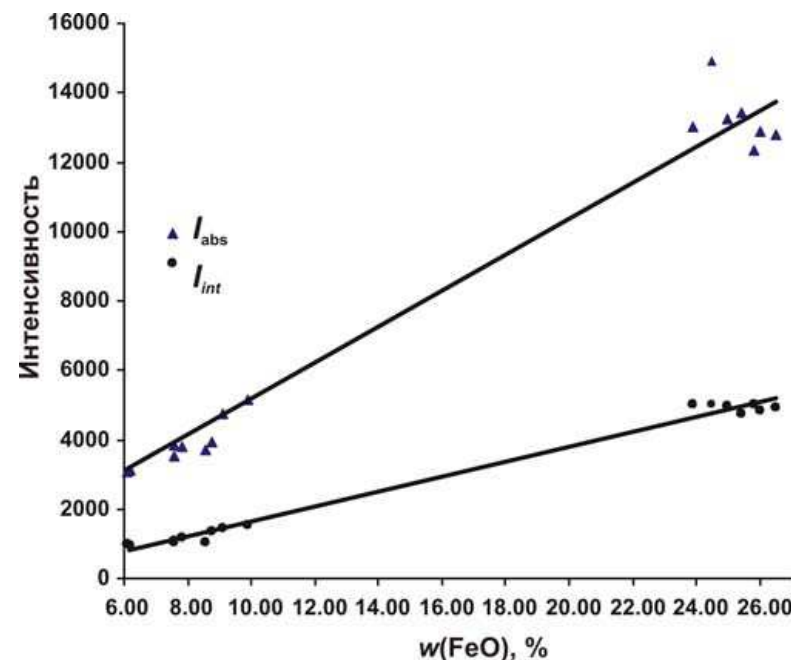
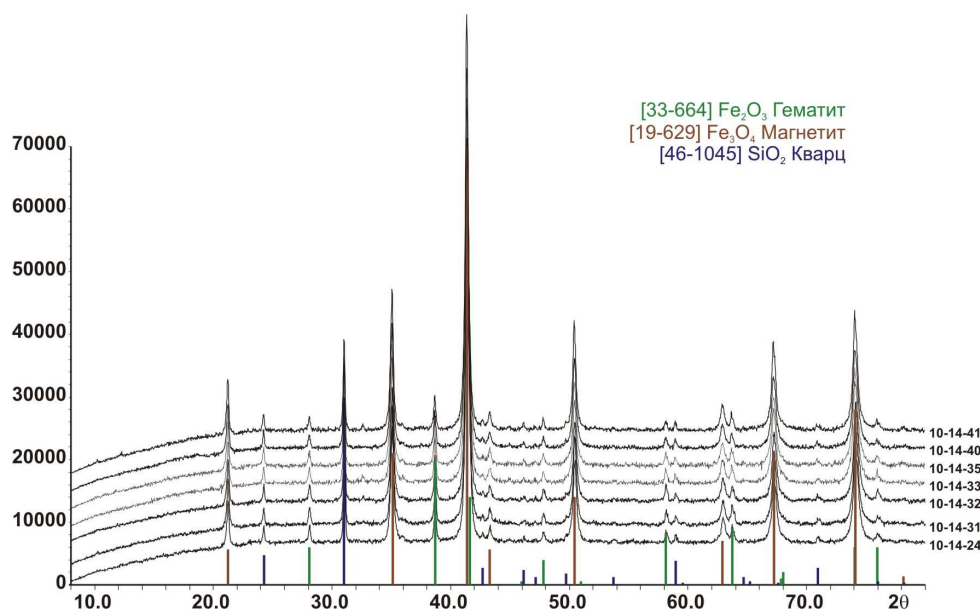
- 1) Изменение насыпной плотности образца = изменение $\bar{\mu}$
- 2) Изменение интенсивности первичного пучка = изменение $I_S^0 \propto \frac{1}{A_1}$



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

2.1 Метод прямой калибровки

Калибровка для определения содержания Fe^{2+} в железорудных концентратах



$$w(\text{FeO}) = 0.3103 \times w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = A_0 + A_1 I_{220}^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

Требует воспроизводимой пробоподготовки!

2.1 Метод внутреннего стандарта

Как быть в случае реального исследования? 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:

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

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

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

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

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

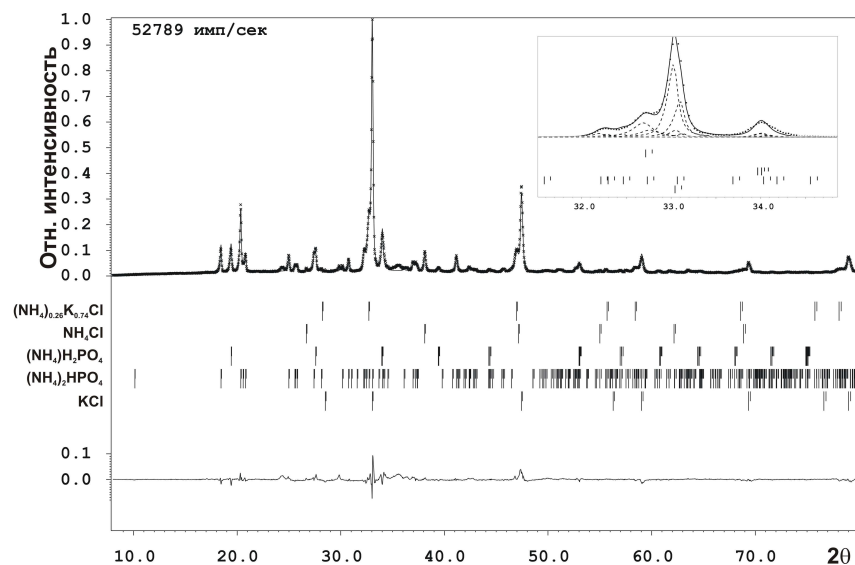
Расчет массовых долей фаз из данных о k :

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

Z – число формульных единиц

M – молекулярная масса формульной единицы

V – объем элементарной ячейки



Работа с твердыми растворами

Фаза	w, % масс.
KCl	28.0(4)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	43.0(2)
NH ₄ H ₂ PO ₄	13.5(6)
NH ₄ Cl	3.8(2)
β - (NH ₄) _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

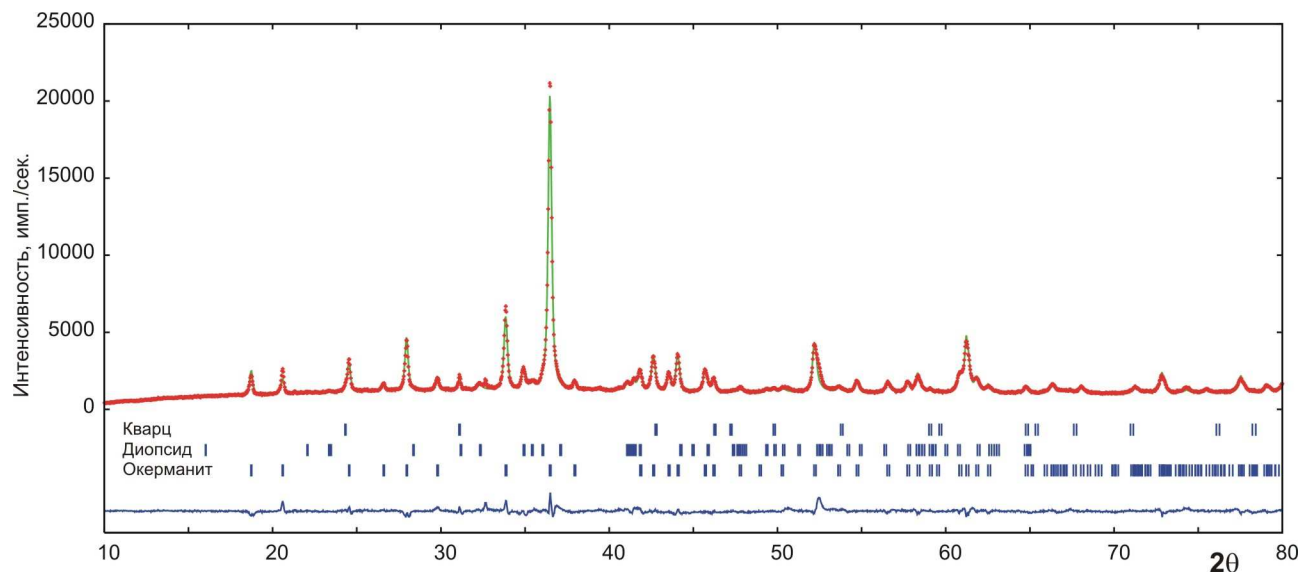
$$w_{phase} = \frac{k_{phase} \times ZMV_c}{\Phi_0 S_{beam}} \times \sum w_{el} \frac{\mu_{el}}{\rho_{el}}$$

**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. Бесстандартный(?) количественный РФА с внешним стандартом

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



Расчет
содержания
аморфной
фазы

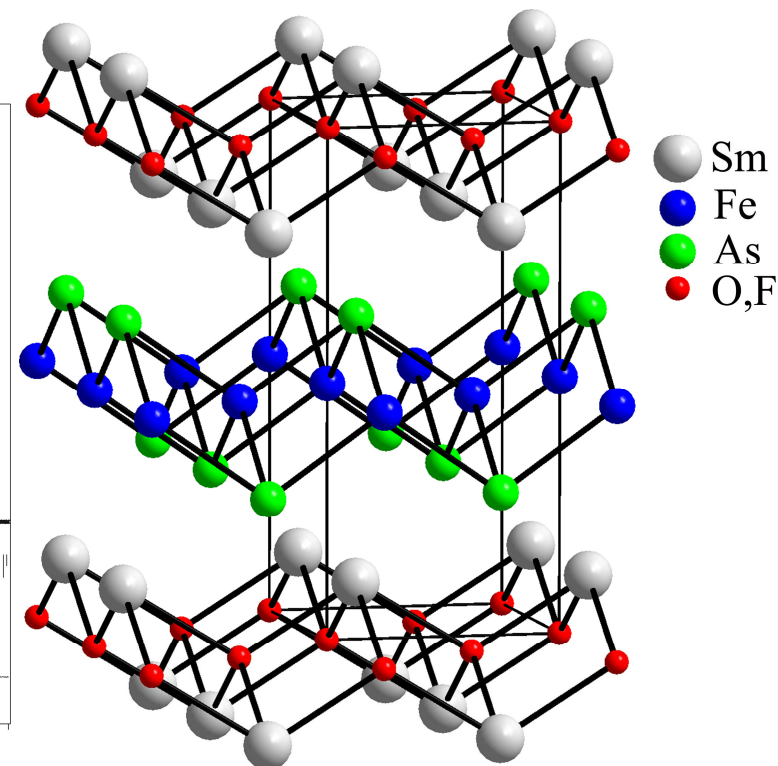
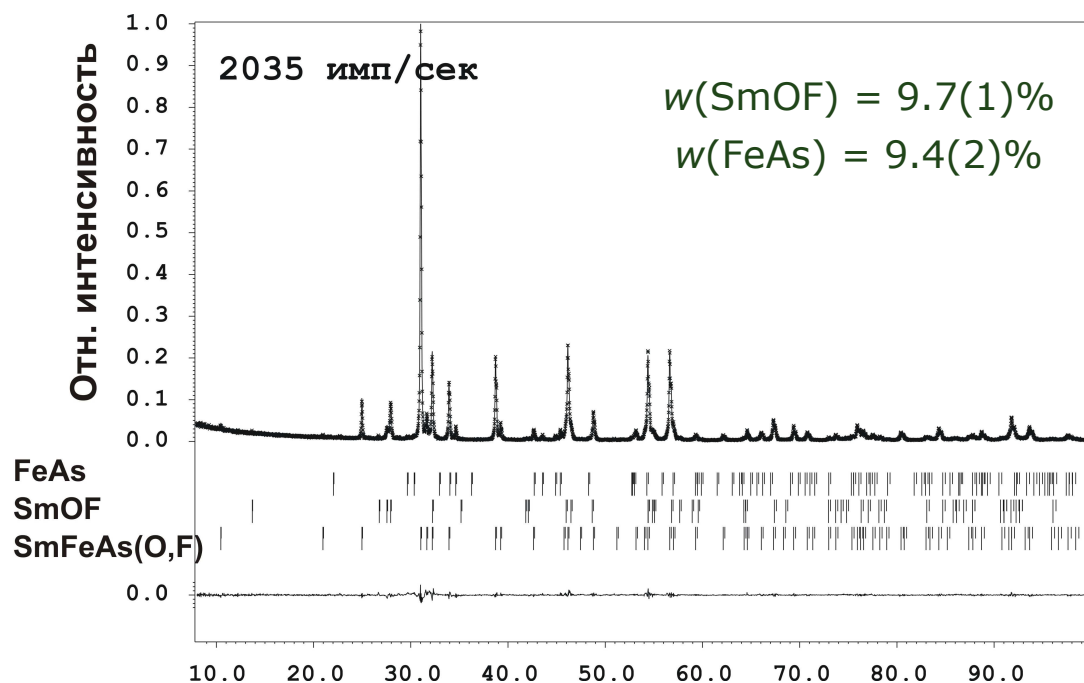
$$w_{ам} = 100\% - \sum w_{кр}$$

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, %	σ , %	w, %	σ , %	w, %	σ , %	w, %	σ , %
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. Бесстандартный количественный РФА

Высокотемпературный сверхпроводник
 $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$



$$R_I = 1.5\%!$$

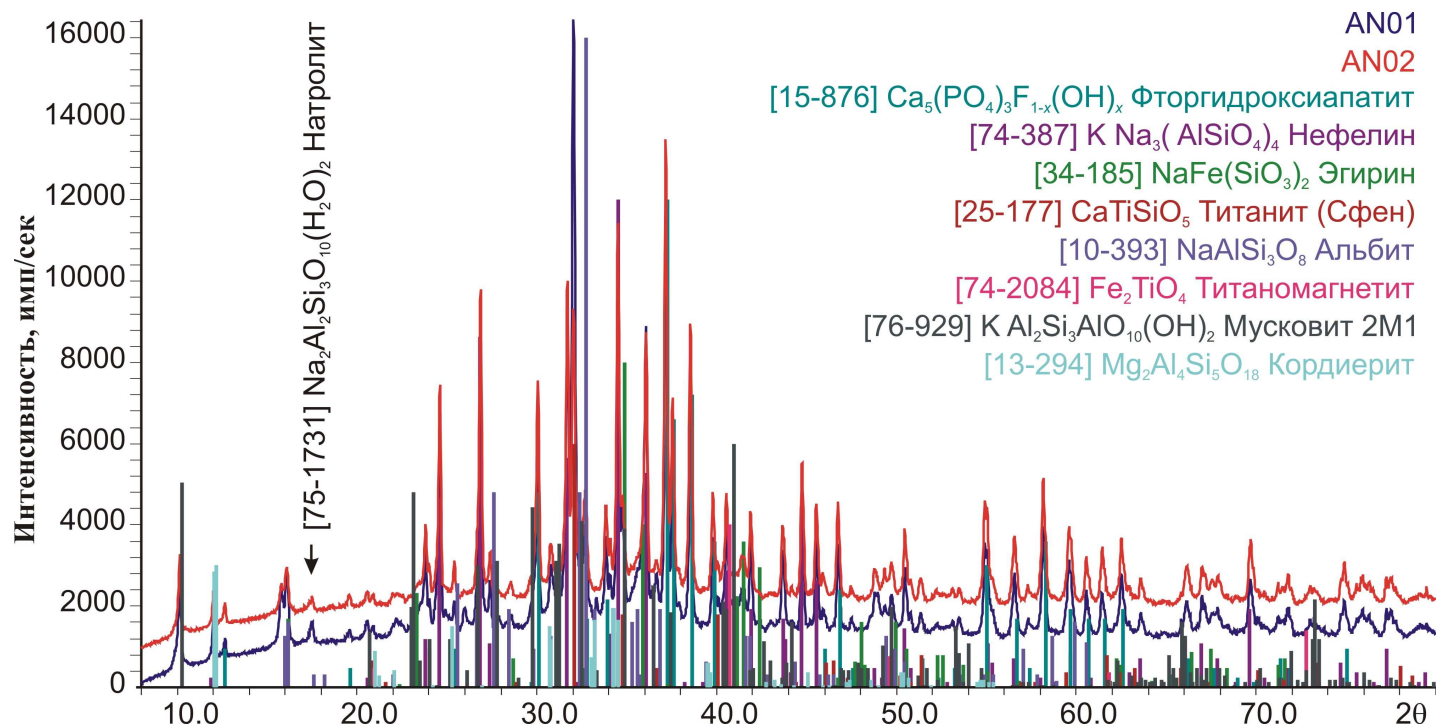
Сопоставление результатов разных методов анализа

Элемент	XRF	XRD
Sm	52.69	52.02
Fe	20.86	20.49
As	26.45	27.49

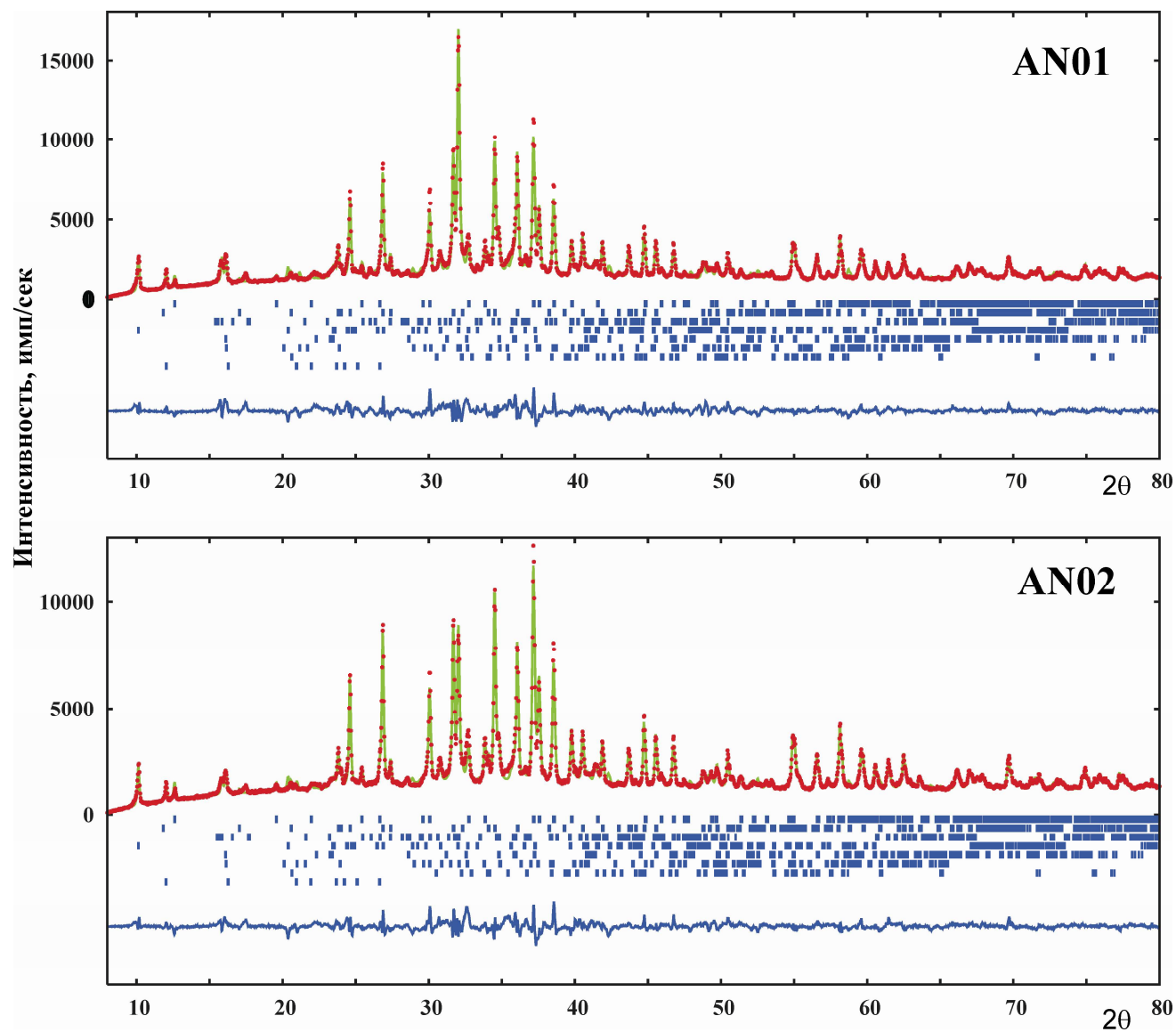
$P4/nmm$
 $a=3.93401(4)\text{\AA}$
 $c=8.4852(2)\text{\AA}$

3. Бесстандартный количественный РФА

Образцы апатит-нефелиновой руды (Кольский полуостров)



3. Бесстандартный количественный РФА



3. Бесстандартный количественный РФА

Образцы апатит-нефелиновой руды (Кольский полуостров)

AN01								
R_p, R_{wp}	0.066, 0.089							
Данные о фазах								
Фаза	Апатит	Нефелин	Эгирин	Титанит	Титаномагнетит	Альбит	Кордиерит	Мусковит
Состав	$Ca_5(PO_4)_3F_{0.4}(OH)_{0.6}$	$KNa_3(AlSiO_4)_4$	$NaFe(SiO_3)_2$	$CaTiSiO_5$	Fe_2TiO_4	$NaAlSi_3O_8$	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
R_l	0.038	0.050	0.071	0.078	0.036	0.073	0.090	0.063
w, %	29.7(3)	41.7(9)	7.1(3)	2.7(2)	0.4(1)	9.1(6)	0.97(8)	8.3(4)
w_{exp} , %	27.05	43.07	14.87	2.96	1.62	8.84	—	1.1
AN02								
R_p, R_{wp}	0.056, 0.071							
Данные о фазах								
Фаза	Апатит	Нефелин	Эгирин	Титанит	Титаномагнетит	Альбит	Кордиерит	Мусковит
Состав	$Ca_5(PO_4)_3F_{0.4}(OH)_{0.6}$	$KNa_3(AlSiO_4)_4$	$NaFe(SiO_3)_2$	$CaTiSiO_5$	Fe_2TiO_4	$NaAlSi_3O_8$	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
R_l	0.024	0.042	0.056	0.083	0.043	0.083	0.068	0.062
w, %	37.4(3)	43.0(8)	6.0(2)	2.3(2)	0.44(8)	3.8(5)	0.75(7)	6.3(4)
w_{exp} , %	32.85	42.49	13.56	3.18	1.88	5.02	—	1.11

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%.**