



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

---

## Количественный рентгенофазовый анализ

---

**Москва 2011. Курс для 501 группы Химфака**

# 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

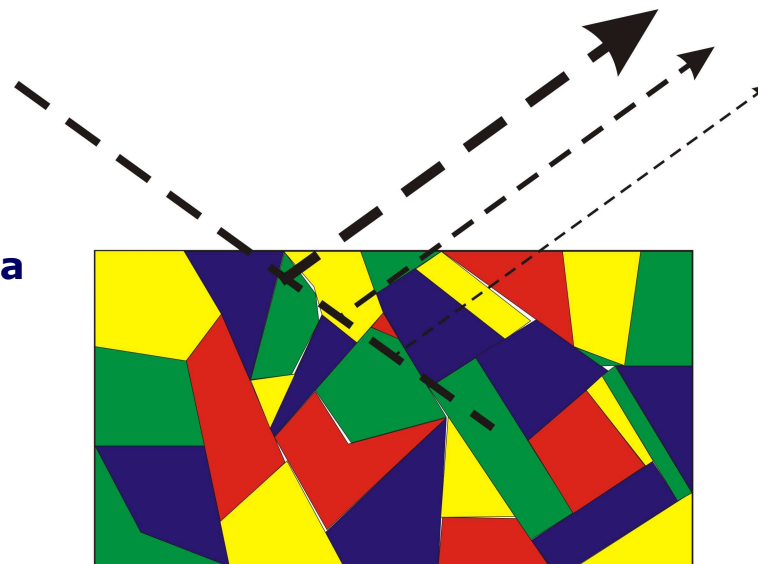
## **3. Полнопрофильное уточнение – «бесстандартный» количественный РФА**

## 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:**

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

## 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:

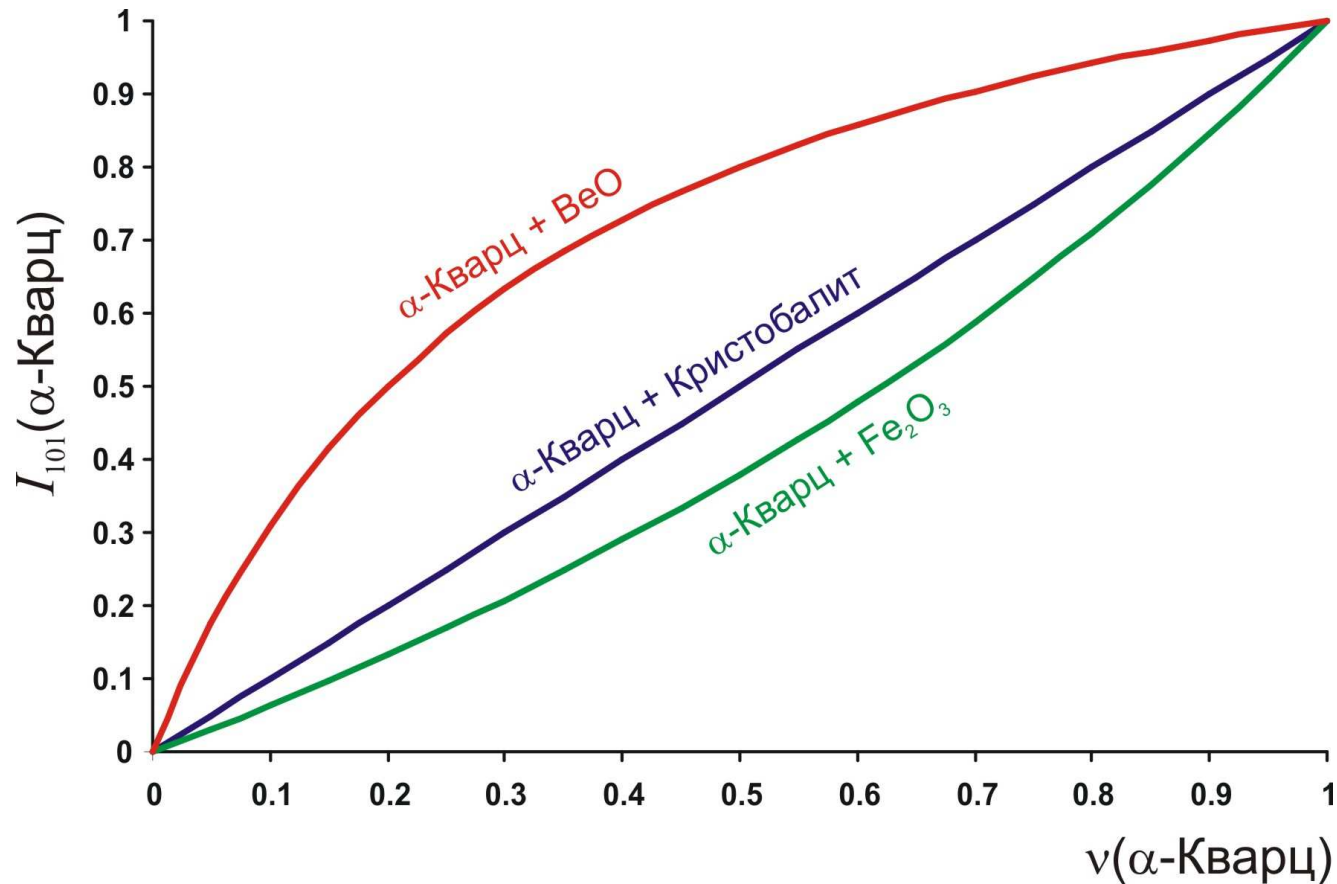
$$\frac{\sum l_j}{\sum l_i} = \frac{V_j}{\sum V_i} = v_k \quad \text{тогда, кстати, и} \quad \bar{\mu} = \sum v_i \mu_i$$

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

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

## 1.1 Дифракция на многофазном образце

**Зависимость интенсивности рефлекса от содержания фазы:**



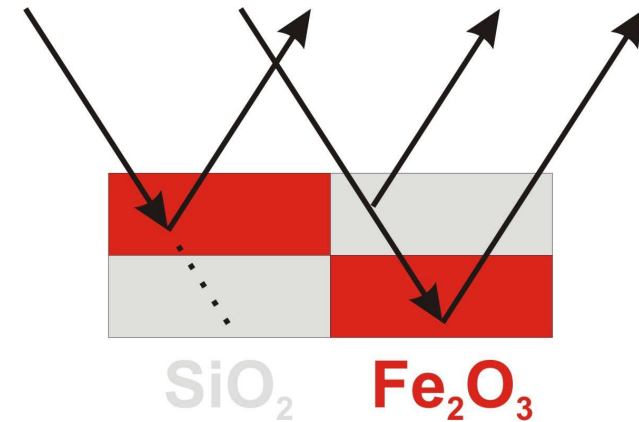
Очевидно, что интенсивность рефлекса данной фазы будет зависеть от состава смеси в целом

# 1.2 Микроабсорбция

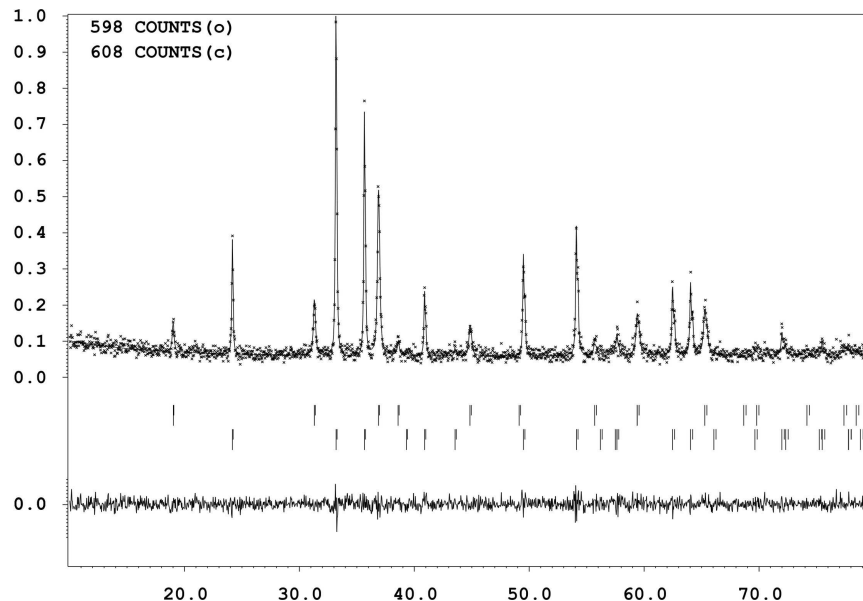
При невыполнении условия:

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

(для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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

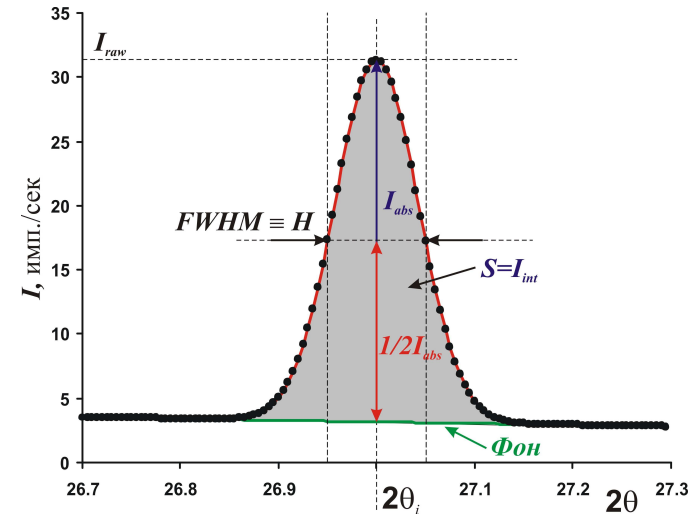
Используем зависимость интенсивности некоторого рефлекса (например, 100%) от содержания фазы:

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

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

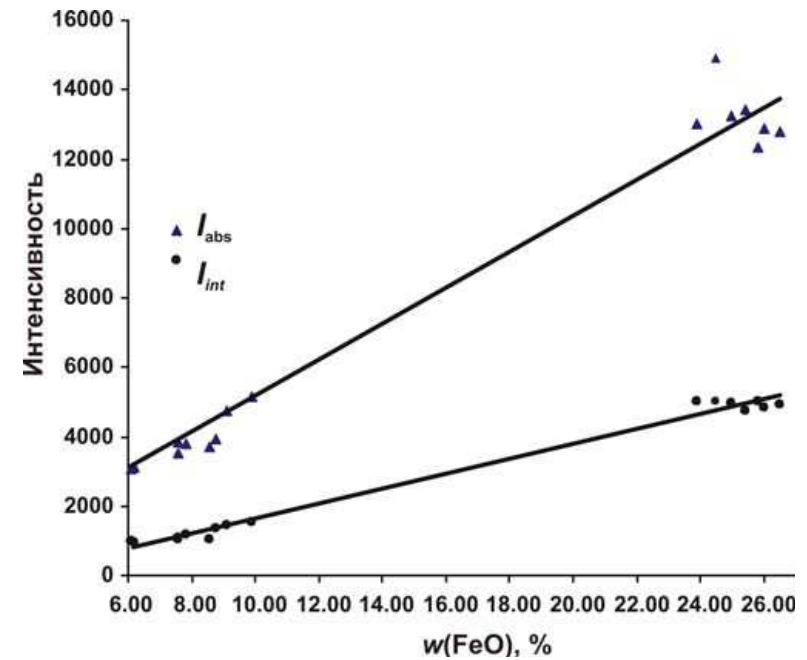
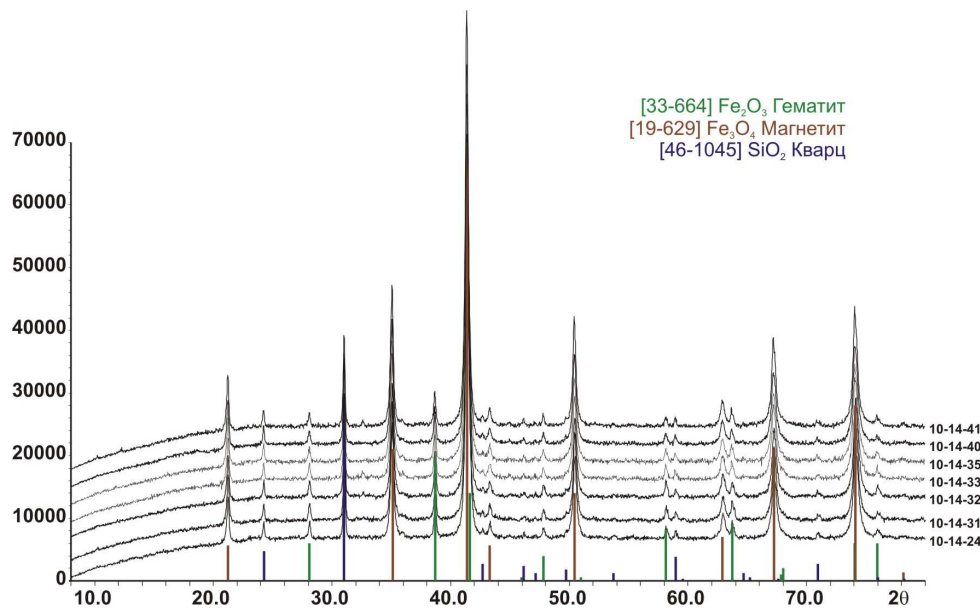


- 1) Постоянство пробоподготовки**
- 2) Малые диапазоны концентраций**
- 3) Стабильная работа прибора**



## 2.1 Метод прямой калибровки

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



$$w(FeO) = 0.3103 \times w(Fe_3O_4) = A_0 + A_1 I_{220}^{Fe_3O_4}$$

**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:

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

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**

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

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

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

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

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

**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

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

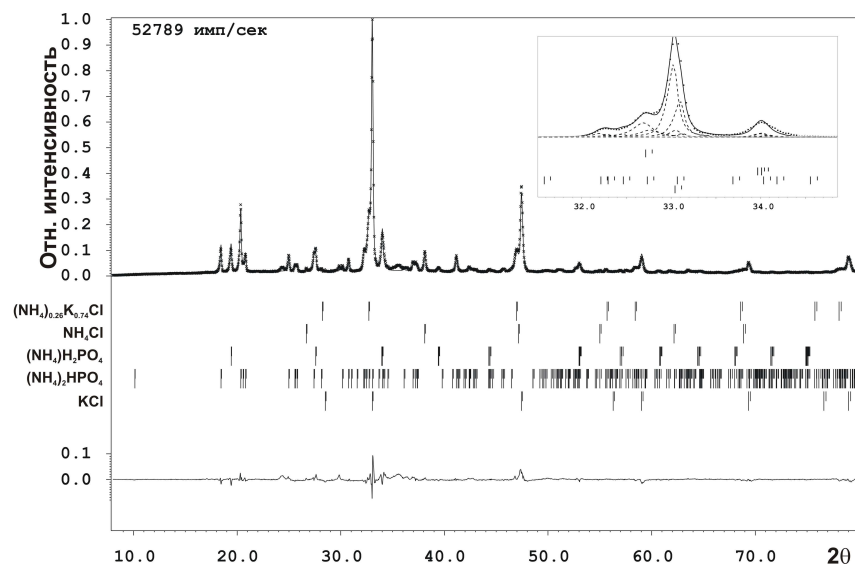
**Расчет массовых долей фаз из данных о  $k$ :**

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

$Z$  – число формульных единиц

$M$  – молекулярная масса формульной единицы

$V$  – объем элементарной ячейки



Работа с твердыми растворами

Фаза	w, % масс.
<b>KCl</b>	<b>28.0(4)</b>
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	<b>43.0(2)</b>
<b>NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>13.5(6)</b>
<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	<b>3.8(2)</b>
<b>β - (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>Cl</b>	<b>11.7(4)</b> <b>x = 0.26</b>

### 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**

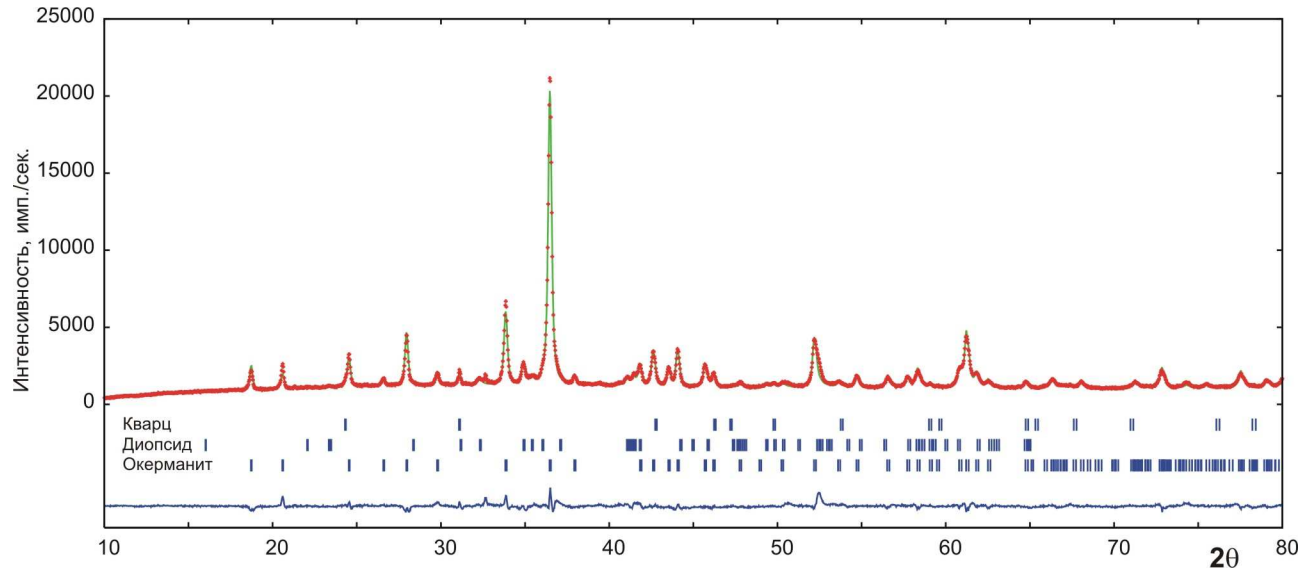
$$w_{phase} = \frac{k_{phase} \times ZMV_c}{\Phi_0 S_{beam}} \times \sum w_{el} \frac{\mu_{el}}{\rho_{el}}$$

**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

$$w_{ам} = 100\% - \sum w_{кр}$$

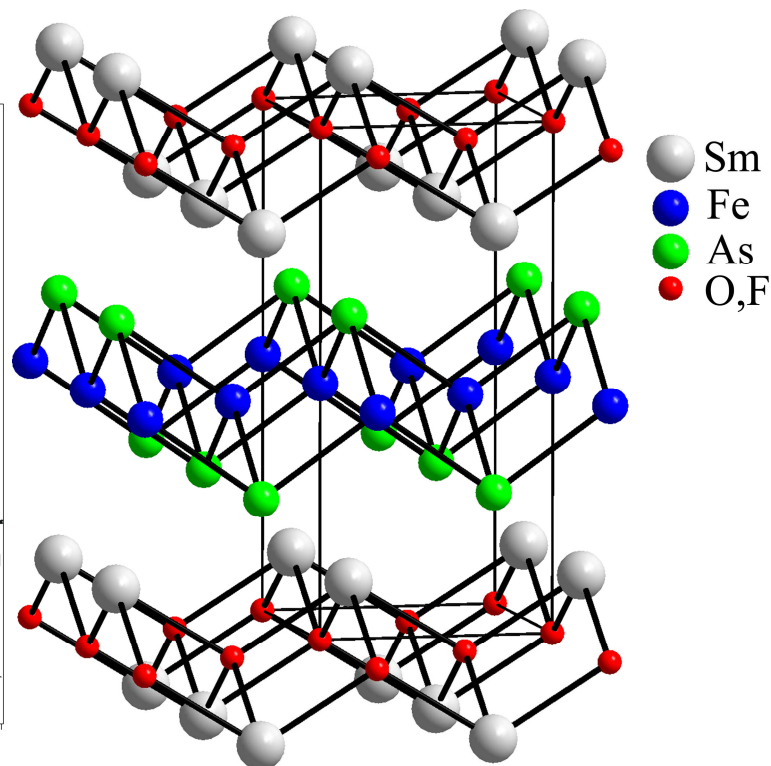
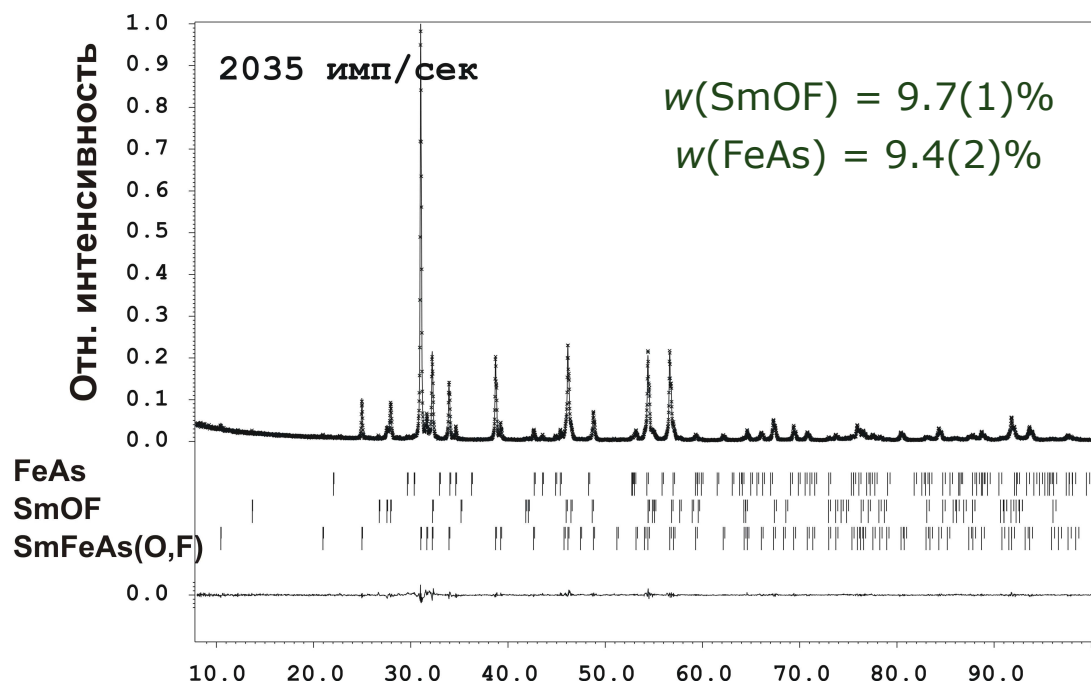
Метод	Акерманит $Ca_2MgSi_2O_7$		Диопсид $CaMg(SiO_3)_2$		α-кварц $SiO_2$		Аморфная фаза	
	w, %	σ, %	w, %	σ, %	w, %	σ, %	w, %	σ, %
Ритвельда	84.23	1.85	14.57	0.46	1.20	0.09	-	-
<i>Kμ</i>	64.23	1.43	11.11	0.35	0.91	0.07	23.75	1.85

Без учета аморфной фазы анализ неинформативен!



### 3. Бесстандартный количественный РФА

Высокотемпературный сверхпроводник  
SmFeAs(O,F)



$R_I = 1.5\%!$

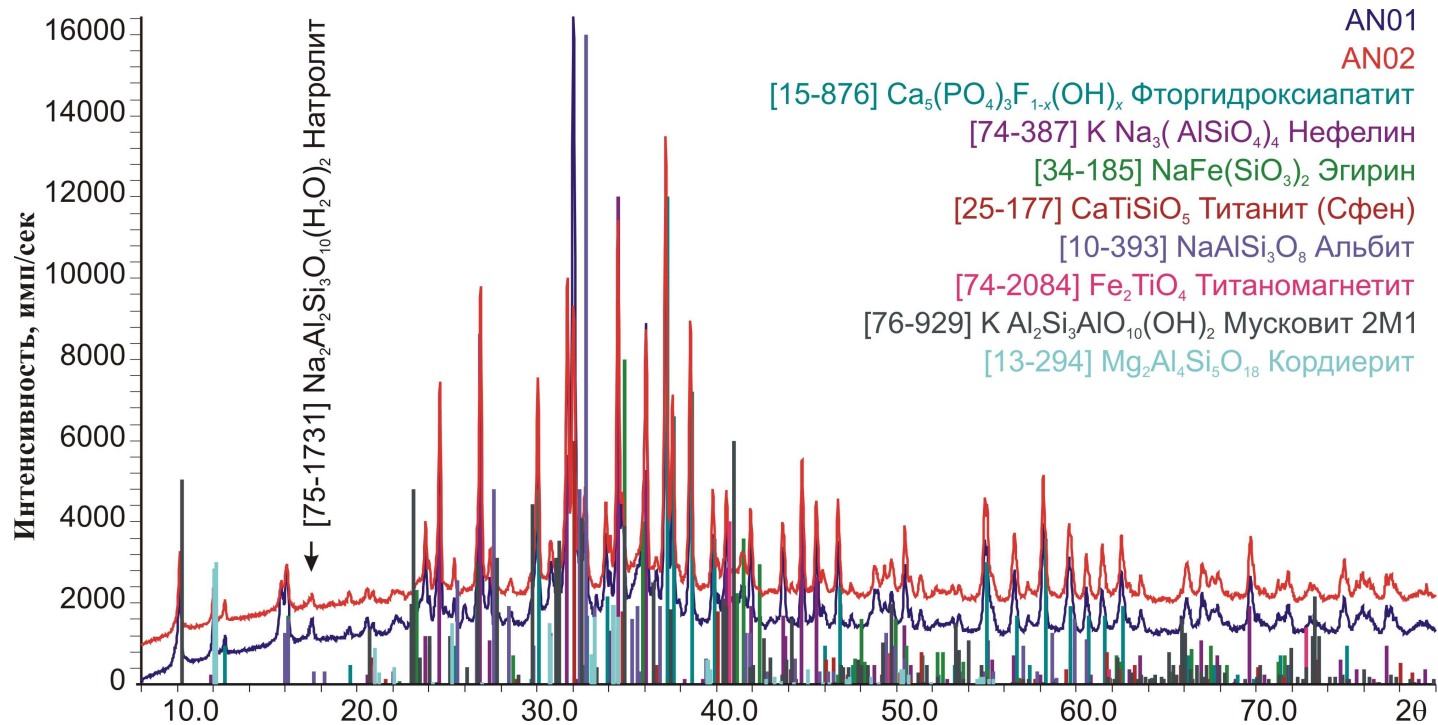
Сопоставление результатов разных методов анализа

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

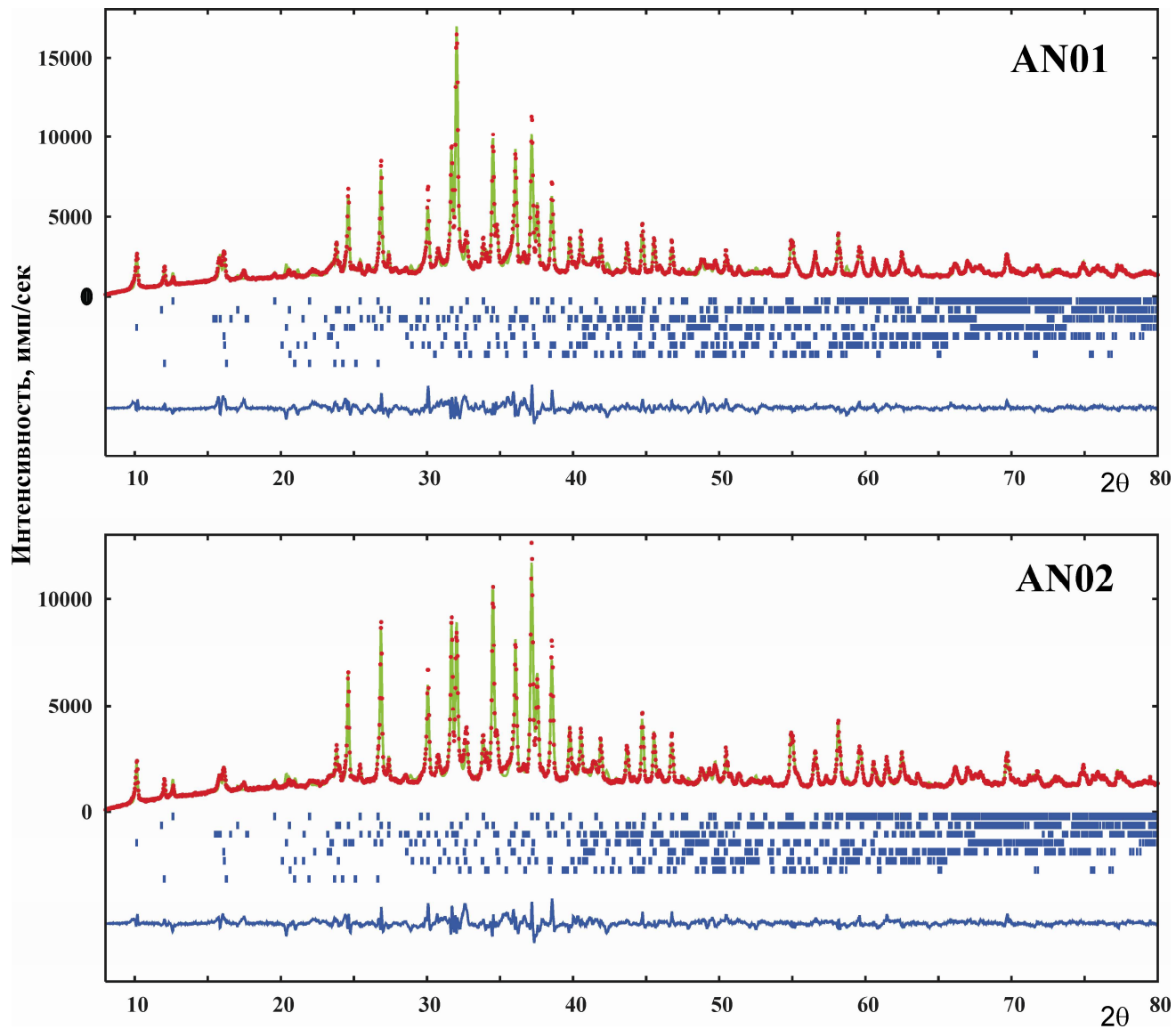
P4/nmm  
 $a = 3.93401(4)\text{\AA}$   
 $c = 8.4852(2)\text{\AA}$

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

## 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%.**