



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

---

## Количественный рентгенофазовый анализ

---

**Москва 2012. Курс для ФНМ МГУ.**

# 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

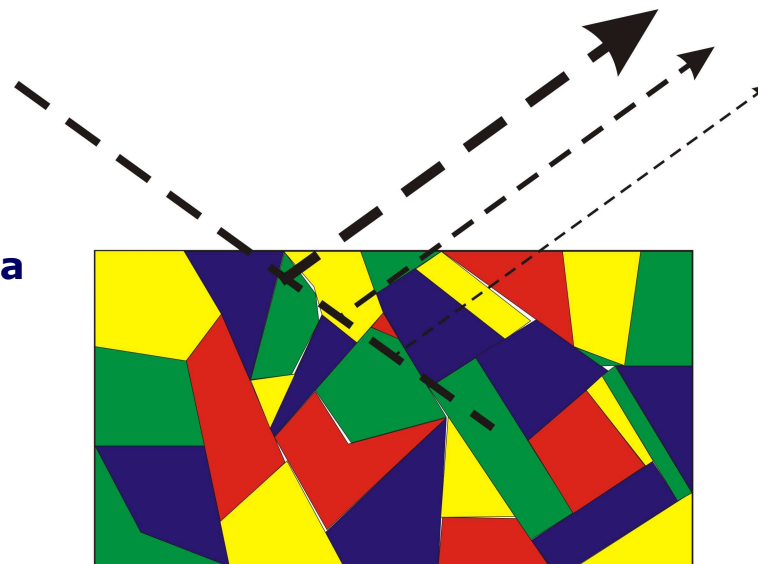
2.4 Метод корундовых чисел

## **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:

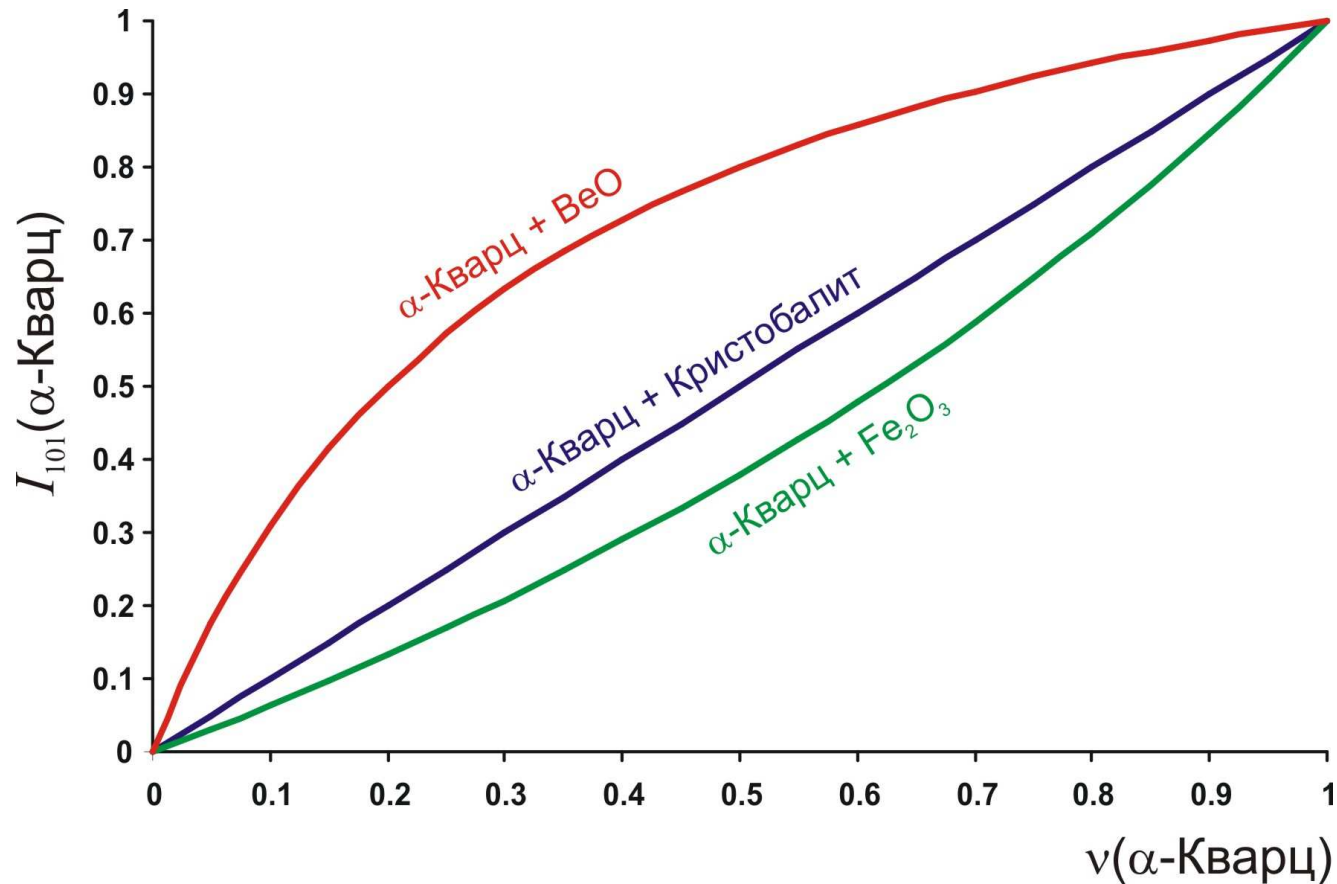
$$\frac{\sum l_j}{\sum l_i} = \frac{V_j}{\sum V_i} = v_k \quad \text{тогда, кстати, и} \quad \bar{\mu} = \sum v_i \mu_i$$

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:**



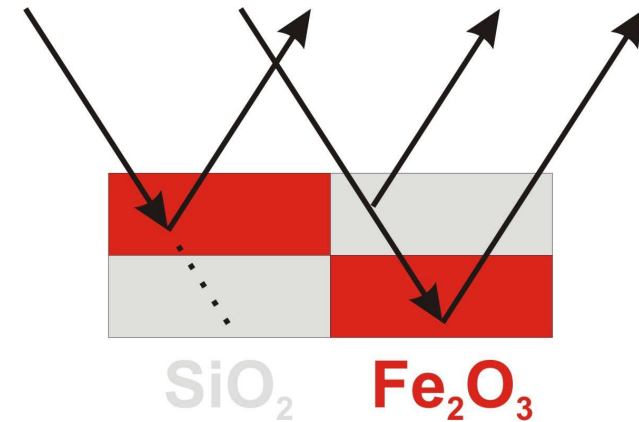
Очевидно, что интенсивность рефлекса данной фазы будет зависеть от состава смеси в целом

# 1.2 Микроабсорбция

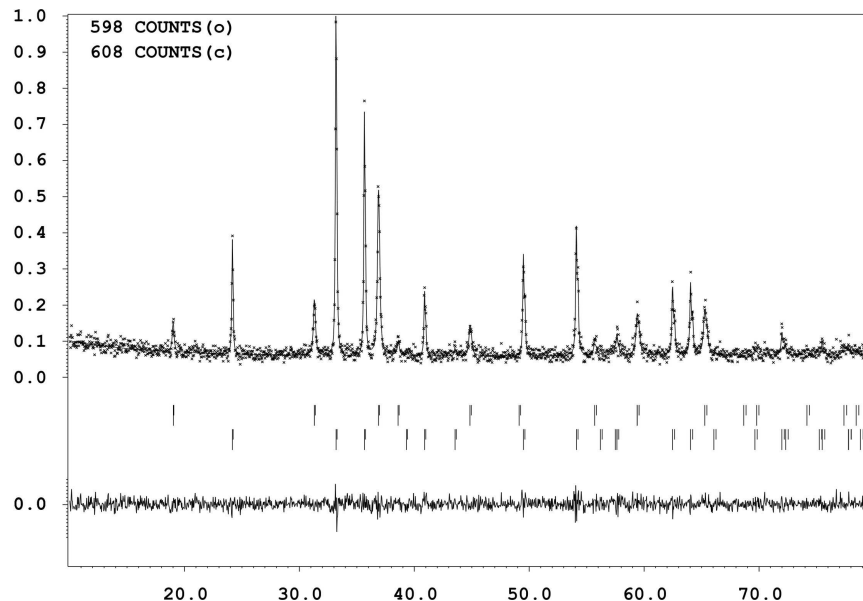
При невыполнении условия:

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

(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

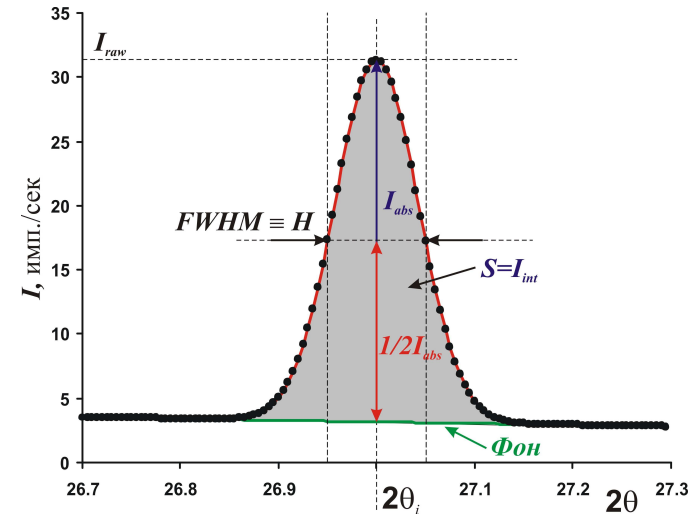
Используем зависимость интенсивности некоторого рефлекса (например, 100%) от содержания фазы:

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

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

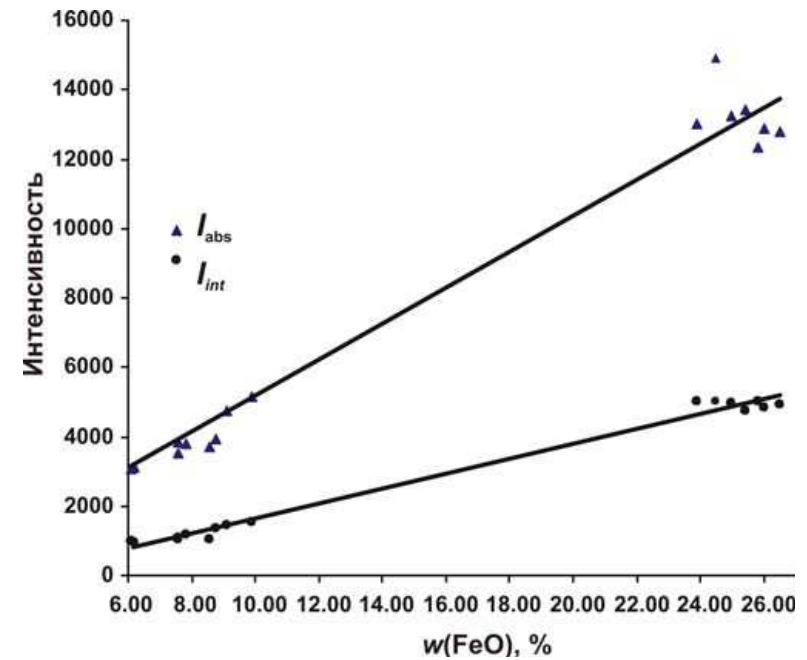
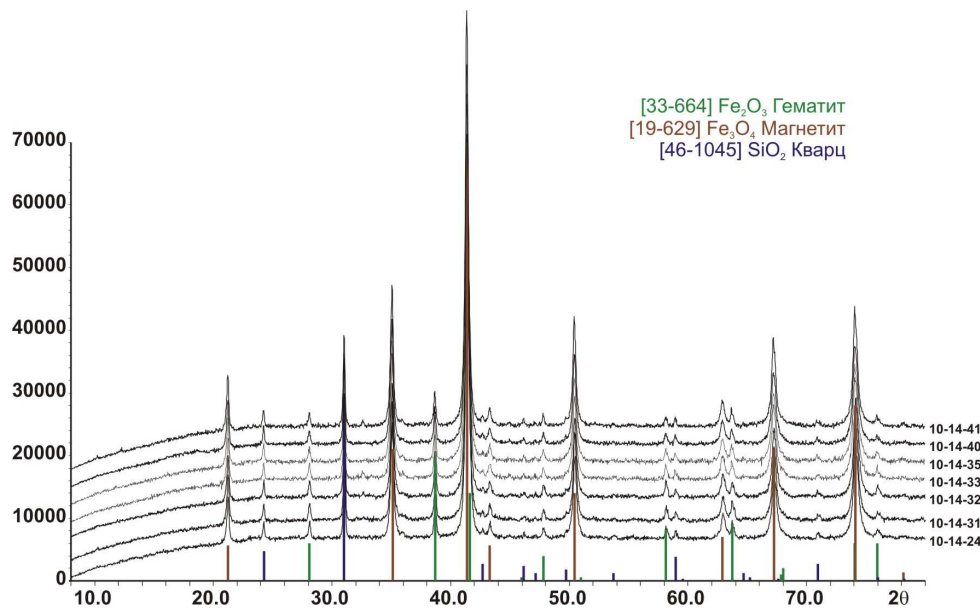


- 1) Постоянство пробоподготовки
- 2) Малые диапазоны концентраций
- 3) Стабильная работа прибора



## 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):**

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

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

**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

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

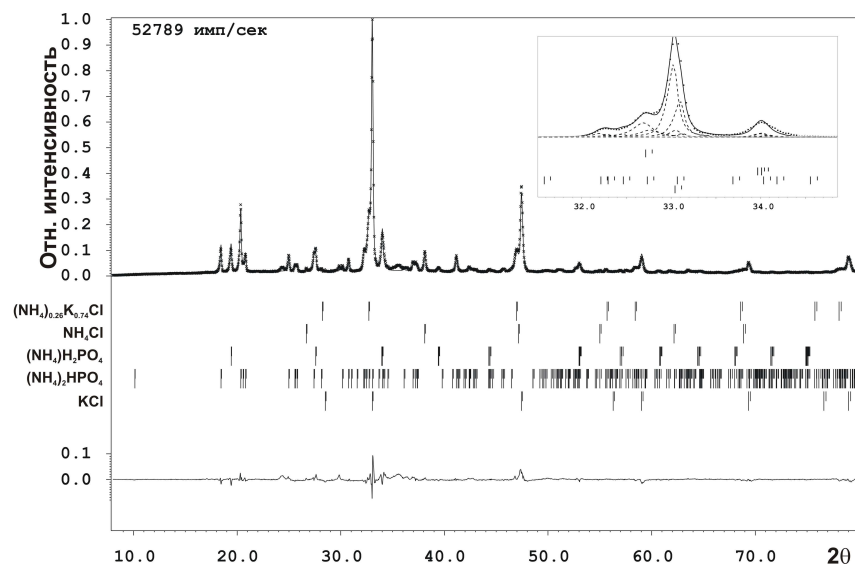
**Расчет массовых долей фаз из данных о  $k$ :**

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

$Z$  – 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><br><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**

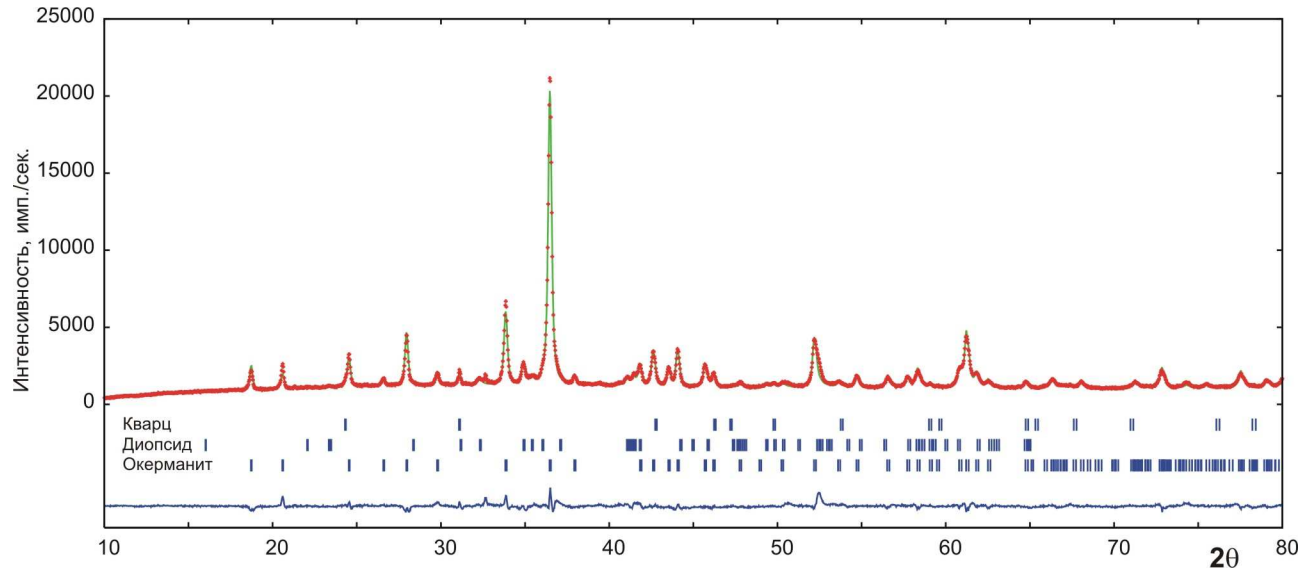
$$w_{phase} = \frac{k_{phase} \times ZMV_c}{\Phi_0 S_{beam}} \times \sum w_{el} \frac{\mu_{el}}{\rho_{el}}$$

**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

$$w_{ам} = 100\% - \sum w_{кр}$$

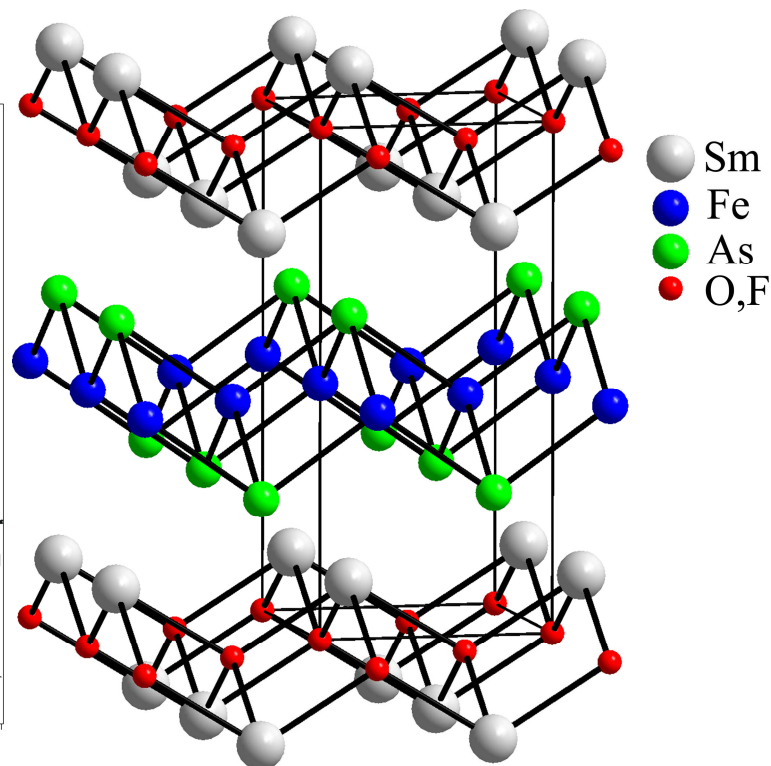
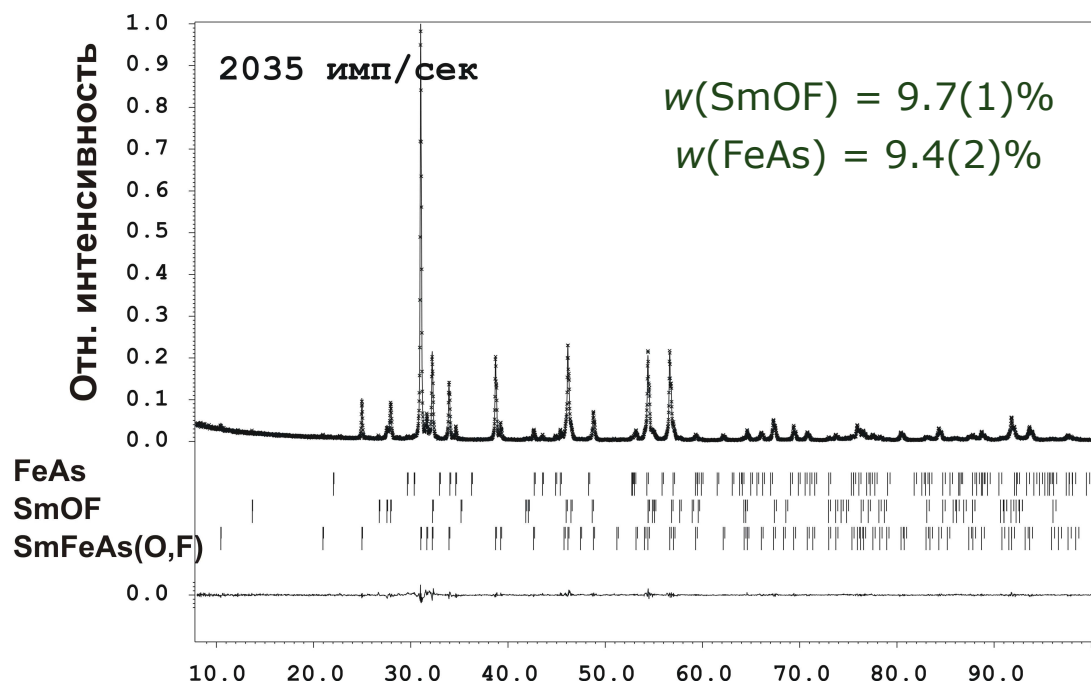
| Метод     | Акерманит<br>$Ca_2MgSi_2O_7$ |      | Диопсид<br>$CaMg(SiO_3)_2$ |      | α-кварц<br>$SiO_2$ |      | Аморфная фаза |      |
|-----------|------------------------------|------|----------------------------|------|--------------------|------|---------------|------|
|           | w, %                         | σ, % | w, %                       | σ, % | w, %               | σ, % | w, %          | σ, % |
| Ритвельда | 84.23                        | 1.85 | 14.57                      | 0.46 | 1.20               | 0.09 | -             | -    |
| <i>Кμ</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)



$R_I = 1.5\%!$

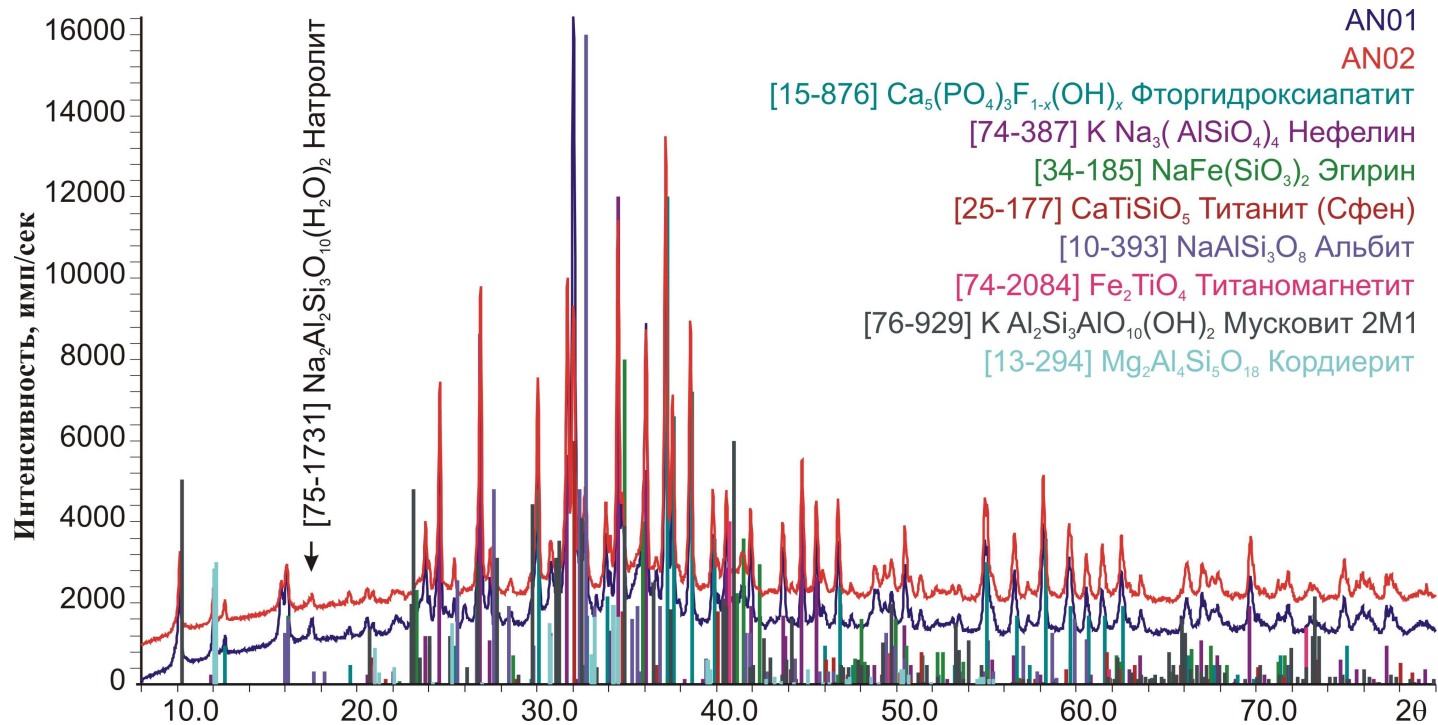
Сопоставление результатов разных методов анализа

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

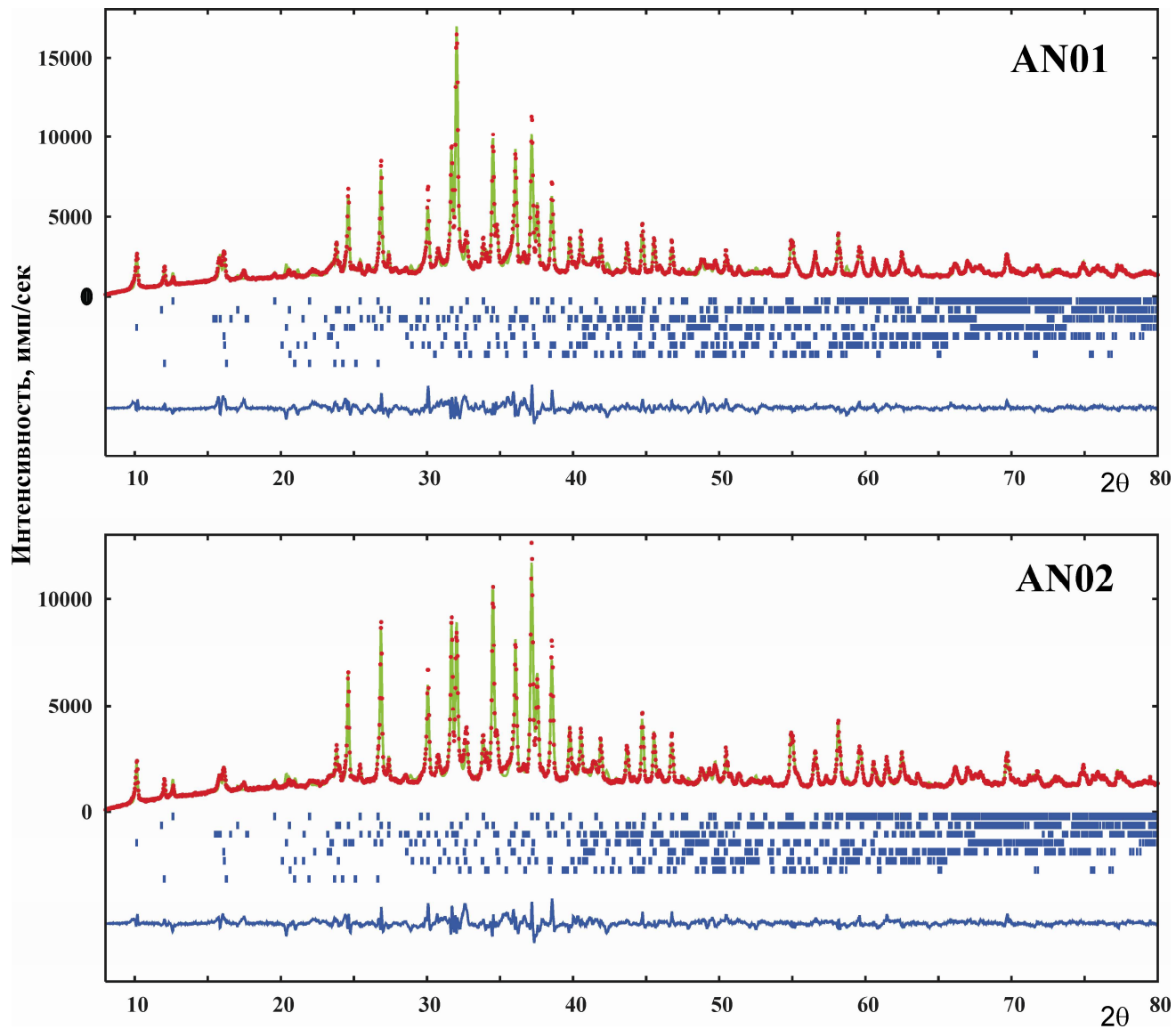
P4/nmm  
 $a = 3.93401(4)\text{\AA}$   
 $c = 8.4852(2)\text{\AA}$

### 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 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%.**