

Laboratorní a výpočetní technika

KVANTITATIVNÍ RTG. DIFRAKČNÍ ANALÝZA MINORITNÍCH KRYSTALICKÝCH FÁZÍ V OBEČNÝCH SYSTÉMECH

PETR SCHILL

Státní výzkumný ústav sklářský, Škroupova 957, 501 92 Hradec Králové

Došlo 28. 8. 1981

Je provedeno podrobné odvození pracovního vztahu pro kvantitativní stanovení obsahu krystalických fází v obecném multifázovém systému rtg. difrakční hybridní metodou. Tento moderní typ rtg. fázové kvantitativní analýzy vylučuje matriční absorpční efekt, nevyžaduje pracné sestrojování kalibračních křivek a umožňuje použití neutrálního pojiva, aniž bylo nutné jeho přesné navažování při přípravě vzorků. Popsaná metoda je univerzálnější, přesnější a rychlejší, než klasické rtg. kvantitativní metody. Její použití je ilustrováno stanovením CaF_2 a NaF v opálových sklech se značným přebytkem amorfni fáze.

ÚVOD

Jedním z účinných způsobů stanovení obsahu minoritních krystalických fází v libovolném systému je rtg. difrakce. Klasické rtg. difrakční metody, jako jsou např. metoda vnitřního standardu, metoda vnějšího standardu, metoda přídavku, metoda ředění, aj. [1], [2], [3], jsou jednak značně pracné, a jednak v některých případech (např. pro složité skelně krystalické hmoty) velice nepřesné. Proto byla pro stanovení krystalických fází v obecných systémech (obsahujících amorfni podíl i další neidentifikované krystalické fáze) podrobně rozpracována hybridní metoda, jež představuje spojení výhodných vlastností metod vnitřního a vnějšího standardu a metody přídavku. Tato metoda vychází z koncepcí uvedených zejména v [4], částečně i v [5], [6], [7], avšak při jejích dalších praktických aplikacích se ukázala nutnost určitého zobecnění. Jde o výskyt značně rozdílných difrakčních mohutností sledovaných krystalických fází a o použití neutrálního pojiva při přípravě vzorků, které snižuje přednostní orientaci a přispívá k mechanické stabilitě rotujícího vzorku.

Předložená práce je věnována odvození základních vztahů této zobecněné hybridní metody, jejichž použití je ilustrováno na příkladě stanovení obsahu krystalických fází CaF_2 a NaF v opálovém skle. Zároveň má tato práce přispět k popularizaci uvedené rtg. difrakční kvantitativní analytické metody, jejíž přednosti jsou v oblasti silikátových materiálů zvláště výrazné.

TEORETICKÁ ČÁST

Nechť je j -tý analyzovaný vzorek tvořen směsí krystalických fází $m_1, m_2, \dots, m_n$ a amorfni fází a , přičemž se má stanovit obsah (vyjádřený hmotnostními zlomky $w_j(m_i)$) pouze několika krystalických fází $m_1, m_2, \dots, m_k$ a obsah ostatních fází $m_{k+1}, m_{k+2}, \dots, m_n$ včetně amorfniho podílu a není předmětem analýzy (ani jejich identifikace nemusí být známá). Pro stručnost zápisu je odvození provedeno pro jednu analyzovanou fázi ozn. $m_1 \equiv m$. Složení vzorku, dané hmotnostními zlomky $w_j(m_i)$ je tedy vyjádřeno vztahem

$$w_j(m) + \sum_{i=2}^k w_j(m_i) + \sum_{i=k+1}^n w_j(m_i) + w_j(a) = 1.$$

Do tohoto vzorku, jenž má hmotnost G_j , se přidá hmotnost $G_j(s)$ vnitřního standardu s , jehož koncentrace bude

$$w_j(s) = \frac{G_j(s)}{G_j + G_j(s)} \quad (1)$$

a koncentrace fáze m v této nové směsi je potom dána vztahem

$$\tilde{w}_j(m) = w_j(m) \cdot [1 - w_j(s)].$$

Nyní se k této směsi analyzovaného vzorku a vnitřního standardu (o celkové hmotnosti $G_j + G_j(s)$) dále přidá hmotnost $G_j(p)$ neutrálního pojiva p , jehož koncentrace bude

$$w_j(p) = \frac{G_j(p)}{G_j + G_j(s) + G_j(p)} \quad (2)$$

a koncentrace fáze m a standardu s v nové směsi tvořené analyzovaným vzorkem, vnitřním standardem a pojivem bude dána vztahy

$$\tilde{\tilde{w}}_j(m) = w_j(m) \cdot [1 - w_j(s)] \cdot [1 - w_j(p)], \quad (3a)$$

$$\tilde{\tilde{w}}_j(s) = w_j(s) \cdot [1 - w_j(p)]. \quad (3b)$$

Připomeňme, že analyzovaný vzorek a standard se používá v rozpráskovaném stavu o vhodné zrnitosti určené mikroabsorpcí [1], [2], [3] (v silikátové praxi vyhovuje většinou zrnitost cca $20 \mu\text{m}$). Standardem je krystalická látka pokud možno vysoké symetrie, s vhodným absorpčním koeficientem a s měřenou difrakční linií, která nekoinciduje s žádnými difrakčními liniemi vzorku [1], [2]. Neutrální pojivo je většinou vhodná organická látka (např. bílá vazelína). Standard ani pojivo nesmí v žádném případě chemicky reagovat s analyzovaným vzorkem a musí být samy o sobě chemicky stabilní.

Pro vlastní měření se zvolí nejsilnější nekoincidující difrakční linie fáze m a standardu s , pro jejichž integrální intenzity platí známé vztahy [1], [2]:

$$\tilde{I}_j(m) = K(m) \cdot \frac{\tilde{w}_j(m)}{\varrho(m) \cdot \tilde{\mu}_j}, \quad (4a)$$

$$\tilde{I}_j(s) = K(s) \cdot \frac{\tilde{w}_j(s)}{\varrho(s) \cdot \tilde{\mu}_j}. \quad (4b)$$

Faktory $K(m)$ a $K(s)$ obecně zahrnují Lorentzův, polarizační a geometrický faktor, jež jsou konstantní pro dané nastavení a uspořádání difraktografu. Pro každou fázi jsou $K(m)$ a $K(s)$ dále určeny strukturním a četnostním faktorem, jež jsou pro zvolenou difrakci (danou difrakčním Braggovským úhlem Θ) konstantní. Hustoty jednotlivých fází jsou označeny $\varrho(m)$, $\varrho(s)$ a hmotnostní absorpční koeficient vzorku se standardem a pojivem $\tilde{\mu}_j$. Pro intenzity odpovídajících difrakčních linií fází m a s vzorků tvořených pouze těmito samotnými fázemi (a bez pojiva) platí analogické vztahy

$$I_0(m) = K(m) \cdot \frac{1}{\varrho(m) \cdot \mu(m)}, \quad (5a)$$

$$I_0(s) = K(s) \cdot \frac{1}{\varrho(s) \cdot \mu(s)}. \quad (5b)$$

Z rovnic (4) a (5) plyne pro poměr intenzit vztah

$$\frac{\tilde{I}_j(m)}{\tilde{I}_j(s)} \cdot \frac{I_0(s)}{I_0(m)} = \frac{\tilde{w}_j(m)}{\tilde{w}_j(s)} \cdot \frac{\mu(m)}{\mu(s)}, \quad (6)$$

ve kterém je již eliminovaný celkový hmotnostní absorpční koeficient $\tilde{\mu}_j$ vzorku. Zbývá stanovit poměr intenzit $I_0(s)/I_0(m)$ čistých látek a eliminovat jejich hmotnostní absorpční koeficienty $\mu(s)$ a $\mu(m)$. Za tím účelem se nejprve aplikuje vztah (6) na umělou binární směs (tj. vzorek ozn. b o celkové hmotnosti G_b) o známém složení

$$w_b(m) \equiv b(m); \quad w_b(s) = 1 - b(m); \quad (7a, b)$$

Po přidání hmotnosti $G_b(p)$ pojiva, které bude mít v této binární směsi koncentraci

$$w_b(p) = \frac{G_b(p)}{G_b + G_b(p)}, \quad (8)$$

bude koncentrace fází m a s v binární směsi dána vztahy

$$\tilde{w}_b(m) = b(m) \cdot [1 - w_b(p)], \quad (9a)$$

$$\tilde{w}_b(s) = [1 - b(m)] \cdot [1 - w_b(p)]. \quad (9b)$$

Dosazením koncentrací (9a, b) do obecné rovnice (6) tedy plyne pro poměr intenzit $I_0(s)/I_0(m)$ vztah

$$\frac{I_0(s)}{I_0(m)} = \frac{\tilde{I}_b(s)}{\tilde{I}_b(m)} \cdot \frac{b(m)}{1 - b(m)} \cdot \frac{\mu(m)}{\mu(s)}. \quad (10)$$

Dosazením vztahu (10) do rovnice (6) při použití koncentračních vztahů (3a, b) a (9a, b) se konečně odvodí pracovní vztah pro obsah $w_j(m)$ fáze m v analyzovaném vzorku:

$$w_j(m) = \frac{M_j(m, s)}{M_b(m, s)} \cdot \frac{w_j(s)}{1 - w_j(s)} \cdot \frac{b(m)}{1 - b(m)}, \quad (11)$$

kde je zavedeno označení pro poměrnou intenzitu

$$M_j(m, s) = \frac{\tilde{I}_j(m)}{\tilde{I}_j(s)} \quad (12)$$

a pro referenční intenzitu měřenou na binární směsi

$$M_b(m, s) = \frac{\tilde{I}_b(m)}{\tilde{I}_b(s)}. \quad (13)$$

Z uvedeného odvození plyne, že přídavek pojiva do analyzované směsi a do umělé binární směsi nemusí být ve stejném množství a dokonce ani není nutno hodnoty $w_j(p)$, $w_b(p)$ znát. Tento závěr má značný praktický význam, protože se při přípravě vzorků není nutné zdržovat navažováním pojiva.

V původní Chungově [4] verzi (bez pojiva) bylo použito $b(m) = 0,5$, čímž se sice pracovní vztah (11) zjednodušil (poslední zlomek = 1), ale referenční intenzita $M_{0,5}(m, s)$ nabývala v případech značné rozdílnosti difrakčních mohutností látek m a s hodnot příliš odlišných od 1, což znamená zmenou experimentální přesnost.

Na druhé straně však pro případy, kdy je analyzovaná fáze m v čisté formě nedosažitelná, ale jsou k dispozici údaje JCPDS, tj. hodnoty $M_{0,5}(m, \alpha\text{Al}_2\text{O}_3)$, je nutno použít tyto referenční intenzity vzhledem k $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ a vztahu (11) s hodnotou $b(m) = 0,5$, i když se tím sníží přesnost celé analýzy.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro ilustraci použití odvozeného vztahu (11) bylo provedeno stanovení obsahu krystalických fází CaF_2 a NaF ve třech opálových sklech s velkým přebytkem amorfni fáze (cca 90–95 %).

Měření bylo prováděno na difraktografu DRON-2 (poloměr goniometru 180 mm) při použití scintilačního detektoru, rotujícího vzorku a grafického záznamu na zapisovači s následujícím nastavením: záření CuK_α ; filtrace Ni za vzorkem; napětí a proud rentgenky 30 kV a 30 mA; vymezující a vstupní clona 1 mm; Solloverovy clony před i za vzorkem; rychlost pohybu detektoru 0,25 deg/min; rychlost posunu papíru 600 mm/h; citlivost 2000 imp/s s časovou konstantou 2s pro analyzované vzorky a 10 000 a 20 000 imp/s s časovou konstantou 0,5 s pro měření referenčních intenzit binárních směsí.

Za standard byl vybrán čistý $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ a jako pojivo použita bílá vazelína. Pro CaF_2 byla měřena difrakční linie rovin (111), tj. $2\theta = 28,31^\circ$; pro NaF rovin (200), tj. $2\theta = 38,83^\circ$ a pro $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ rovin (104), tj. $2\theta = 35,17^\circ$. Měřené vzorky opálových skel obsahovaly navíc malé množství dalších krystalických fází, jež se dosud nepodařilo spolehlivě identifikovat, a které však nebránily provedení kvantitativní analýzy.

Vyhodnocení difrakčních profilů z grafického záznamu bylo prováděno běžným způsobem měřením výšky h píku nad pozadím a jeho pološířky ω . Z těchto hodnot byla vypočtena integrální intenzita $I = h\omega$, která byla dosazována do vztahů (12) a (13).

Vzorky byly připravovány ručním rozetřením skel v achátové misce do zrnitosti pod cca $20\text{ }\mu\text{m}$. Po jejich přesném navážení s definovaným množstvím standardu (zrnitosti pod $20\text{ }\mu\text{m}$) byl každý vzorek homogenizován s bílou vazelínou roztíráním v achátové misce. Takto upravený vzorek byl natlačen do kruhové skleněné kyvety s hloubkou vybrání 0,85 mm a po seříznutí povrchu do roviny byl připraven k měření. Binární směsi byly připraveny analogicky z čistých p. a. látek CaF_2 a NaF , a to s koncentracemi $b(\text{CaF}_2) = 0,5$ a $b(\text{NaF}) = 0,4$. Pro kontrolu byl navíc připraven testovací vzorek z 94,4 % amorfniho skla (stejného prvkového složení jako výchozí opálová skla), z 2,8 % CaF_2 a 2,8 % NaF , ke kterému bylo přidáno 12 % standardu $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Každé měření bylo prováděno při dvojím plnění kyvety, a to vždy dvakrát. Průměrná intenzita $M_j(m, s)$ každé fáze m každého vzorku j je tedy průměrem ze 4 hodnot. Podobně byly ze 4 měření stanoveny průměrné referenční intenzity $M_{0,5}(\text{CaF}_2) = 2,831$ a $M_{0,4}(\text{NaF}) = 2,313$. Obsahy $w_j(m)$ analyzovaných fází byly potom při použití hodnot $w_j(\alpha\text{Al}_2\text{O}_3)$ koncentrací přidávaného standardu spočteny dle vztahu (11).

Z výsledků v tab. I. plyne, že relativní chyba stanovení CaF_2 a NaF v testovací směsi je velmi malá (cca $\pm 3,5\%$), což potvrzuje vysokou přesnost uvedené hybridní metody i při jejím použití v extrémních podmínkách, tj. při vysokém přebytku

amorfni fáze ve vzorku, malém obsahu analyzovaných krystalických fází a jednoduchém způsobu vyhodnocení intenzit z grafického spojitého záznamu. Relativní chyba měření v opálových sklech bude však zřejmě větší, protože je nutno počítat s rozdílným charakterem reálné krystalové struktury sledovaných fází vzniklých ve sklech a čistých látek CaF_2 a NaF použitých pro přípravu umělých binárních směsí (to je však problém každé kvantitativní analýzy). K důkladnému rozboru přesnosti popsané metody by bylo nutno provést značný počet měření při dokonalejší krokové registraci intenzit a numerickém vyhodnocení difrakčního profilu a pozadí, což však není cílem této práce. Relativní přesnost zde provedeného ilustrativního měření v opálových sklech byla proto pouze odhadnuta, a to na 6–8 %.

Tabulka I

Obsah CaF_2 a NaF v opálových sklech stanovený hybridní rtg. difrakční metodou

Vzorek	Obsah prvků [hm %]		$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ [hm %]	$M(\text{CaF}_2)$	$M(\text{NaF})$	$w(\text{CaF}_2)$ [hm %]	$w(\text{NaF})$ [hm %]
	Ca	Na					
1	0,5	10,4	10,73	0,029	1,836	≈ 0,1	6,3
2	1,93	10,4	10,71	0,539	1,469	2,3	5,1
3	3,36	10,4	10,72	0,993	1,021	4,2	3,5
test			10,71	0,675	0,784	2,9	2,7

V tab. I. jsou pro zajímavost uvedeny obsahy prvků Ca a Na stanovené chemickou analýzou ve vzorcích č. 1, 2, 3, aby se zvýraznila výhodnost použití rentgenografické difrakční metody pro určení jejich vlivu na vznik krystalických fází CaF_2 a NaF . Ve vzorku č. 1 byl stanoven obsah CaF_2 pouze přibližně na 0,1 %. Tato hodnota udává přibližnou minimální koncentraci krystalické fáze, jež bylo možno v opálovém skle zaregistrovat.

ZÁVĚR

Byla popsána (včetně odvození pracovního vztahu (11)) moderní hybridní metoda rtg. difrakční kvantitativní fázové analýzy multikomponentních obecných systémů, jejíž efektivnost, spočívající v přesnosti, jednoduchosti a rychlosti provedení, předčí klasické rtg. kvantitativní metody. Uvedená metoda je s dostatečnou přesností (cca 6–8 %) použitelná i pro analýzy extrémních vzorků s velkým přebytkem amorfni fáze (až 95 %) a s poněkud malým obsahem analyzovaných fází (cca od 0,5–1 %, které se často vyskytují při studiu silikátových systémů).

LITERATURA

- [1] Zevin L. S., Zavjalova L. L.: *Količestvennyj rentgenografičeskij fazovij analiz*, izd. Nėdra Moskva 1974.
- [2] Klug H. P., Alexander L. E.: *X-Ray Diffraction Procedures*, J. Wiley, New York 1974.
- [3] Taylor A.: *X-Ray Metallography*, ruský překlad. Moskva 1965.
- [4] Chung F. H.: J. Appl. Cryst. **7** 519 (1974).
- [5] Chung F. K.: J. Appl. Cryst. **8** 17 (1975).
- [6] Zevin L. S.: J. Appl. Cryst. **10** 147 (1977).
- [7] Péter E., Kálmán A.: Acta Chimica Hungarica **41** 413 (1964).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНОРИТЕТНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ОБЩИХ СИСТЕМАХ

Петр Шилл

Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралов

Подробно выведена рабочая зависимость (11) для определения содержания кристаллических фаз при помощи современного гибридного рентгенографического дифракционного метода.

Определение содержания $w_j(m_i)$ всего k фаз m_i в j -том образце проводится путем измерения только у $(k + 1)$ образцов причем каждый образец можно кроме того гомогенизировать, добавляя любое количество подходящей нейтральной связки p . Первый образец представляет собой аналитическую систему исследуемых кристаллических фаз $m_1, m_2, \dots, m_k$ с другими (включая неизвестные) кристаллическими и аморфными фазами, в которую добавится подходящее количество внутреннего стандарта s концентрации $w_j(s)$ (зависимость (1)) и измеряются интенсивности $\tilde{I}_j(m)$ и $\tilde{I}_j(s)$, от которых вычисляют для каждой фазы m относительные интенсивности (12). Следующие образцы составлены из бинарных искусственных смесей исследуемой фазы m в концентрации $b(m)$ со стандартом s в концентрации $(1 - b(m))$, см. зависимость (7a, b), у которых измеряются интенсивности $\tilde{I}_b(m)$ и $\tilde{I}_b(s)$. От них вычисляются относительные эталонные интенсивности (13). Подставляя приведенные величины $M_j(m, s)$, $M_b(m, s)$, $w_j(s)$, $b(m)$ в выражение (11), получаем содержание (данное массовой долей $w_j(m)$) фазы m в анализируемом j -том образце.

Описанный метод в сравнении с классическими рентгенографическими дифракционными методами является более универсальным, более точным и более быстрым. Он не требует трудного построения калибрационных кривых. Применяя этот метод, можно работать с заметно разными отражающими способностями (выбором подходящей концентрации бинарных смесей) и кроме того можно использовать подходящую нейтральную связку в целях снижения преимущественной ориентации и повышения механической устойчивости образцов. Количество добавки связки к каждому образцу любое (не надо развешивать его).

Применение описанного метода иллюстрировано определением CaF_2 и NaF в полуглушенных стеклах (образцы № 1, 2, 3 в таблице 1) с большим избытком аморфной фазы.

QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF MINORITY CRYSTALLINE PHASES IN GENERAL SYSTEMS

Petr Schill

State Glass Research Institute, Hradec Králové

A detailed derivation of working expression (11) for the determination of crystalline phase contents by modern hybrid X-ray diffraction method is carried out.

The determination of the contents $w_j(m_i)$, of k phases designated m_i , in the j -th sample is carried out by measuring on $k + 1$ samples only, each sample being able to be homogenized by adding the arbitrary amount of a proper binder p . The first sample represents the analysed system of the examined crystalline phases $m_1, m_2, \dots, m_k$ with additional (unknown) crystalline and amorphous phases. To this system a proper amount of the internal standard s in $w_j(s)$ concentration (relation (1)) is added and the intensities $\tilde{I}_j(m)$ and $\tilde{I}_j(s)$ are measured from which comparative intensities for each m phase are calculated (12). Next k samples are formed by binary mixtures of each examined m phase in $b(m)$ concentration with the s standard in $1 - b(m)$ concentration, see the relation (7a,b). In these mixtures the intensities $\tilde{I}_b(m)$ and $\tilde{I}_b(s)$ are measured from which the reference intensities are calculated (13). By substituting the given values $M_j(m, s)$, $M_b(m, s)$,

$w_j(s)$, $b(m)$ in the working relation (11), the content (expressed by the weight fraction $w_j(m)$) of the m phase in the analysed j^{th} sample is calculated.

The described method is, in comparison with the classical X-ray diffraction methods, more universal, more precise and faster and does not require elaborate designing of calibration curves. It enables working with substances of considerably different reflection power (selective concentration of binar mixtures). In addition, it makes possible to use a proper neutral binder for reducing the preferred orientation and for increasing mechanical stability of the samples. The addition of the binder to each sample is arbitrary (it need not be weighted).

The application of this method is illustrated by the determination of CaE_2 and NaF in opal glasses (samples No. 1, 2, 3 in Tab. I.) with a great excess of amorphous phase.
