

Rentgenowska analiza fazowa jakościowa i ilościowa

Wykład 8

- 1. Rentgenowska analiza fazowa jakościowa i ilościowa.**
- 2. Metody analizy fazowej ilościowej.**
- 3. Dobór wzorca w analizie ilościowej.**
- 4. Przeprowadzenie analizy ilościowej metodą wzorca wewnętrznego.**
- 5. Analiza Rietvelda.**

Rentgenowska analiza fazowa jakościowa i ilościowa jest zazwyczaj przeprowadzana dla faz krystalicznych.

W przypadku, jeśli fazom krystalicznym towarzyszy materiał amorficzny, można go traktować jako osobną fazę.

**Rentgenowska analiza
fazowa jakościowa**



Jakie fazy (o jakim składzie chemicznym i strukturze) występują w próbce

**Rentgenowska analiza
fazowa ilościowa**



Jaki jest skład procentowy próbki (zawartość poszczególnych faz)

WIĄZKA UGIĘTA PROMIENI X

```
graph TD; A[WIĄZKA UGIĘTA PROMIENI X] --> B[Kierunek rozchodzenia się]; A --> C[Natężenie wiązki ugiętej]; B --> D["Analiza jakościowa  
Symetria i rozmiary  
komórki elementarnej"]; C --> E["Analiza ilościowa  
Rodzaj i ułożenie  
atomów w komórce  
elementarnej"];
```

**Kierunek
rozchodzenia się**

**Analiza jakościowa
Symetria i rozmiary
komórki elementarnej**

Natężenie wiązki ugiętej

**Analiza ilościowa
Rodzaj i ułożenie
atomów w komórce
elementarnej**

Informacje, które możemy uzyskać na podstawie pomiarów XRD

Pozycja refleksów
(kąąt ugięcia, odległość d)

Skład jakościowy
(fazowy) próbki

Grupa symetrii
przestrzennej

Parametry komórki
elementarnej

Naprężenia wewnętrzne
(jednorodne) - ciśnienie

Intensywność
(pole pod pikiem)

Skład ilościowy
próbki

Rozmieszczenie oraz
rodzaj atomów/ionów
w komórce
elementarnej

Tekstura

Szerokość połówkowa
(kształt refleksu)

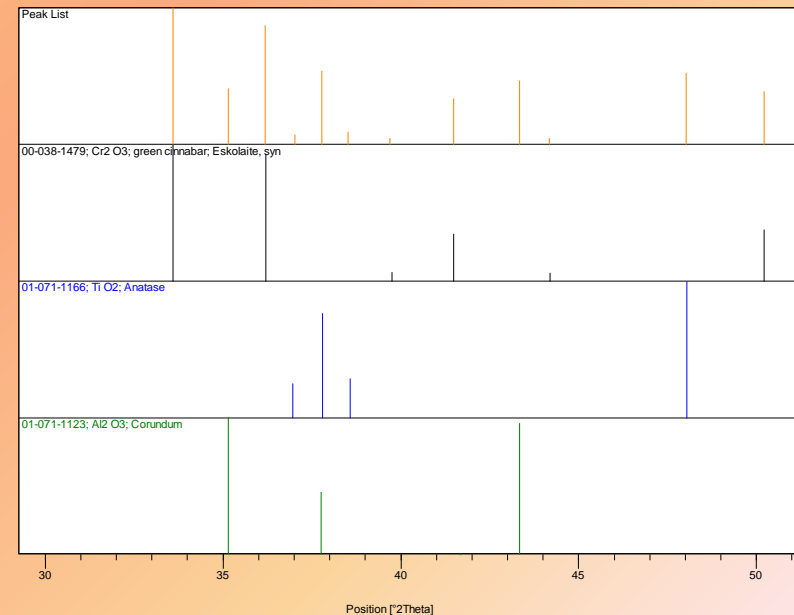
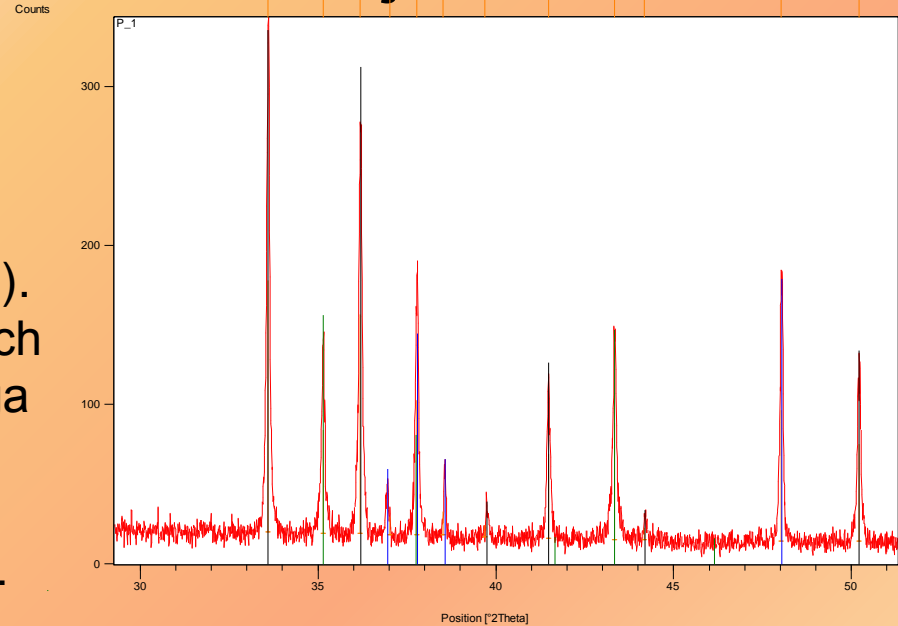
Naprężenia
wewnętrzne
(niejednorodne)

Wielkość krystalitów

Identyfikacja fazowa jakościowa substancji

Etapy pracy:

1. Wykonanie pomiaru metodą proszkową (przy odpowiednio dobranych parametrach).
2. Odczytanie kątów ugięcia i przeliczenie ich na wartości d_{hkl} , korzystając z wzoru Bragga (przyjmując znaną wartość długości fali i $n=1$).
3. Oszacowanie intensywności względnych.
4. Porównanie wartości d_{hkl} obliczonych z tablicowymi, zaczynając od wartości odpowiadającej refleksowi o największej intensywności – identyfikacja fazy (przypisanie konkretnych refleksów danej fazy krystalicznej),
5. W przypadku niezidentyfikowania części refleksów (próbki wielofazowe) powtórzenie pkt. 3-4.



Analiza ilościowa

Opiera się na zależności pomiędzy intensywnością refleksów pochodzących od danej fazy a wagową zawartością tej fazy:

$$I_i = K_i x_i / \mu^*$$

I_i - intensywność wybranego refleksu i -tej fazy

K_i - stała eksperymentalna (zależna od składu chem. i struktury fazy oraz warunków pomiaru)

x_i - ułamek wagowy fazy w mieszaninie

μ^* - masowy współczynnik absorpcji prom. X ($\mu^* = \mu / \rho_i$)

ρ_i - gęstość fazy

Którą miarę intensywności wybrać?

1. Intensywność bezwzględna [cts]; odczytana wprost „ilość zliczeń”; czyli wysokość pików – preferuje fazy wysokokrystaliczne.
2. Intensywność względna [%]; obliczana względem intensywności „najwyższego” pików danej fazy – ważna w analizie jakościowej, w analizie ilościowej nie ma zastosowania.
3. **Intensywność integralna – pole pod pikiem [cts·°] – uwzględnia wysokość i szerokość pików (konieczne jest dopasowanie matematyczne krzywej).**

Metody analizy ilościowej:

- ***bezpośredniego porównania intensywności refleksów (współczynniki absorpcji składników mieszaniny muszą być równe),***
- ***wzorca wewnętrznego (wzorzec o refleksach nie nakładających się z refleksami badanej fazy),***
- ***wzorca zewnętrznego (porównanie intensywności refleksu w mieszaninie i w czystej fazie oznaczanej),***
- ***znanych dodatków substancji oznaczanej (do określania zawartości faz występujących w małych ilościach),***
- ***metoda pełnego dopasowania – metoda Reitvelda.***

Metoda wzorca wewnętrznego

$$I_i = K_i x_i / \mu_i^*$$

$$I_w = K_w x_w / \mu_w^*$$

wielkości K_i oraz K_w są stałe
 μ^* nie ulega zmianie

Wprowadzamy znaną ilość wzorca wewnętrznego

$$I_i / I_w = C \cdot x_i / x_w$$

C – stała uwzględniająca skład chem., strukturę, warunki pomiaru, masowe współczynniki absorpcji oraz gęstości

Typowe wzorce wewnętrzne:

MgO , $\alpha-Al_2O_3$, CaF_2 , krzem metaliczny itp..

Wybór wzorca (standardu):

- stabilna (nie utlenia się, nie uwadnia się itp.) faza stała, która nie reaguje z żadną z faz próbki,
- w wybranym zakresie piki analityczne wzorca nie pokrywają się z pikami analitycznymi próbki (wskazane jest, aby wzorzec stanowiła faza wysokosymetryczna, co zmniejsza prawdopodobieństwo nakładania się refleksów na rentgenogramie,
- wzorzec powinien mieć podobny skład chemiczny, co fazy występujące w próbce (dla zróżnicowanych fazowo próbek warunek niewykonalny) oraz podobny stopień wykrywania, morfologię i wielkość krystalitów.

Wybór pików analitycznych:

- wybieramy po jednym pikie analitycznym dla każdej fazy (również dla wzorca),
- najlepiej jest uwzględnić piki o wysokich intensywnościach względnych (optymalnie 100%),
- wskazane jest wybranie refleksów dla możliwie niskich kątów ugięcia,
- wybrane piki analityczne nie mogą się nakładać (ani ze sobą, ani z innymi pikami na rentgenogramie).

Wprost proporcjonalna zależność pomiędzy intensywnością refleksów pochodzących od danej fazy a wagową zawartością tej fazy może być realizowana z uwzględnieniem intensywności bezwzględnych lub integralnych.

Intensywność bezwzględna

– wysokość refleksu na rentgenogramie

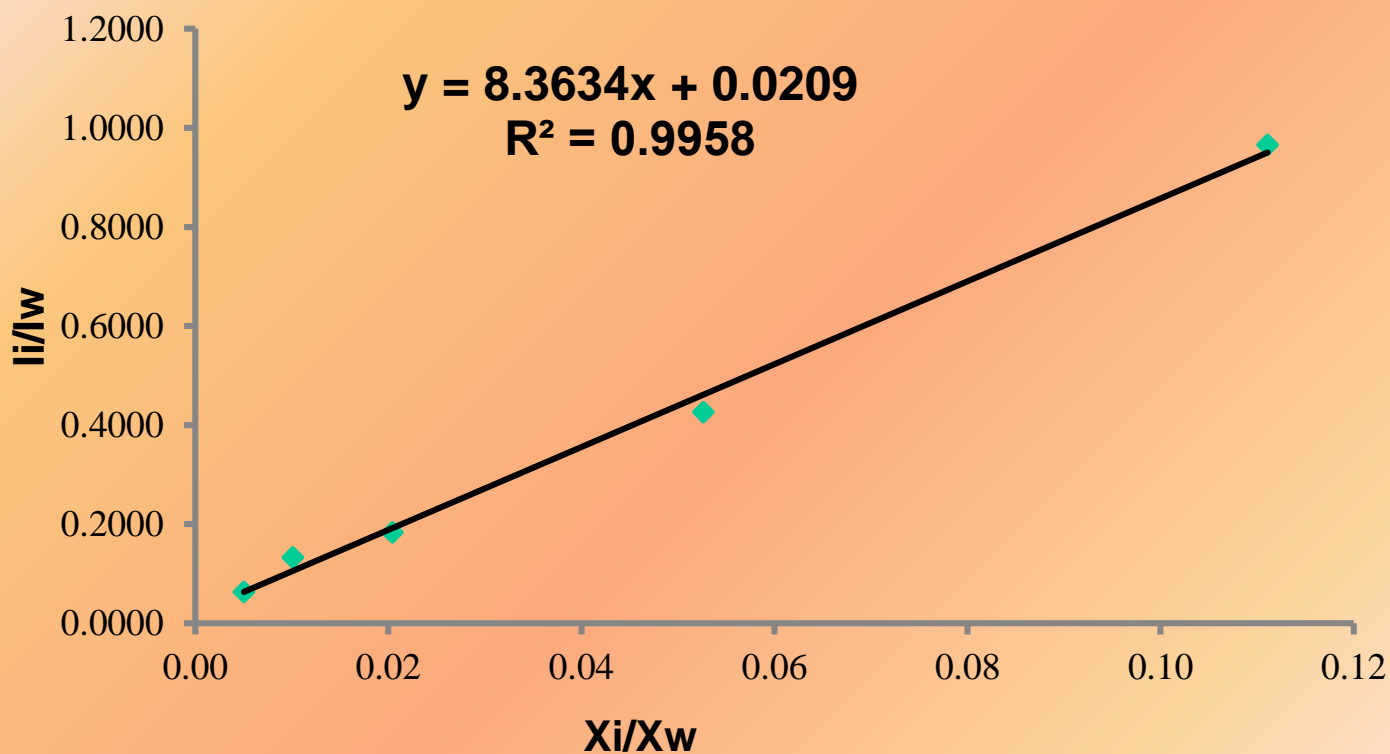
Intensywność integralna

– pole powierzchni pod pikiem

Uwzględnienie intensywności integralnych pozwala na uzyskanie dokładniejszych wyników.

Wyznaczenie stałej – współczynnika nachylenia prostej

Dla serii pomiarów o znanych zawartościach fazy badanej i wzorca odczytujemy wartości intensywności integralnych dla wybranych pików analitycznych



Ilościowe oznaczenie zawartości składnika A w próbce polikrystalicznej dwufazowej (faza A + faza B) metodą wzorca wewnętrznego

1. Wybór wzorca (standardu); intensywne piki wzorca nie mogą się nakładać na piki oznaczanej substancji.
2. Przeprowadzenie pomiaru XRD dla próbki zhomogenizowanej ze znaną ilością (masowo) wzorca (metoda proszkowa).
3. Wybór konkretnego refleksu wzorca i substancji oznaczanej.
4. Przygotowanie mieszanin wzorcowych (znana zawartość fazy oznaczanej i wzorca).
5. Pomiar intensywności wybranych refleksów dla mieszanin wzorcowych i obliczenie średnich wartości I_A/I_{wzorca} .
6. Obliczenie, w oparciu o metodę najmniejszych kwadratów, zależności liniowej $I_A/I_{\text{wzorca}} = a c_A/c_{\text{wzorca}} + b$ (b powinno być bliskie 0).
7. Pomiar intensywności wybranych refleksów dla próbek badanych i obliczenie średnich wartości I_A/I_{wzorca} .
8. Obliczenie ze wzoru $I_A/I_{\text{wzorca}} = a c_A/c_{\text{wzorca}}$ zawartości fazy A (c_A).

Ilościowe oznaczanie kwarcu w pyłach przemysłowych metodą wzorca wewnętrznego

Po przeprowadzeniu analizy jakościowej metodą DSH stwierdzono, że głównymi fazami, występującymi w badanych pyłach są Al_2O_3 i SiO_2 (w formie kwarcu – Q).

Analiza ilościowa obejmowała:

- I. Przygotowanie mieszanin wzorcowych i obliczenie równania krzywej kalibracyjnej.
- II. Obliczenie zawartości kwarcu w próbkach pyłów przemysłowych.

I. Przygotowano dobrze zhomogenizowane mieszaniny kwarcu i Al_2O_3 o składach:

- a. 0,10 g kwarcu i 0,90 g Al_2O_3 (10% wag. kwarcu),
- b. 0,25 g kwarcu i 0,75 g Al_2O_3 (25% wag. kwarcu),
- c. 0,50 g kwarcu i 0,50 g Al_2O_3 (50% wag. kwarcu).

Do każdej z mieszanin dodano 0,50 g glinu metalicznego (Al) jako wzorca wewnętrznego. Po przeprowadzeniu wstępnych pomiarów dla czystych faz: Al, Al_2O_3 i Q- SiO_2 do analizy wybrano intensywne, nie nakładające się refleksy:

- dla kwarcu w przedziale kątowym $31,00^\circ$ - $32,00^\circ$,
- dla Al (wzorca) w przedziale kątowym $44,50^\circ$ - $45,50^\circ$.

Dla każdego składu, pobierając próbkę statystycznie, przeprowadzono po 5 pomiarów. Intensywność refleksów, po uwzględnieniu poziomego tła, wyliczona poprzez scałkowanie pola pod pikiem, wynosiła:

| skład | pochodzenie refleksu | Intensywność refleksów I [j.u.] | | | | | średnia wartość I_Q/I_{Al} |
|-------|----------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------------------------------|
| | | | | | | | |
| 1 | I_{kwarcu} | 730 | 751 | 731 | 770 | 752 | |
| | I_{Al} | 4508 | 4591 | 4462 | 4727 | 4650 | |
| | I_Q/I_{Al} | | | | | | |
| 2 | I_{kwarcu} | 2256 | 2213 | 2178 | 2220 | 2229 | |
| | I_{Al} | 5174 | 5097 | 4992 | 5107 | 5006 | |
| | I_Q/I_{Al} | | | | | | |
| 3 | I_{kwarcu} | 4579 | 4654 | 4718 | 4635 | 4568 | |
| | I_{Al} | 5390 | 5468 | 5503 | 5371 | 5498 | |
| | I_Q/I_{Al} | | | | | | |

Na podstawie powyższych danych i obliczeń należy obliczyć zależność I_Q/I_{Al} w funkcji zawartości kwarcu zakładając, że jest to zależność opisana funkcją liniową $y=ax+b$, gdzie $y= I_Q/I_{Al}$, x - koncentracja kwarcu.

Obliczeń dokonujemy w oparciu o metodę najmniejszych kwadratów. Suma różnic kwadratów wartości eksperymentalnych i obliczonych powinna być minimalna.

$$S^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - (ax_i + b)]^2 = \sum_{i=1}^n [y_i^2 - 2ax_i y_i - 2by_i + a^2 x_i^2 + 2abx_i + b^2]$$

Funkcja S^2 ma wartość minimalną, gdy jej pochodna względem a oraz b przyjmuje wartość 0 - $dS^2/da = 0$ i $dS^2/db = 0$.

$$dS^2/da = -2 \sum_{i=1}^n x_i y_i + 2a \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i \quad dS^2/db = -2 \sum_{i=1}^n y_i + 2a \sum_{i=1}^n x_i + 2nb$$

$$-2 \sum_{i=1}^n x_i y_i + 2a \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad -2 \sum_{i=1}^n y_i + 2a \sum_{i=1}^n x_i + 2nb = 0$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i + b n = \sum_{i=1}^n y_i$$

Rozwiązując układ równań metodą wyznaczników otrzymujemy:

$$W = n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 =$$

$$W_a = n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i = \quad a = W_a / W =$$

$$W_b = \sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i = \quad b = W_b / W =$$

| n | x_i | y_i | $x_i y_i$ | x_i^2 |
|----------------|-------|-------|-----------|---------|
| 1 | 0,10 | | | |
| 2 | 0,25 | | | |
| 3 | 0,50 | | | |
| $\sum_{i=1}^n$ | | | | |

Ostatecznie równanie prostej ma postać:

$$y_i = ax_i + b$$

II. Próbkę pyłów (o wadze 1 g) zawierających kwarc zmieszano z metalicznym Al w stosunku wagowym 2:1 (0,5 g Al).

Zmierzono intensywności wybranych refleksów kwarcu i Al, analogicznie jak dla próbek wzorcowych. Uzyskano następujące wyniki:

| próbka | refleks | Intensywność refleksów I [j.u.] | | | | | śr. I_Q/I_{Al} |
|--------|--------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| | | | | | | | |
| A | I_{kwarcu} | 11223 | 10983 | 11301 | 11097 | 11055 | |
| | I_{Al} | 7125 | 6989 | 7307 | 6874 | 6791 | |
| B | I_{kwarcu} | 1902 | 1947 | 1849 | 1803 | 2008 | |
| | I_{Al} | 4672 | 4801 | 4755 | 4617 | 4938 | |
| C | I_{kwarcu} | 3271 | 3045 | 3162 | 3283 | 3197 | |
| | I_{Al} | 5142 | 5263 | 5097 | 5228 | 5276 | |
| D | I_{kwarcu} | 6989 | 7154 | 7235 | 7546 | 7497 | |
| | I_{Al} | 6873 | 6981 | 6890 | 7012 | 7043 | |
| E | I_{kwarcu} | 6182 | 6608 | 6637 | 6399 | 6576 | |
| | I_{Al} | 6576 | 6892 | 6700 | 6591 | 6764 | |
| F | I_{kwarcu} | 477 | 425 | 496 | 480 | 417 | |
| | I_{Al} | 4011 | 3857 | 4192 | 4098 | 3966 | |
| G | I_{kwarcu} | 3870 | 4351 | 3932 | 3952 | 3901 | |
| | I_{Al} | 5072 | 5628 | 5774 | 5281 | 5346 | |
| H | I_{kwarcu} | 1329 | 1216 | 1437 | 1298 | 1415 | |
| | I_{Al} | 4532 | 4020 | 4781 | 4597 | 4128 | |

Określić zawartość kwarcu w próbkach A – H.

Metoda Rietvelda

Metoda Rietvelda została opracowana przez H.M. Rietvelda w 1967 roku (Rietveld, H. „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures” J. Appl. Cryst.”. 2 (2), s. 65-71, 1969), a do analizy dyfraktogramów rentgenowskich została po raz pierwszy zastosowana ok. 10 lat później.

Polega na powtarzającym się porównaniu obliczonych, modelowych krzywych rentgenograficznych (rentgenogramów) o założonym składzie i parametrach krystalograficznych z krzywymi uzyskanymi w wyniku pomiarów próbek składających się z różnych faz.

Różnice między krzywymi doświadczalnymi a stymulowanymi można eliminować poprzez dopasowanie ich do siebie metodą najmniejszych kwadratów.

Metoda Rietvelda jest procedurą kolejnych przybliżeń i jej stosowanie wymaga posiadania określonego wyjściowego modelu komórki analizowanej substancji.

Dopasowanie rentgenogramu eksperymentalnego i modelowego

