

Zusammenfassung:

Es werden zwei Verfahren zur Bestimmung des röntgen-amorphen Anteils einer Probe mit Hilfe der ADM-Suite Software vorgestellt:

- Methode mit internem Standard
- Berechnung aus dem Untergrundhalo.

Keywords: amorpher Anteil • interner Standard • XRD • ADM-Suite •

Einführung

In der Literatur werden zwei Verfahren beschrieben, mit denen der amorphe Anteil einer Probe mit Hilfe der XRD bestimmt werden kann:

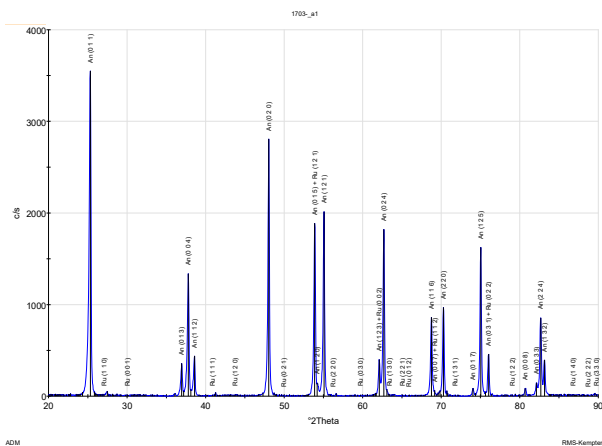
- Interner Standard
- Untergrund Halo

Verfahren 1 Interner Standard

Vorbereitung eines internen Standards

Durch Zugabe einer bekannten Menge einer Standardsubstanz ist es möglich die Gesamtmenge der kristallinen Substanz zu kalibrieren und dadurch den amorphen Anteil zu bestimmen. Als interner Standard kann jede kristalline Substanz zum Einsatz kommen, deren Reinheitsgrad über 95 % beträgt und deren Gitterparameter bekannt sind.

Als Beispiel dient hier ein technischer Anatas (TiO₂). Das Diffraktogramm zeigt eine Mischung aus ca. 95 Gew% Anatas und 5% Rutil. Die Interferenzen beider Phasen konnten eindeutig indiziert werden:



Duag 1. Diffraktogramm des technischen Anatas-Materials

Für die Verwendung dieses Materials als interner Standard für die quantitative Phasenanalyse ist es notwendig den I/I_c-Wert dieses Standardmaterials zu ermitteln. Dazu werden verschiedene Mischungen des verwendeten Anatas-Materials mit Corund-Standard (NBS) hergestellt, im Routineverfahren gemessen und aus den bekannten Mischungsverhältnissen und dem bekannten I/I_c-Wert des Corund-Standards der I/I_c-Wert des Anatas-Materials berechnet:

Probe	Beschreibung	I/I _c (Anatas)	I/I _c (Korund)
1906-02	Anatas 53,06 % + Corund (NBS) 46,94%	2,58	1,00
1906-03	Anatas 78,49 % + Corund (NBS) 21,51%	2,86	1,00
1906-04	Anatas 25,95 % + Corund (NBS) 74,05 %	2,39	1,00
Mittelwert		2,61	

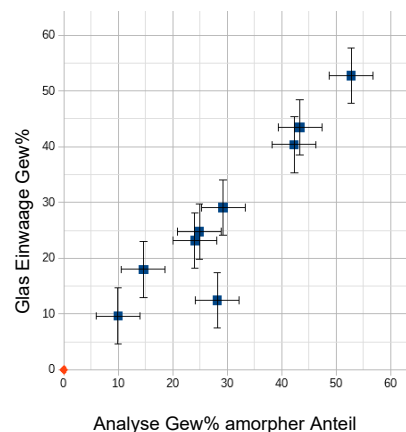
Eine weitere Messreihe, die als Referenz Quartz benützt, führt zu vergleichbaren Ergebnissen:

Probe	Einwaage (Gew%)		I/I _c (Anatas)
	Anatas	Quartz	
1802-0102+	9,61	90,39	3,35
1802-0304+	19,72	80,28	3,63
2002-0809+	28,67	71,33	2,01
2002-0506+	39,94	60,06	2,13
1802-0506+	50,44	49,56	1,62
1902-0910+	59,50	40,5	3,71
2020-0102+	68,57	31,43	2,33
1902-1112+	79,80	20,2	2,57
2020-0304+	89,20	10,8	2,81
Mittelwert	49,49		2,68
	445,45		2,61
	38,25		2,69

Der experimentell ermittelte I/I_c Wert von 2,61 erlaubt es nun dieses technische Anatas-Material als internen Standard für die quantitative Phasenanalyse zu verwenden.

Bestimmung des amorphen Anteils einer mehrphasigen Mischung

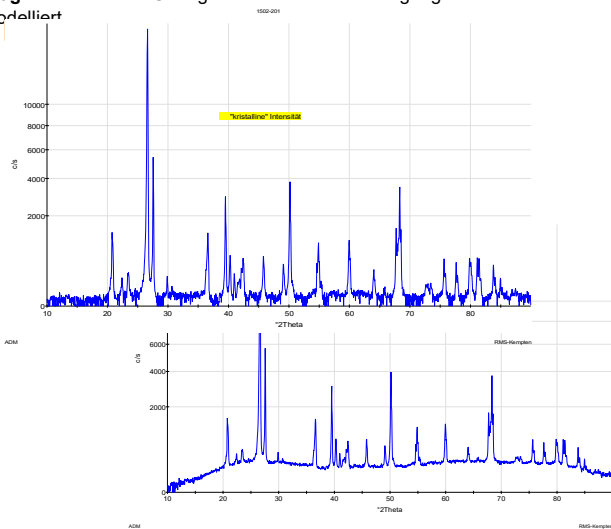
Aus zerstoßenem und gemahlenem Fensterglas, Quartz und dem oben beschriebenen technischen Anatas-Material wurden verschiedene Mischungen mit bekannten Mengenverhältnissen hergestellt. Diese Proben wurden im Standardverfahren mit Cu-K_α Strahlung gemessen (10° – 90° 2θ, Schrittweite 0,02° 2θ, Meßzeit 1 sek). Jeder Datensatz wurde einer quantitativen RiR-Phasenanalyse unterzogen und mit Hilfe des beigemischten internen Standards kalibriert. Die Ergebnisse der Bestimmung des amorphen Anteils sind im Diagramm 2 als blaue Quadrate dargestellt.



Verfahren 2 Untergrundhalo

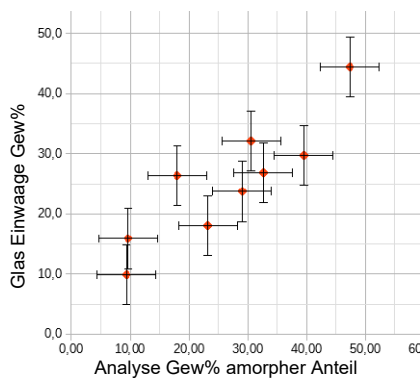
Aus den Datensätzen der einzelnen Proben wurde durch Anpassung des Verlaufs der Untergrundkurve der kristalline Intensitätsanteil und die Gesamtintensität integriert. Die Differenz der beiden Summenintensitäten ist abhängig von der Menge der amorphen Phasen in der Probe.

Diag. 2. Verlauf des Untergrunds direkt an die Beugungsinterferenzen modelliert



Diag. 3. Verlauf des Untergrund modelliert durch die geringste gemessene Zählrate.

Durch Differenzbildung der aufsummierten Intensitäten der beiden Diffraktogramme wird die Intensität des Halo bestimmt. Der amorphe Anteil berechnet sich aus dem Verhältnis der Halo-Intensität mit der aufsummierten Gesamtintensität. Die Ergebnisse sind im Diagramm 5 als rote Rauten eingetragen.



Durchführung

Verfahren 1 Interner Standard

Die mit einem internen Standard in bekannter Menge präparierte Probe wird einer standardmäßigen Phasenanalyse unterzogen. Im Modul Xpads ist im Tab Ergebnis die als Standard eingewogene Phase zu fokussieren. Klicken Sie daraufhin auf die Schaltfläche Gew%. In dem sich öffnenden Fenster markieren Sie Konzentration des Standards ändern auf: und geben, wie dargestellt, den bekannten Wert der Einwaage ein.

Nr	Phase	Gew. %	+/-	Referenz	Nummer	Chem. Formel	RIR	Kristallsystem
1	Anatas-A	54.26 (Std)	2.82	BED	990004	TiO ₂	2.61	tetragonal
2	Quarz-S	45.74	1.85	BED	990005	SiO ₂	3.60	hexagona
Summe		100.00						

Die Summe der Anteile der kristallinen Phasen wird daraufhin entsprechend angepasst:

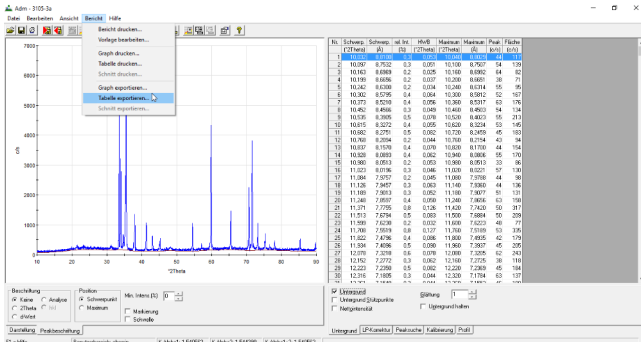
Nr	Phase	Gew. %	+/-	Referenz	Nummer	Chem. Formel	RIR	Kristallsystem
1	Anatas-A	38.95 (Std)	2.02	BED	990004	TiO ₂	2.61	tetragonal
2	Quarz-S	32.83	1.33	BED	990005	SiO ₂	3.60	hexagona
Summe		71.78						

Der amorphe Anteil ergibt sich als Differenz zu 100%.

Verfahren 2 Untergrundhalo

Werten Sie ein interessierendes Diffraktogramm ohne und mit der maximalen Untergrundglättung aus und exportieren Sie jeweils die Intensitätstabelle:

und setzen Sie die Intensitätssummen ins Verhältnis zueinander. Die Differenz zwischen der Intensitätssumme mit der geringsten Glättung und der Intensitätssumme mit der höchsten Glättung ist die Intensitätssumme des amorphen Anteils.



Diag. 4 Diffraktogramm mit Untergrundglättung 1 (minimaler Wert) und min. Intensität 0

Software, die für diese Analyse verwendet wurde:

1. ADM Suite V7
2. ICDD PDF-2 Database Version 2018
3. Tabellenkalkulation OpenOffice Calc

Literatur:

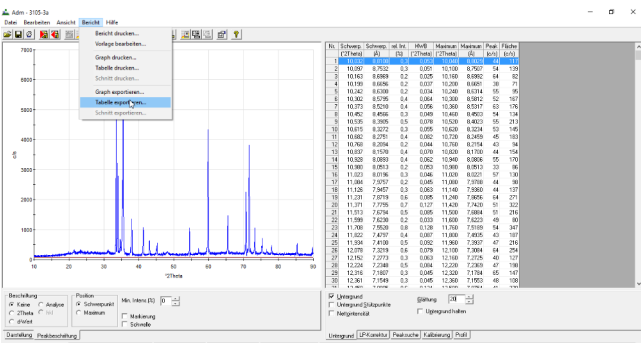
Bish, D.L., and Chipera, S.J., 1995, Accuracy in quantitative x-ray powder diffraction analyses, *Advances in X-ray Analysis* v. 38, (Predecki, P., et al., eds.), Plenum Pub.Co., p. 47-57

Chung, F.H., 1974, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrixflushing method of quantitative multicomponent analysis. *Jour. of Applied Crystallography*, v. 7, p. 519-525

H.P. Klug & L.E. Alexander (1974), *X-Ray Diffraction Procedures*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1954, 1976, 791 ff

Snyder, R.L. and Bish, D.L., 1989, Quantitative Analysis, in Bish, D.L. and Post, J.E., eds., *Modern Powder Diffraction*, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, V. 20, p. 101-144.

Wassermann et. al. (1992- 2018) ADM Handbuch, Xpads quantitative Phasenanalyse, RMSKempten, www.RMSKempten.de



Diag. 5. Diffraktogramm mit Untergrundglättung 20 (maximaler Wert) und min. Intensität 0

Öffnen Sie die exportierten Tabellen in einem Tabellenkalkulationsprogramm und geben Sie als Trennzeichen *Tabulator* an.

Importieren

Zeichensatz: Westeuropa (Windows-1252/WnLatin 1) [OK] [Abbrechen] [Hilfe]

Sprache: Standard - Deutsch (Deutschland)

Ab Zeile: 1

Trennoptionen

Feste Breite

Getrennt

Tabulator Komma Andere

Semikolon Leerzeichen

Felgtrenner zusammenfassen Texttrenner: "

Addieren Sie die Spalten mit den Flächenintensitäten

Untergrundglättung =1																										
Untergrundglättung =20																										
J	Nr.	Schwarz	Schwarz	rel. Int.	HWH	Maximum	Maximum	Peak	Fläche	Nr.	Schwarz	Schwarz	rel. Int.	HWH	Maximum	Maximum	Peak	Fläche								
1	1	10.532	8.81	0.3	0.653	10.04	8.8029	44	117	1	10.532	8.81	0.3	0.653	10.04	8.8029	44	117								
2	2	10.097	8.732	0.3	0.651	10.1	8.7597	54	138	2	10.097	8.732	0.3	0.651	10.1	8.7597	54	138								
3	3	10.163	8.699	0.2	0.625	10.16	8.6992	64	80	3	10.163	8.699	0.2	0.625	10.16	8.6992	64	80								
4	4	10.199	8.666	0.2	0.637	10.2	8.6611	71	71	4	10.199	8.666	0.2	0.637	10.2	8.6611	71	71								
5	5	10.242	8.63	0.2	0.634	10.24	8.6314	86	86	5	10.242	8.63	0.2	0.634	10.24	8.6314	86	86								
6	6	10.302	8.5795	0.4	0.664	10.3	8.5812	92	167	6	10.302	8.5795	0.4	0.664	10.3	8.5812	92	167								
7	7	10.373	8.521	0.4	0.656	10.36	8.5317	63	176	7	10.373	8.521	0.4	0.656	10.36	8.5317	63	176								
8	8	10.452	8.4566	0.3	0.649	10.46	8.4503	54	134	8	10.452	8.4566	0.3	0.649	10.46	8.4503	54	134								