

ADM Anwendung

Bestimmung des amorphen Anteils

Einführung

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

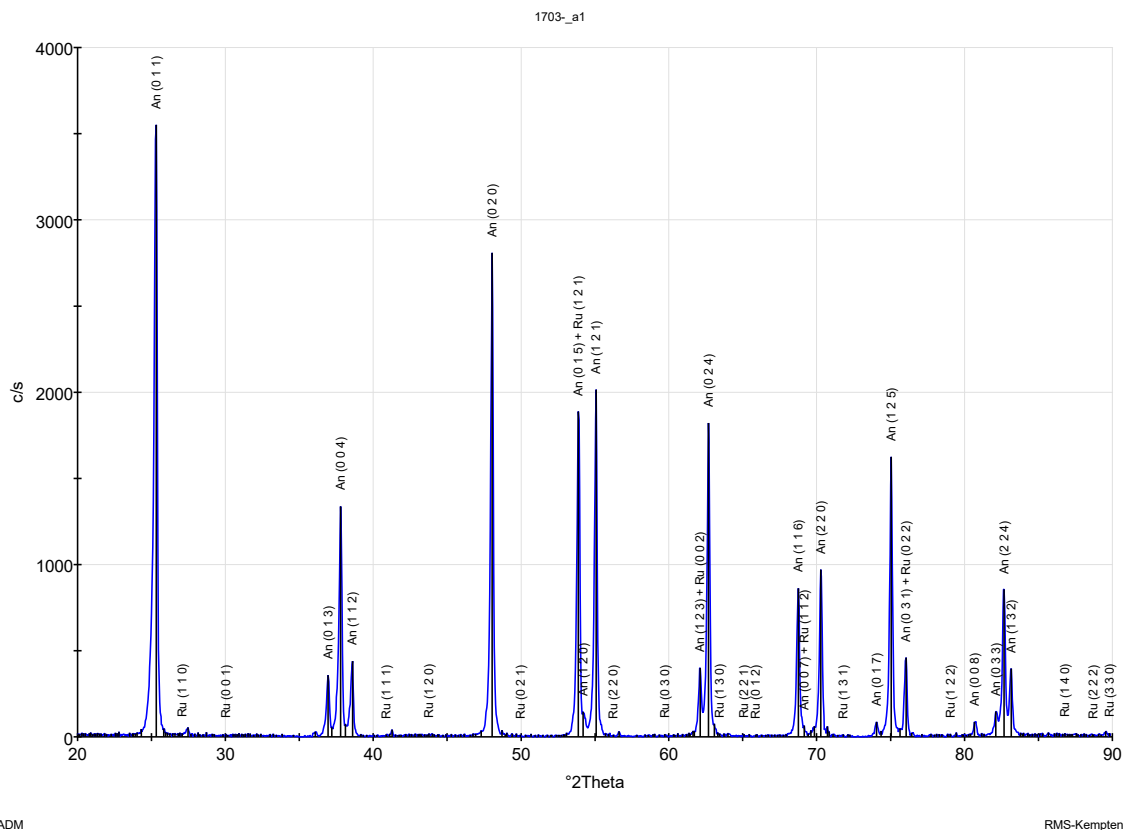
- Interner Standard
- Untergrund Halo

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 (TiO_2). Das Diffraktogramm zeigt eine Mischung aus ca. 95 Gew% Anatas und 5% Rutil. Die Interferenzen beider Phasen konnten eindeutig indiziert werden:



Diag. 1. Diffraktogramm des technischen Anatas-Materials

Für die Verwendung dieses Materials als interner Standard für die quantitative Phasenanalyse ist es notwendig den I/Ic-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/Ic-Wert des Corund-Standards der I/Ic-Wert des Anatas-Materials berechnet:

Probe	Beschreibung	I/Ic (Anatas)	I/Ic (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:

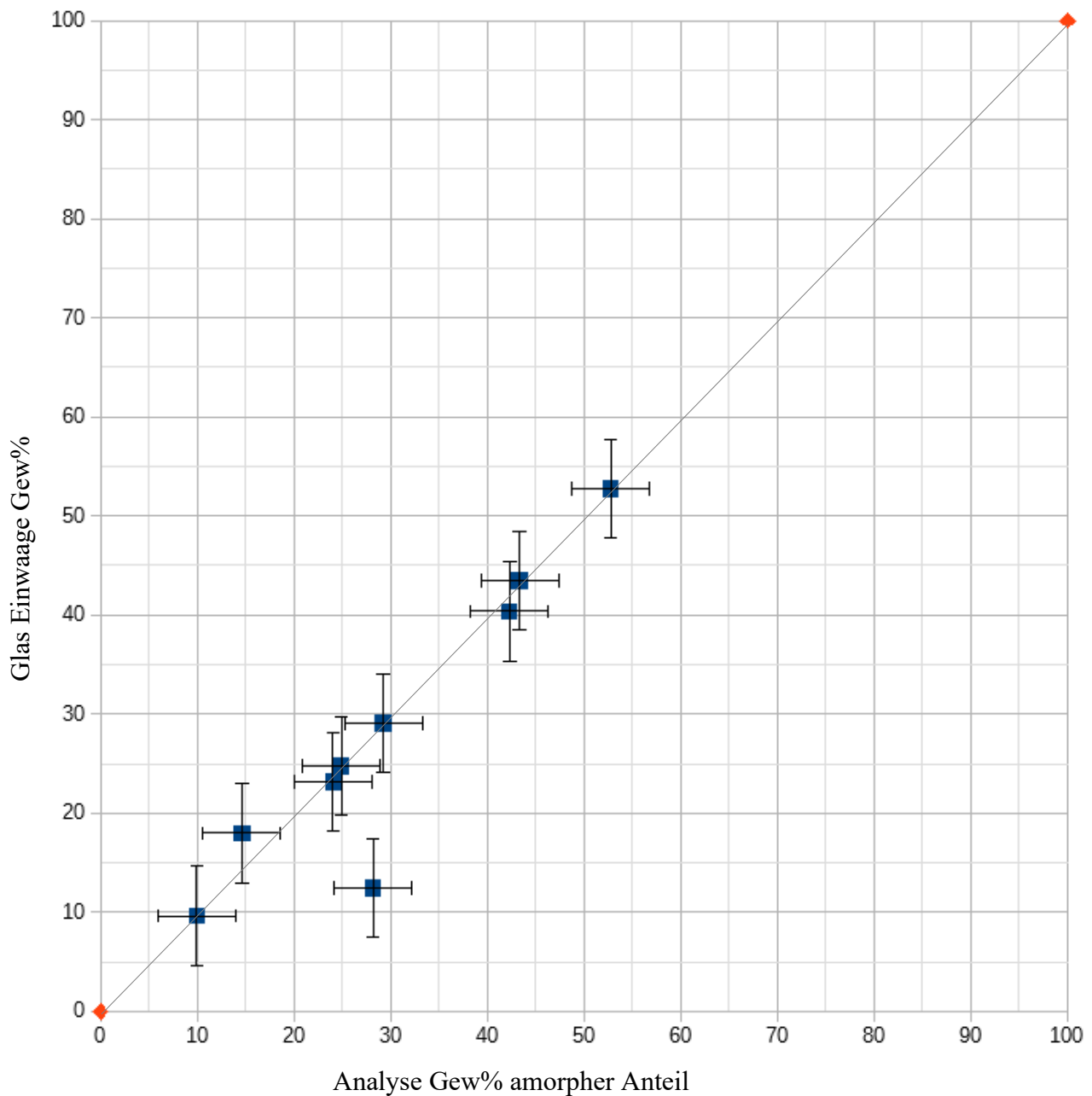
Probe	Einwaage (Gew%)		I/Ic (Anatas)
	Anatas	Quartz	
1802-0102+	9,61	90,39	3,35
1802-0304+	19,72	80,28	3,63
2002-0809+	28,67	71,33	2,01
2002-0506+	39,94	60,06	2,13
1802-0506+	50,44	49,56	1,62
1902-0910+	59,50	40,5	3,71
2020-0102+	68,57	31,43	2,33
1902-1112+	79,80	20,2	2,57
2020-0304+	89,20	10,8	2,81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

Der experimentell ermittelte I/Ic 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

Verfahren 1 Interner Standard

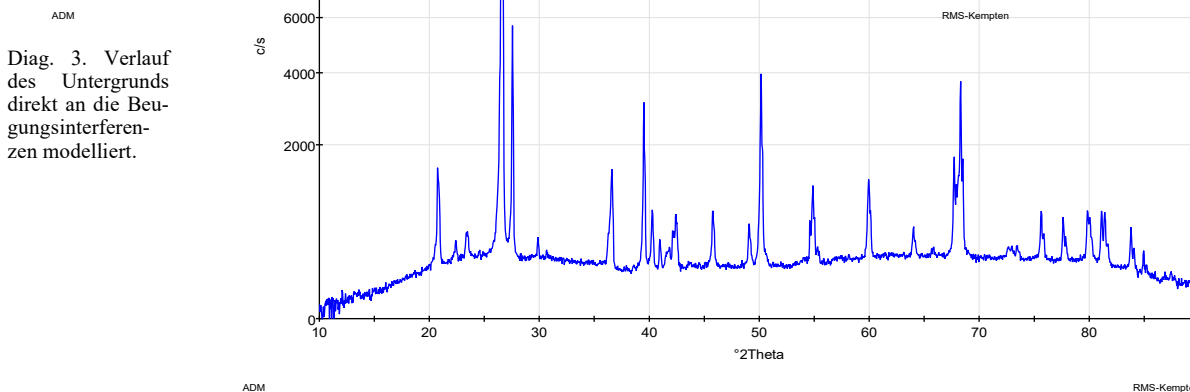
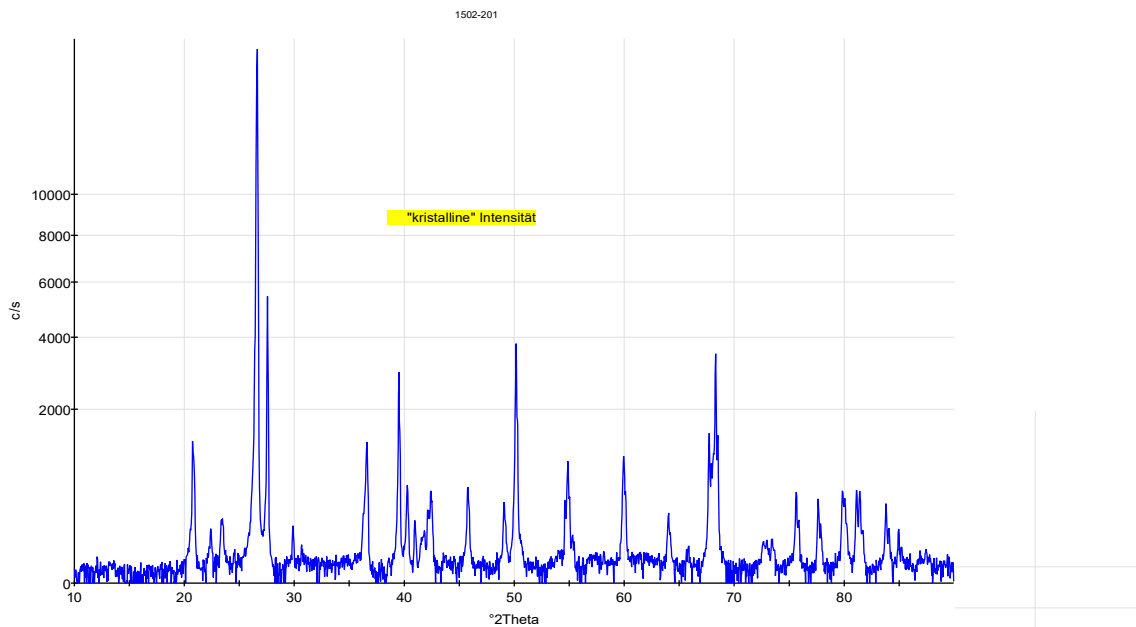
Aus zerstoßenem und gemahlenen Fensterglas, Quartz und dem oben beschriebenen technischen Anatas-Material wurden verschiedene Mischungen mit bekannten Mengenverhältnissen hergestellt. Diese Proben wurden im Standardverfahren mit Cu-K_α Strahlung gemessen (10° – 90° 2θ, Schrittweite 0,02° 2θ, Meßzeit 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.



Diag. 2. Bestimmung des amorphen Anteils mit Hilfe eines internen Standards.

Verfahren 2 Untergrundhalo

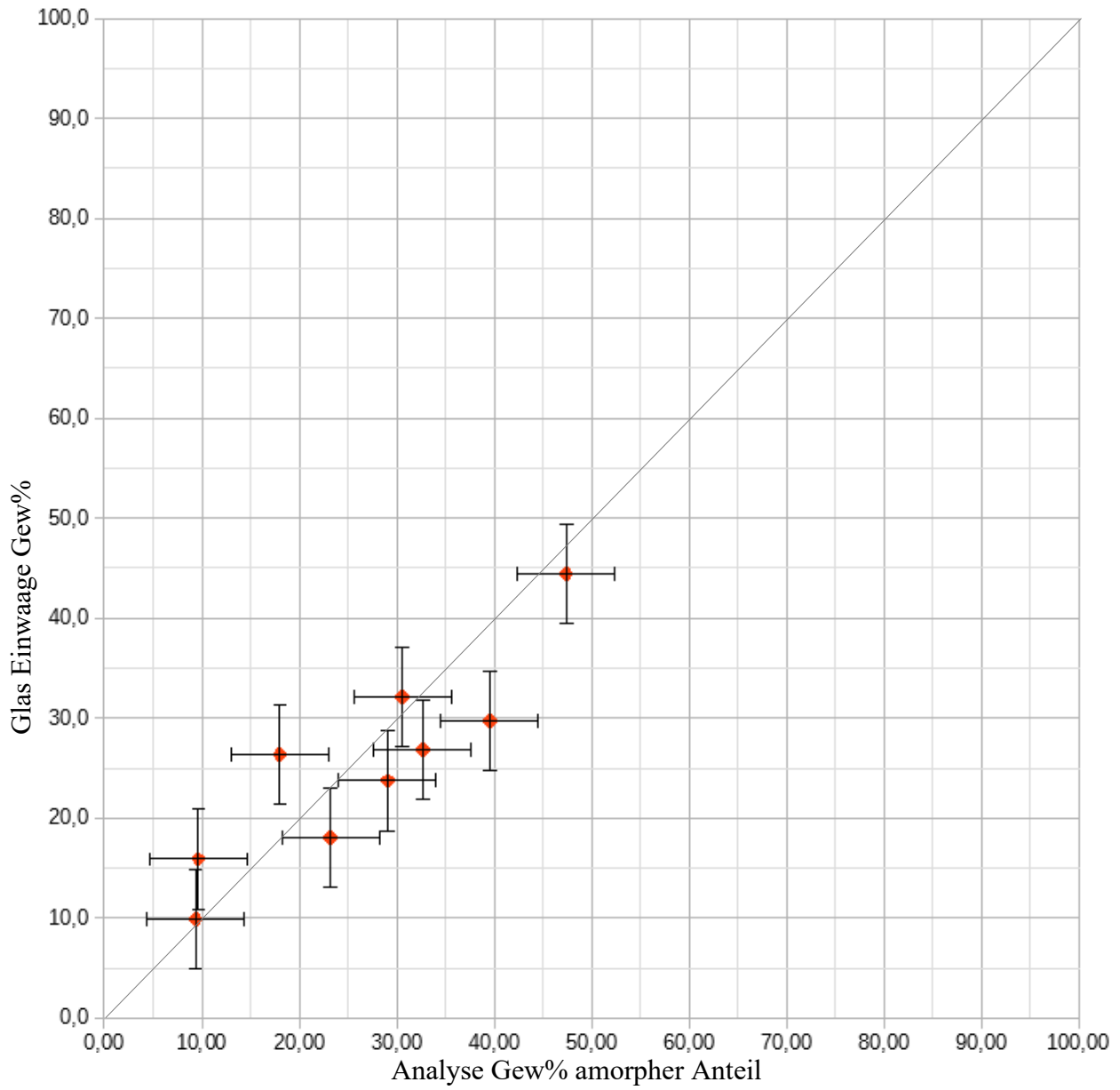
Aus den Datensätzen der einzelnen Proben wurde durch Anpassung des Verlaufs der Untergrundkurve der kristalline Intensitätsanteil und die Gesamtintensität integriert. Die Differenz der beiden Summenintensitäten ist abhängig von der Menge der amorphen Phasen in der Probe.



Diag. 3. Verlauf des Untergrunds direkt an die Beugungsinterferenzen modelliert.

Diag. 4. 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.

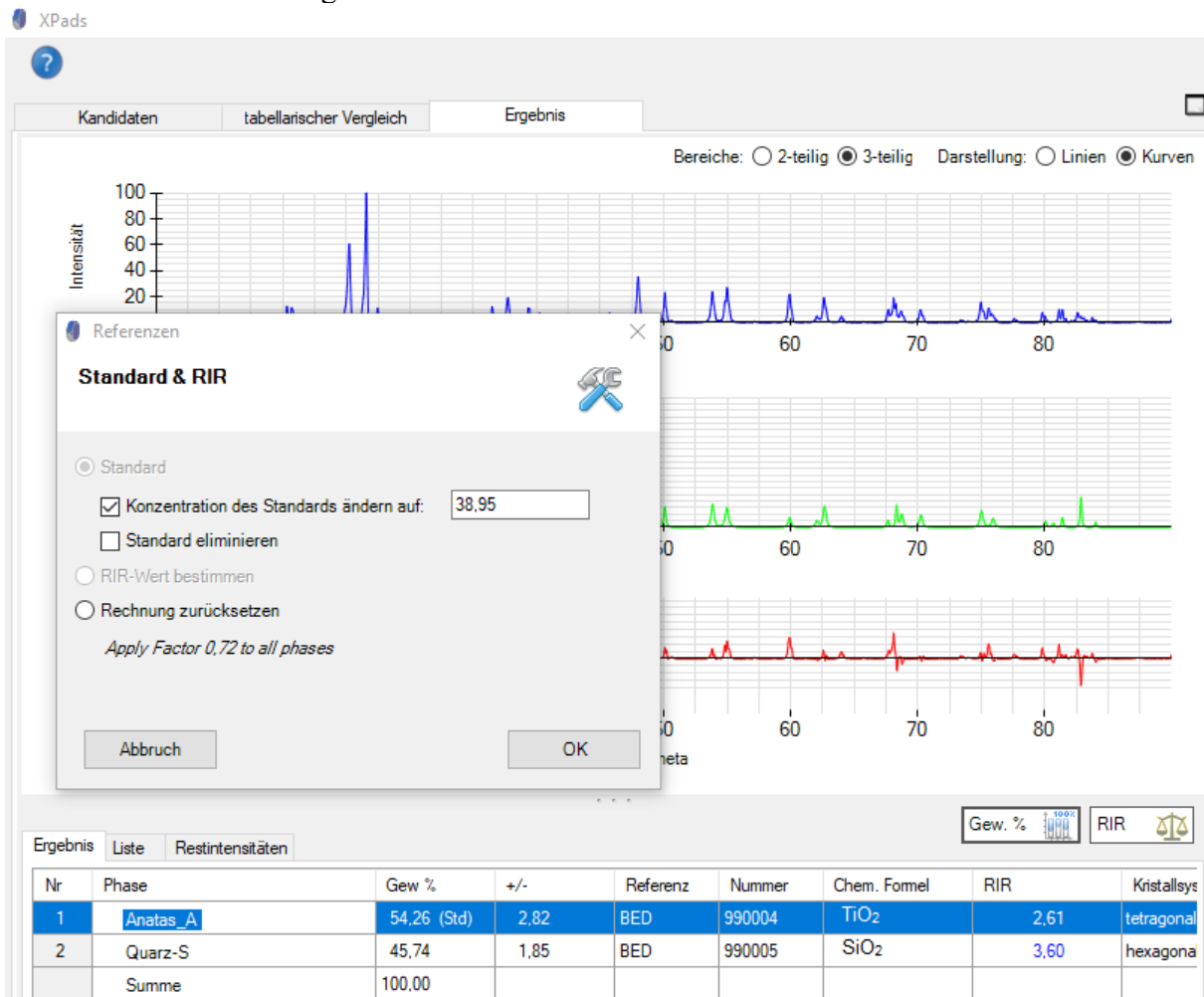


Diag. 5. Bestimmung des amorphen Anteils mit Hilfe des Untergrundhalos.

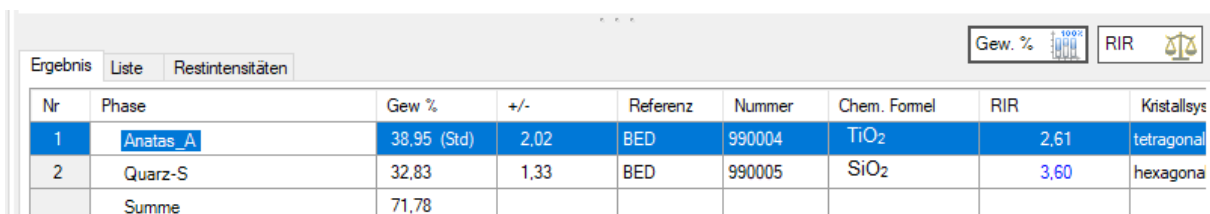
Durchführung

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.



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



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:

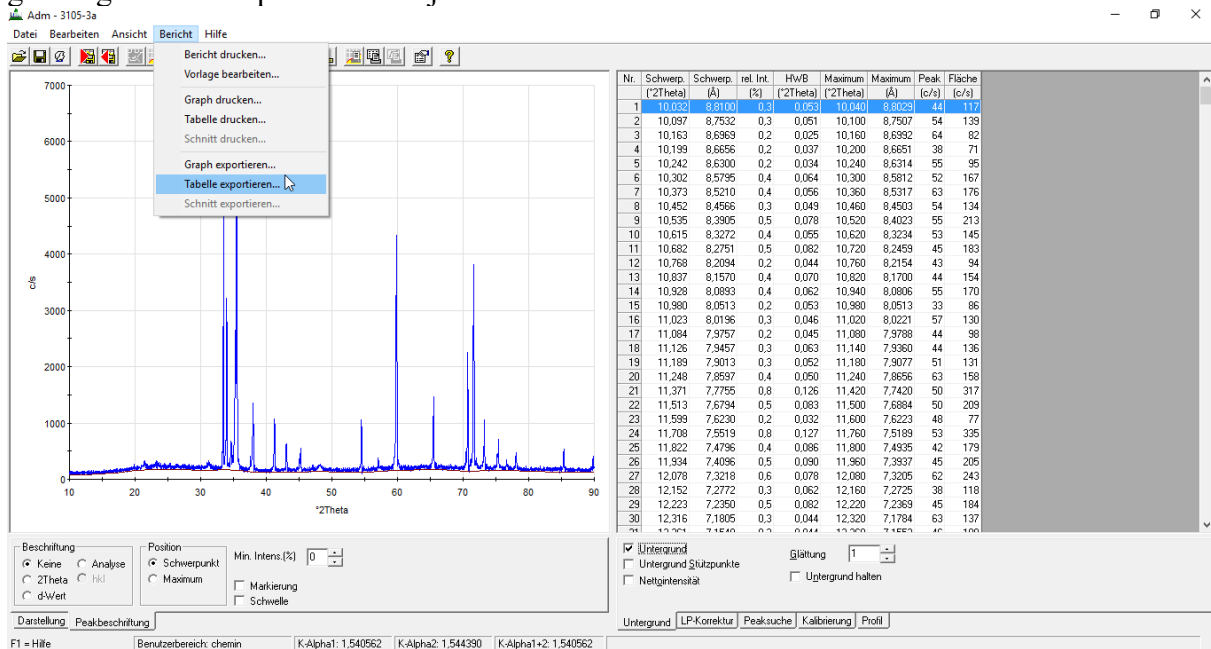


Abb.: Diffraktogramm mit Untergrundglättung 1 (minimaler Wert) und min. Intensität 0

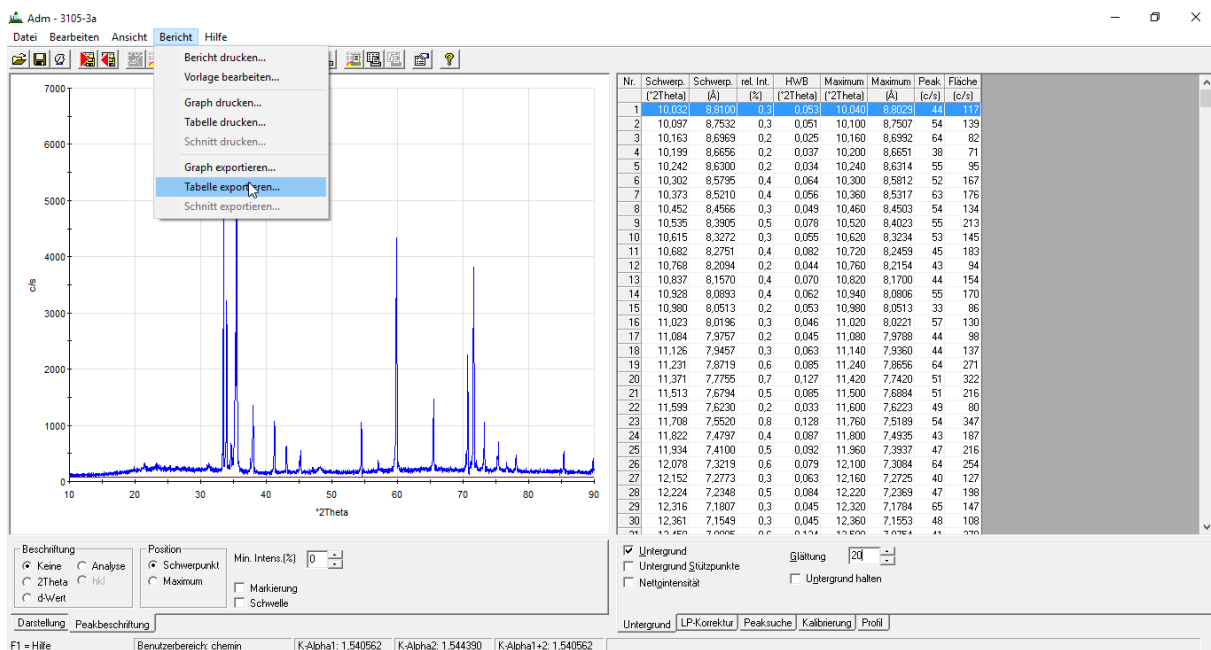
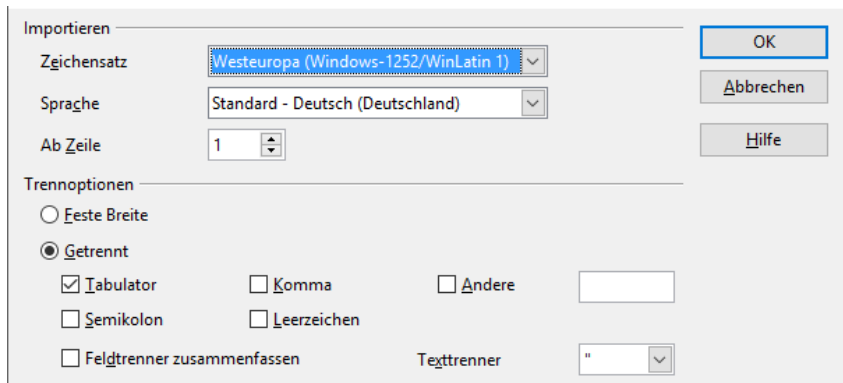


Abb.: Diffraktogramm mit Untergrundglättung 20 (maximaler Wert) und min. Intensität 0



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

Addieren Sie die Spalten mit den Flächenintensitäten

Untergrunddämpfung =1														Untergrunddämpfung =20													
Nr.	Schwerp. ($^{\circ}2\Theta$) (Å)	Schwerp. (Å)	rel. Int. (%)	HWB ($^{\circ}2\Theta$)	Maximum ($^{\circ}2\Theta$)	Maximum (Å)	Peak (c/s)	Fläche (c/s)							Nr.	Schwerp. ($^{\circ}2\Theta$) (Å)	Schwerp. (Å)	rel. Int. (%)	HWB ($^{\circ}2\Theta$)	Maximum ($^{\circ}2\Theta$)	Maximum (Å)	Peak (c/s)	Fläche (c/s)				
1	1	10.032	8.81	0.3	0.053	10.04	8.8029	44	117							1	10.032	8.81	0.3	0.053	10.04	8.8029	44	117			
2	2	10.097	8.7532	0.3	0.051	10.1	8.7507	54	139							2	10.097	8.7532	0.3	0.051	10.1	8.7507	54	139			
3	3	10.163	8.6969	0.2	0.025	10.16	8.6992	64	82							3	10.163	8.6969	0.2	0.025	10.16	8.6992	64	82			
4	4	10.199	8.6656	0.2	0.037	10.2	8.6651	38	71							4	10.199	8.6656	0.2	0.037	10.2	8.6651	38	71			
5	5	10.242	8.63	0.2	0.034	10.24	8.6314	55	95							5	10.242	8.63	0.2	0.034	10.24	8.6314	55	95			
6	6	10.302	8.5795	0.4	0.064	10.3	8.5812	52	167							6	10.302	8.5795	0.4	0.064	10.3	8.5812	52	167			
7	7	10.373	8.521	0.4	0.056	10.36	8.5317	63	176							7	10.373	8.521	0.4	0.056	10.36	8.5317	63	176			
8	8	10.452	8.4566	0.3	0.049	10.46	8.4503	54	134							8	10.452	8.4566	0.3	0.049	10.46	8.4503	54	134			

715	711	87.097	1.118	0.5	0.087	87.1	1.118	48	209	711	88.217	1.1067	1.6	0.14	88.2	1.1069	98	686
716	712	87.212	1.1168	0.8	0.125	87.22	1.1168	53	334	712	88.32	1.1057	0.9	0.084	88.32	1.1057	94	393
717	713	87.378	1.1151	1.1	0.184	87.32	1.1157	48	446	713	88.418	1.1047	1.2	0.117	88.4	1.1049	89	518
718	714	87.529	1.1136	0.5	0.061	87.54	1.1135	63	193	714	88.64	1.1025	2.9	0.228	88.66	1.1023	108	1231
719	715	87.606	1.1128	0.8	0.076	87.58	1.1131	83	319	715	88.822	1.1007	0.9	0.073	88.82	1.1007	103	375
720	716	87.75	1.1114	0.9	0.097	87.76	1.1113	74	360	716	88.889	1.1001	0.7	0.06	88.88	1.1001	100	299
721	717	87.844	1.1104	0.3	0.042	87.84	1.1105	55	116	717	88.987	1.0991	1.4	0.126	88.94	1.0996	97	610
722	718	87.916	1.1097	0.9	0.104	87.88	1.1101	68	355	718	89.079	1.0982	0.5	0.045	89.08	1.0982	92	208
723	719	88.078	1.1081	0.7	0.13	88.06	1.1083	43	281	719	89.134	1.0977	0.7	0.064	89.14	1.0976	99	318
724	720	88.224	1.1066	0.8	0.124	88.2	1.1069	53	331	720	89.195	1.0971	1	0.08	89.18	1.0972	105	420
725	721	88.32	1.1057	0.4	0.069	88.32	1.1057	50	172	721	89.286	1.0962	0.9	0.074	89.3	1.0961	103	382
726	722	88.416	1.1047	0.5	0.094	88.4	1.1049	45	209	722	89.386	1.0952	1.6	0.124	89.38	1.0953	113	700
727	723	88.612	1.1028	0.9	0.115	88.66	1.1023	64	366	723	89.514	1.094	0.9	0.055	89.52	1.0939	141	390
728	724	88.726	1.1017	0.5	0.086	88.74	1.1015	46	196	724	89.56	1.0935	0.7	0.046	89.56	1.0935	136	313
729	725	88.824	1.1007	0.4	0.053	88.82	1.1007	59	156	725	89.629	1.0929	1.4	0.111	89.6	1.0932	108	599
730	726	88.888	1.1001	0.3	0.044	88.88	1.1001	56	124	726	89.826	1.091	7.2	0.19	89.82	1.0911	327	3097
731	727	88.969	1.0993	0.5	0.077	88.94	1.0996	53	203									
732	728	89.059	1.0984	0.3	0.056	89.08	1.0982	48	136									
733	729	89.138	1.0976	0.4	0.052	89.14	1.0976	55	144									
734	730	89.191	1.0971	0.5	0.066	89.18	1.0972	61	203									
735	731	89.293	1.0961	0.4	0.056	89.3	1.0961	59	166									
736	732	89.384	1.0952	0.9	0.103	89.38	1.0953	69	356									
737	733	89.521	1.0939	0.4	0.036	89.52	1.0939	98	176	Gesamtintensitätssu* 770396								
738	734	89.561	1.0935	0.5	0.04	89.56	1.0935	93	184	kristalline Intensität 473747								
739	735	89.628	1.0929	0.8	0.106	89.6	1.0932	65	341	amorpher Anteil 296649 38,51%								
740	736	89.825	1.091	6	0.17	89.82	1.0911	284	2413									
741																		
742						Summe		473747										
743																		

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.

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, RMSKempton, www.RMSKempton.de

.