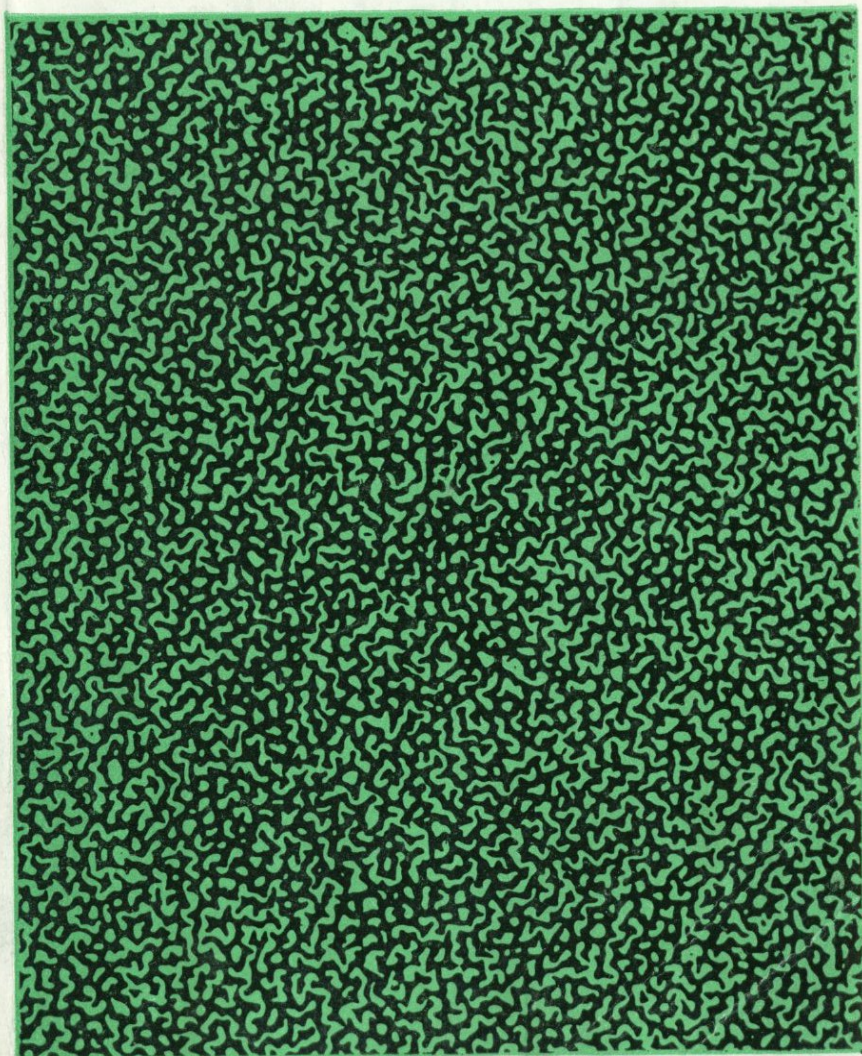


Л. С. Зевин, Л. Л. Завьялова

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ  
РЕНТГЕНО-  
ГРАФИЧЕСКИЙ  
ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ**



Л. С. ЗЕВИН, Л. Л. ЗАВЬЯЛОВА

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНО- ГРАФИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

1472



ИЗДАТЕЛЬСТВО „НЕ Д Р А“  
Москва 1974



Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М., «Недра», 1974, 184 с.

В книге изложены методы количественного рентгеновского фазового анализа и описана современная аппаратура. Большое внимание уделено вопросам эксперимента, включая способы юстировки и контроля за работой дифрактометров, методам препарирования и измерения интенсивности дифракционных отражений. Рассматриваются примеры анализа разнообразных минеральных объектов. Книга рассчитана на работников рентгеновских лабораторий научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий.

Табл. 26, ил. 53, список лит. — 235 назв.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние два десятилетия рентгенография превратилась в один из важнейших и фундаментальных методов исследования вещества. Об этом можно судить по росту числа рентгеновских лабораторий, которые организуются не только в научно-исследовательских институтах, но и на предприятиях.

Наиболее широко рентгено-дифракционными методами исследуют поликристаллические вещества. Идея использования рентгенографического метода для количественного фазового анализа не нова, но действительно массовым этот метод стал благодаря дифрактометрам.

После основополагающих работ Г. Клуга и Л. Александера по дифрактометрическому фазовому анализу в периодической печати опубликованы сотни статей, посвященных методическим разработкам и приложению метода к исследованию самых разнообразных веществ. Методы рентгенографического количественного фазового анализа описаны в курсах по рентгенографии, в том числе «Рентгенографии кристаллов» А. Гинье и «Рентгенографии металлов и полупроводников» Я. С. Уманского.

Однако в книгах такого широкого плана трудно рассмотреть все детали одного метода. Возникла необходимость создания специальной книги (практического руководства) по рентгенографическому количественному фазовому анализу. Помимо изложения современных методов количественного рентгенографического фазового анализа, авторы уделили внимание ряду практических вопросов, связанных с юстировкой аппаратуры, способами подготовки пробы, препарированием и т. п., поскольку пренебрежение деталями часто приводит к отрицательным результатам. Материалом для написания книги послужили многочисленные публикации в периодической печати, а также работы, выполненные авторами в НИИАсбестцемент и Ирриредмет.

Книга рассчитана на читателя, имеющего представление о природе, свойствах, способах генерации рентгеновских лучей и взаимодействии их с веществом, в частности о характере дифракционной картины, создаваемой поликристаллическим образцом.

Авторы приносят благодарность сотрудникам физических лабораторий НИИ Асбестцемента и Иргиредмета, участвовавшим в работах по количественному фазовому анализу, а также Е. К. Васильеву и И. В. Михеевой, консультациями которых авторы пользовались при написании книги.

## ВВЕДЕНИЕ

Определение вещественного состава горных пород и руд — одна из основных задач минералогического исследования. Почти столетие для этой цели используются два хорошо разработанных метода: количественный химический анализ элементного состава пробы и микроскопический качественный минералогический анализ. Очевидно, что исчерпывающей характеристикой вещественного состава любой минеральной пробы является ее количественный минеральный (фазовый) состав. Химический валовый состав пробы далеко не всегда достаточен. Хорошо, например, известна различная технологическая ценность минералов, содержащих один и тот же полезный элемент и совместно встречающихся в полиминеральных рудах (бокситы, руды черных и цветных металлов и т. д.).

В ряде сравнительно простых случаев по результатам, полученным двумя названными методами, можно расчетным путем определить количественный фазовый состав. Такой расчет чрезвычайно чувствителен к ошибкам элементного химического анализа. Дополнительные трудности определяются тем, что природные соединения обычно являются фазами переменного состава, а это трудно учесть в расчетных методах. Поэтому основные усилия направлены на разработку прямых методов количественного фазового анализа минеральных объектов. Эти методы основываются на различиях кристаллической структуры, физических или химических свойств отдельных фаз.

Петрографам хорошо известен микроскопический метод минералогического анализа, суть которого заключается в определении доли площади шлифа, занимаемой различными фазами [18]. Однако этот метод трудоемкий. Новые перспективы открываются в связи с разработкой автоматических систем анализа изображений, но микроскопическим методом анализируются лишь крупнозернистые породы.

В настоящее время для определения вещественного состава горных пород и руд пользуются химическим фазовым анализом, основанным на различной растворимости минералов в воде, кислотах и щелочах. Аппаратура, с помощью которой осуществляют анализ, проста. Разработаны методики для анализа руд цветных и черных металлов и продуктов их переработки. Этому методу посвящены

многочисленные публикации [74, 80, 81]. Существенными недостатками химического метода являются сравнительно большая длительность и трудоемкость анализа, необходимость разработки специальных методик для каждого анализируемого объекта. Кроме того, трудно добиться полной селективности действия растворителей. Наряду с растворением анализируемой фазы обычно происходит частичное растворение сопутствующих фаз, что особенно нежелательно при анализе малых содержаний [80].

Методы анализа, основанные на определении физических свойств пробы, обычно отличаются высокой экспрессностью и сравнительно легко поддаются автоматизации. Например, высокая магнитная восприимчивость магнетита послужила основой для определения его содержания в рудах некоторых месторождений [74]. Для хризотил-асбеста обнаружена высокая диэлектрическая проницаемость при ориентации волокна параллельно электрическому полю. Это явление было учтено при разработке полуавтоматического прибора для определения содержания волокна в руде [68]. Разработанные приборы обладают достаточно высокой чувствительностью и точностью. Однако совершенно ясен и основной недостаток этих методов — они применимы лишь для анализа отдельных минералов.

Среди структурно-чувствительных хорошо известны рентгенографический метод и метод инфракрасной спектроскопии. Последний обычно используется для уточнения деталей структуры, диагностики и редко для количественного фазового анализа. Рентгенограмма порошка каждой кристаллической фазы является ее своеобразным диагностическим признаком. Величины межплоскостных расстояний  $d_i$  и относительных интенсивностей дифракционных пиков  $J_i$  не зависят от присутствия в образце дополнительных фаз.

Качественный анализ обычно проводится путем сопоставления измеренного набора  $\{d_i; J_i\}$  с наборами  $\{d_i; J_i\}$  для чистых минералов, присутствие которых возможно в анализируемой пробе. Последние приводятся в ряде рентгенометрических определителей [63; 99]. Количественный рентгенографический фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционных пиков определяемой фазы от ее содержания в образце  $J_i = f(C_i)$ . Эта связь иногда может быть довольно сложной и служит предметом специального рассмотрения.

Среди достоинств рентгенографического метода следует прежде всего отметить его универсальность: возможность анализировать содержание в образце практически любой кристаллической фазы, используя для этого какую-либо из сравнительно небольшого числа возможных методик. Чувствительность метода определяется индивидуальными особенностями каждой фазы. Обычно она удовлетворительна, иногда достигает 0,01% и редко превышает 1%. Общая погрешность рентгенографического анализа в зависимости от «качества» определяемой фазы может составлять 1—10% относительных. По этому параметру рентгенографический метод довольно близок к химическому, причем много формального сходства есть во влиянии

вещающей среды, генетических особенностей пробы и т. п. Например, может быть различной растворимость одного и того же минерала из разных месторождений, так же как может быть различной для тех же минералов интенсивность дифракционных пиков.

Рентгенографический метод обладает преимуществом в экспрессности и большими возможностями автоматизации. Вполне реально довести время, затрачиваемое на анализ одной фазы, до нескольких минут. Выходная информация обычно имеет форму, удобную для последующего использования в электронной машине или какой-либо системе управления. В то же время для современного рентгенографического фазового анализа нужна сравнительно сложная аппаратура.

Эффективность рентгенографического метода особенно заметна, если результат анализа получен быстро (например, для контроля технологического процесса), анализы носят массовый характер и анализируются многофазные образцы. Доступность количественных анализов в достаточно большом объеме открывает перед геологами совершенно новые перспективы. Даже при работе со сравнительно неэффективной аппаратурой удалось провести детальное исследование рудного тела, образованного сложными карбонатными породами [94].

Существенным недостатком рентгенографического метода является заметное влияние химического состава и дисперсности пробы, а в ряде случаев дефектов структуры на интенсивность дифракционных пиков. Ряд специальных приемов (например, введение внутреннего стандарта) позволяет за счет усложнения методики частично учесть указанные источники погрешностей, но правильность рядовых анализов имеет порядок 5—10% относительных. Такая погрешность обычно удовлетворительна.

## Глава I

# МЕТОДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

### § 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Рентгеновский количественный анализ основывается на следующих положениях, вытекающих из теории дифракции рентгеновских лучей: 1) дифракционная картина, т. е. расположение и интенсивность максимумов на дифрактограмме, характеризует данное кристаллическое вещество и образуется независимо от присутствия в смеси других составляющих; 2) интенсивность дифракционных максимумов в первом приближении пропорциональна концентрации фазы в смеси.

Исходя из указанных основных положений, все методы рентгеновского количественного анализа принципиально сводятся к определению концентрации фазы в смеси по установленной теоретически или экспериментально зависимости между интенсивностью дифракционного максимума  $J_i$  и содержанием фазы. Поскольку интенсивность дифракционных максимумов зависит от целого ряда факторов, то установление точной аналитической зависимости интенсивности от концентрации фазы в большинстве случаев представляет сложную задачу и является основным объектом исследований при разработке любого метода количественного рентгеновского фазового анализа.

Интегральную интенсивность дифракционного максимума определяемой  $i$ -той фазы с некоторой объемной концентрацией  $v_i$  можно представить соотношением [17]

$$J_i = k_1 k_2 k_3 A(\theta; \mu) v_i dV, \quad (I,1)$$

где  $k_1 = \frac{e^4}{m^2 C^4}$  — коэффициент, определяемый фундаментальными физическими постоянными;  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона;  $C$  — скорость света;  $k_2 = \frac{J_0 \lambda^3}{32\pi R}$  — коэффициент, определяемый условиями эксперимента;  $J_0$  — интенсивность первичного пучка;  $R$  — радиус гониометра;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;

$k_{3i}$  — коэффициент, определяемый кристаллической структурой фазы и равный

$$k_{3i} = \frac{1 + \cos^2 2\theta_i}{\cos \theta_i \sin^2 \theta_i} M_{hkl} |F_{hkl}|^2 N_i^2,$$

$\theta_i$  — брегговский угол;  $M_{hkl}$  — множитель повторяемости;  $|F_{hkl}|^2$  — структурный фактор (с учетом температурного множителя);  $N_i$  — число элементарных ячеек в единице объема;  $A(\theta; \mu)$  — множитель поглощения;  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей;  $v_i$  — объемная концентрация;  $dV$  — элемент объема образца.

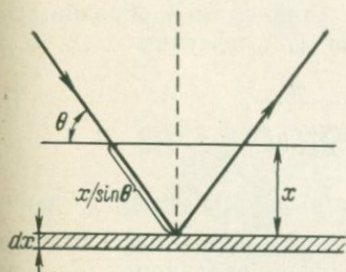


Рис. 1. Ход рентгеновских лучей в образце

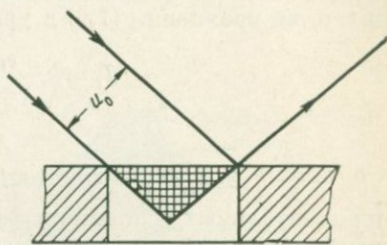


Рис. 2. Сечение облучаемого объема образца (заштриховано сеткой)

Выражение (I,1) принципиально определяет зависимость интенсивности дифракционного максимума от всех основных характеристик вещества и положения максимума и позволяет установить связь между величинами  $J_i$  и  $v_i$ .

Определим множитель поглощения  $A(\theta_i; \mu)$  для случая съемки в дифрактометре с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Предположим, что образец является бесконечно толстым и однородным\*. Интенсивность отражения слоем образца толщиной  $dx$ , находящимся на глубине  $x$  (рис. 1), будет равна

$$dJ_i = k_1 k_2 k_{3i} v_i \frac{U_0}{\sin \theta} e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}} dx, \quad (I,2)$$

где  $\frac{U_0}{\sin \theta}$  — облучаемая поверхность образца (полагаем, что облучаемая поверхность меньше полной поверхности образца);  $U_0$  — сечение первичного пучка у оси гониометра;  $\frac{2x}{\sin \theta}$  — путь падающего и отраженного лучей в образце.

\* Понятие однородности употребляется здесь в следующем смысле. Пройдя в образце некоторый путь  $Z$ , рентгеновские лучи ослабляются в  $e^{-\mu Z}$  раз. Выделим в образце объемы с линейными размерами  $Z$  настолько малыми, что  $e^{-\mu Z} \approx 1$ . В однородном образце химический состав и плотность выделенных таким образом объемов постоянны.

Интегрируя (I,2) в пределах от 0 до  $\infty$ , получим

$$J_i = k_1 k_2 k_{3i} v_i U_0 \frac{1}{2\mu}. \quad (I,3)$$

Таким образом, множитель поглощения  $A = \frac{1}{2\mu}$ . Так как концентрации обычно определяются в весовых долях ( $c_i$ ), то осуществим переход от объемной концентрации к весовой

$$c_i = v_i \frac{\rho_i}{\rho}, \quad (I,4)$$

где  $\rho_i$  и  $\rho$  — плотность соответственно  $i$ -той фазы и образца. Подставив  $v_i$  из уравнения (I,4) в уравнение (I,3), получим

$$J_i = k_i \frac{c_i}{\rho_i \mu_i^*} = k_i \frac{c_i}{\rho \sum_{i=1}^n c_i \mu_i^*}, \quad (I,5)$$

где  $k_i = \frac{\rho}{2} k_1 k_2 k_{3i} U_0$  — постоянный для данной фазы и данных экспериментальных условий коэффициент;  $\mu^* = \mu/\rho$  — массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей образцом;  $\mu_i^*$  — массовый коэффициент поглощения  $i$ -той фазой;  $n$  — число фаз в образце.

Уравнение (I,5) является основным для последующей разработки методов количественного фазового анализа.

Оценим справедливость допущений, сделанных при выводе уравнения (I,5). Прежде всего облучаемый объем не является бесконечным, а вследствие конечных размеров сечения первичного пучка и держателя образца представляет собой трехгранную призму (рис. 2). В результате множитель поглощения запишется [170]

$$A = \frac{1}{2\mu} \Phi(\theta),$$

$$\Phi(\theta) = 1 - \frac{e^{-\frac{2\mu g}{\sin 2\theta}}}{2\mu g} \sin 2\theta,$$

где  $g$  — ширина пучка в горизонтальной плоскости ( $g = U_0/H_p$ , где  $H_p$  — высота облучаемой поверхности образца).

Обычно  $g = 1-4$  мм и при  $\mu 100 \text{ см}^{-1}$  ( $\Phi(\theta) - 1$ )  $< 0,01$ , и поправка  $\Phi(\theta)$  существенно только для слабопоглощающих материалов. Если точка пересечения средних лучей первичного и отраженного пучков не совпадает с центром образца, что может быть при небольших отклонениях от точной юстировки, форма рассеивающего объема оказывается более сложной и является неправильной четырехгранной призмой [10]. Однако сделанный выше вывод оказывается справедливым и в этом случае.

В подавляющем большинстве случаев при анализе минерального сырья используются порошковые образцы, которые нельзя считать однородными в указанном выше смысле, даже если эти порошки

однофазные. Гранулометрию и абсорбционную способность порошков удобно характеризовать величиной линейного коэффициента поглощения  $\mu$  и средним линейным размером зерна  $d$ . В ряде работ приводится полуэмпирическая зависимость интенсивности дифракционного максимума от плотности и гранулометрии однофазного образца [119; 235]

$$J = J_0 \left[ 1 - \frac{(1-\psi)^2}{2} \mu d \right], \quad (I,6)$$

где  $J$ ;  $J_0$  — интенсивности отражения соответственно сплошным и пористым образцом;  $\psi$  — отношение плотности (объемной массы) порошкового образца к плотности сплошного вещества.

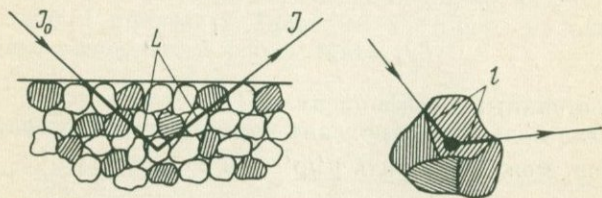


Рис. 3. Ход рентгеновских лучей в порошке средней крупности

Более детальные исследования [145] показали, что отношение  $J/J_0$  зависит от угла  $\theta$ . Однако для  $\mu d < 0,5$  и углов  $2\theta$  в интервале от  $15^\circ$  до  $50^\circ$  эта зависимость сравнительно слабая. Обычно для порошковых образцов величина  $\psi = 0,5-0,6$ . При  $\psi = 0,6$  и  $\mu d = 0,5$  поправка к  $J_0$ , согласно уравнению (I,6), составит около 4%. Однако для количественного фазового анализа важна не абсолютная величина поправки, а возможные изменения интенсивности, связанные с колебаниями плотности образца. Согласно уравнению (I,6) имеем

$$\frac{\Delta J}{J} \% \approx 100 (1-\psi) \mu d \Delta \psi. \quad (I,7)$$

При  $\psi = 0,6$ ,  $\mu d = 0,5$  и  $\Delta \psi = 0,10$  погрешность  $\Delta J/J_0 \approx 2\%$ . Обычно при перенабивках образца плотность воспроизводится так, что величина  $\Delta \psi < 0,05$ .

Неоднородными являются и многофазные образцы (причем не только пористые, но и сплошные), если коэффициенты поглощения рентгеновских лучей разными фазами значительно различаются [111]. На рассмотрении этого эффекта следует остановиться подробнее, так как неоднородность такого рода существенно влияет на интенсивность дифрагированного пучка.

Рассмотрим отражение рентгеновских лучей от порошка, являющегося смесью двух или более кристаллических веществ, полагая, что кристаллики разных фаз имеют одинаковую крупность (рис. 3). Пусть  $\delta V$  — элемент объема кристаллика  $i$ -той фазы, находящегося в отражающем положении,  $c_i$  — массовая концентрация  $i$ -той фазы в смеси;  $\mu_i$  — линейный коэффициент поглощения  $i$ -той фазы;

$\mu'$ ,  $\rho'$  — средний линейный коэффициент поглощения и средняя плотность порошкового образца;  $\bar{\mu}$ ;  $\bar{\rho}$  — то же, для сплошного вещества с тем же фазовым составом, что и порошок;  $l$  — путь рентгеновского луча в кристаллике  $i$ -той фазы;  $L$  — общий путь рентгеновского луча в образце.

Рентгеновский луч проходит в порошковом образце путь, заполненный частицами вещества, равный  $L \frac{\rho'}{\rho}$ . На пути  $(L \frac{\rho'}{\rho} - l)$  действует средний линейный коэффициент поглощения  $\bar{\mu}'$ , а в кристаллике вдоль пути  $l$  — коэффициент поглощения  $\mu_i$ . Интенсивность рассеяния элементом объема кристаллика  $\delta V$ , определится

$$\delta J_i = m_i e^{-\mu \left( L \frac{\rho'}{\rho} - l \right) - \mu_i l}, \quad (I,8)$$

где  $m_i$  — постоянный коэффициент.

Считая, что излучение проходит через достаточно большое число кристалликов, можно принять  $\mu'/\rho' = \bar{\mu}/\bar{\rho}$ , поэтому

$$\delta J_i = m_i e^{-\bar{\mu} L} e^{-(\mu_i - \bar{\mu}) l} \delta V. \quad (I,9)$$

Значение первой экспоненты  $e^{-\bar{\mu} L}$  зависит только от пути рентгеновских лучей в образце, значение второй экспоненты  $e^{-(\mu_i - \bar{\mu}) l}$  — только от пути рентгеновских лучей в кристаллике. Если  $|\mu_i - \bar{\mu}| d < 0,01$ , т. е. размеры кристалликов и разница в поглощении смесью и отражающей частицей достаточно малы, то значение второй экспоненты  $e^{-(\mu_i - \bar{\mu}) l}$  близко к единице. Обычно порошки такой крупности называются тонкими. Для этих порошков интегрирование выражения (I,9) в пределах от 0 до  $\infty$  приводит к уже известному уравнению (I,5). Для порошков с  $|\mu_i - \bar{\mu}| d > 0,01$  необходимо найти среднее значение второй экспоненты. Усредненное по объему кристаллика оно равно

$$\tau_i = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} e^{-(\mu_i - \bar{\mu}) l} dV \quad (I,10)$$

и называется фактором поглощения кристаллика ( $\Delta V$  — объем кристаллика).

Интенсивность отражения от всего кристаллика определится следующим образом:

$$(dJ_i)^0 = m_i \tau_i \Delta V e^{-\mu L}. \quad (I,11)$$

Дальнейшее рассмотрение аналогично проведенному выше при выводе уравнения (I,3). В результате получим

$$J_i = k_i \frac{v_i}{\mu} \tau_i \quad (I,12)$$

или, перейдя к массовой концентрации,

$$J_i = k_i \frac{c_i}{\rho_i \mu^*} \tau_i. \quad (I,13)$$

В отличие от формулы для «тонких» порошков (I,5) в выражении (I,13) присутствует фактор поглощения частиц  $\tau_i$ . Чем крупнее будут кристаллики и чем больше разница между коэффициентом поглощения определяемой фазы и смеси в целом, тем больше будет поправка  $\tau_i$ , которую необходимо ввести в значение интенсивности для тонких порошков. Очевидно, что фактор поглощения  $\tau_i$  отличен от единицы только для смеси нескольких фаз. Интегрирование выражения (I,10) можно выполнить, зная форму частиц и их ориентацию. В табл. 1 приведены значения факторов поглощения частиц кубической и сферической формы [151].

Таблица 1

Численные значения фактора поглощения для сферических и кубических частиц ( $\theta = 45^\circ$ )

$(\mu_i - \bar{\mu}) d_i$	Сферические частицы	Кубические частицы	$(\mu_i - \bar{\mu}) d_i$	Сферические частицы	Кубические частицы
0	1,000	1,000	0	1,000	1,000
0,01	0,986	0,995	-0,01	1,014	1,005
0,02	0,973	0,990	-0,02	1,027	1,010
0,03	0,960	0,985	-0,03	1,042	1,015
0,04	0,946	0,980	-0,04	1,058	1,020
0,05	0,933	0,975	-0,05	1,073	1,025
0,06	0,919	0,970	-0,06	1,091	1,030
0,07	0,906	0,965	-0,07	1,108	1,035
0,08	0,893	0,960	-0,08	1,125	1,040
0,09	0,879	0,955	-0,09	1,143	1,045
0,10	0,866	0,950	-0,10	1,162	1,050
0,2	0,753	0,900	-0,2	1,353	1,010
0,3	0,653	0,850	-0,3	1,573	1,015
0,4	0,569	0,800	-0,4	1,807	1,020
0,5	0,496	0,750	-0,5	2,036	1,025

Из табл. 1 следует, что фактор поглощения при  $|\mu_i - \bar{\mu}| d_i \approx 0,1$  не только значительно (на 5—15%) отличается от единицы, но и существенно зависит от формы частиц. Если учесть, что анализируемый материал — обычно смесь частиц разнообразных по форме и размеру, то трудно ожидать успеха в попытках внести поправку в измеренную интенсивность расчетным путем. Но в некоторых случаях эту поправку можно определить экспериментально, о чем будет сказано ниже.

Для порошков  $0,1 < |\mu_i - \bar{\mu}| d_i < 1$  («грубые» порошки) необходимо пересмотреть вывод формулы (I,13): учесть пористость образца и вероятность попадания отражающего кристаллика на пути рентгеновского пучка. В образце из таких частиц глубина

проникновения рентгеновских лучей такова, что процесс отражения не является чисто объемным или чисто поверхностным, поэтому интегрирование по глубине более правильно заменить суммированием по числу слоев.

В последних работах, посвященных этому вопросу [101; 218; 219], показано, что поправка определяется не только средним фактором поглощения кристалликов  $\tau_i$ , но и пористостью образца и распределением частиц вдоль пути рентгеновского луча. Обозначим эту комплексную поправку  $\xi_i = f(\bar{\mu}; \mu_i; d_i; \psi)$ . Тогда уравнение (1,5) запишется следующим образом:

$$J = k_i \frac{c_i}{\rho_i \mu^*} \xi_i. \quad (1,14)$$

Не имея сведений о размерах, форме, ориентации частиц, плотности образца, составе образца невозможно рассчитать величину поправки  $\xi_i$ . Есть два пути учета этого эффекта, называемого эффектом микропоглощения. Первый и наиболее общий — достаточно тонкое измельчение образца и выбор оптимального излучения с тем, чтобы эффекты микропоглощения или не сказывались, или были бы достаточно малы (нужно, естественно, исходить из требуемой точности анализа). Верхнюю границу допустимых размеров кристалликов можно определить из неравенства  $|\mu_i - \bar{\mu}| d \leq 0,1$ . В главе III будет показано, как оценивать достаточность измельчения. Второй путь — экспериментальная оценка величины  $\xi_i$ . На эталонных смесях известного состава исследуется зависимость  $J_i = f(c_i)$ . Наблюдаемые отклонения от уравнения (1,5) относят за счет микропоглощения и определяют величину  $\xi_i$ . С достаточной уверенностью это можно сделать для двухфазных объектов.

В общем случае интенсивность аналитического пика определяемой фазы является довольно сложной функцией ее концентрации и, кроме того, зависит и от концентраций остальных фаз в пробе. Даже в том случае, когда эффект микропоглощения несуществен, уравнение (1,5) допускает однозначное решение лишь при некоторых условиях, так как массовый коэффициент поглощения  $\mu^* = \sum_i \mu_i^* c_i$  определяется полным фазовым составом пробы. Ниже будет рассмотрен ряд методов, позволяющих решить полученное уравнение, связывающее интенсивность пика и концентрацию фазы.

## § 2. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ $n$ -ФАЗНОЙ СИСТЕМЫ

Полагаем, что исследуемая проба содержит  $n$  кристаллических фаз, присутствие которых надежно установлено при качественном анализе пробы. Определяются концентрации всех присутствующих в пробе фаз, так как используется условие  $\sum c_i = 1$ . На дифрактограмме исследуемой пробы выбираются  $j = n$  углов  $2\theta_j$  или интер-

валов измерения  $\Delta 2\theta_j$ , соответствующих положениям сильных пиков определяемых фаз. Дальнейшее рассмотрение приведем для случая налагающихся и свободных от наложения пиков.

### Система с наложениями аналитических пиков [160]

В общем случае рассеяние каждой фазой  $n$ -фазной смеси вносит вклад в интенсивность каждого из  $n$  выбранных дифракционных пиков. Этот вклад можно выразить следующей формулой:

$$J_{ij} = a_{ij} J_{ii}, \quad (I,15)$$

где  $J_{ij}$  — вклад, вносимый  $i$ -той фазой в  $j$ -тый пик на дифрактограмме;  $a_{ij}$  — коэффициент пропорциональности;  $J_{ii}$  — интенсивность основного пика  $i$ -той фазы.

Величина интенсивности  $J_{ij}$  определяется уравнением (I,5). (Полагаем, что исследуемые пробы можно отнести к «тонким» порошкам.) Полную интенсивность  $j$ -того пика получаем, суммируя вклады всех фаз

$$J_j = \sum_{i=1}^n J_{ii} a_{ij} = \frac{1}{\mu^*} \sum_{i=1}^n a_{ij} \frac{k_i c_i}{\rho_i}. \quad (I,16)$$

Рассмотрим отношение интенсивностей двух аналитических пиков  $S_{jn} = J_j/J_n$ . Для определенности положим, что один из этих пиков имеет номер  $n$ , тогда согласно уравнению (I,16)

$$S_{jn} \sum_{i=1}^n a_{in} \beta_i c_i = \sum_{i=1}^n a_{ij} \beta_i c_i, \quad (I,17)$$

где  $\beta_i = k_i/\rho_i$ .

Например, для дифракционного пика с  $j = 1$  имеем

$$S_{1n} (a_{1n} \beta_1 c_1 + a_{2n} \beta_2 c_2 + \dots + a_{nn} \beta_n c_n) = a_{11} \beta_1 c_1 + a_{21} \beta_2 c_2 + \dots$$

$$\dots + a_{n1} \beta_n c_n$$

или

$$c_1 \beta_1 (S_{1n} a_{1n} - 1) + c_2 \beta_2 (S_{1n} a_{2n} - a_{21}) + \dots + c_n \beta_n (S_{1n} - a_{n1}) = 0.$$

Изменяя  $j$  от 1 до  $(n - 1)$ , получим по формуле (I,17)  $n - 1$  уравнение для определения  $n$  неизвестных концентраций  $c_i$  (при  $j = n$  правая и левая части уравнения (I,17) тождественно равны). Допол-



искусственной смеси. Очевидно, что даже при малом числе фаз ( $n = 3$ ) количество уравнений вида (I,19) вырастает до 8, что исключает «ручной» расчет, но не является серьезной задачей, если используется электронная вычислительная машина.

Если постоянные  $a_{ij}$  и  $\beta_i$  известны, то неизвестные концентрации определяются путем решения системы уравнений (I,18) обычным методом Крамера.

$$c_i = \frac{|D_i|}{|D|},$$

$$\text{где } |D| = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{21} & \dots & v_{n1} \\ v_{12} & v_{22} & \dots & v_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{1, n-1} & v_{2, n-1} & \dots & v_{n, n-1} \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix}$$

определитель системы, составленный из элементов  $v_{ij} = \beta_i (S_{jn} a_{in} - a_{ij})$ , и  $D_i$  — определитель, получающийся из определителя  $|D|$  заменой столбца с номером  $i$  на столбец, составленный из свободных членов

$$D_i = \begin{vmatrix} v_{11} & \dots & v_{i-1,1} & 0 & v_{i+1,1} & \dots & v_{n1} \\ v_{12} & \dots & v_{i-1,2} & 0 & v_{i+1,2} & \dots & v_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{1, n-1} & \dots & v_{i-1, n-1} & 0 & v_{i+1, n-1} & \dots & v_{n, n-1} \\ 1 & \dots & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{I,20})$$

При числе неизвестных  $n > 3$  решение системы уравнений (I,18) «вручную» становится слишком трудоемкой операцией и в этом случае нужна машинная техника.

Такие «всеобщие» наложения дифракционных пиков всех фаз, которые положены в основу вывода уравнений (I,18), встречаются редко. Обычно имеют место частичные наложения. Если дифракционный пик фазы  $r$  свободен от наложений, то все коэффициенты  $a_{ir}$ , определяющие вклад оставшихся фаз в интенсивность пика  $r$ , равны нулю. Если далее интенсивность фазы  $r$  не вносит вклада в интенсивность остальных фаз, то будут равны нулю все  $a_{rj}$ , за исключением  $a_{rr} = 1$ . Таким образом, при частичных наложениях система уравнений (I,18) может значительно упроститься. Рассмотренный метод был проверен на трехфазных смесях  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NiO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$  [160]. Характеристика наложений приводится в табл. 2.

Относительная погрешность анализа составила от 2 до 10% при малых содержаниях фаз ( $c_i \approx 5\%$ ) и 0,3—0,5% при больших содержаниях ( $c_i = 90\%$ ).



(Суммирование производится по всем  $r$  за исключением  $r = i$ .) Для трехфазной смеси уравнения (1,23) имеют вид

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{S_{21}}{\beta_{21}} + \frac{S_{31}}{\beta_{31}} \\ p_2 &= \frac{S_{12}}{\beta_{12}} + \frac{S_{32}}{\beta_{32}} \\ p_3 &= \frac{S_{13}}{\beta_{13}} + \frac{S_{23}}{\beta_{23}} \end{aligned} \right\} \quad (1,24)$$

Может быть намечен иной, несколько отличный от рассмотренного, чисто аналитического варианта, путь решения системы уравнений (1,21). Для двух любых фаз из уравнений (1,21) можно получить

$$c_r/c_i = \beta_{ir} S_{ri}, \quad (1,25)$$

где  $\beta_{ir}$  — постоянная. Полученное уравнение позволяет определить отношение концентраций двух фаз без каких-либо предположений о содержании остальных фаз. Очевидно, что система из  $n - 1$  уравнения (1,25), дополненная условием  $\sum c_i = 1$ , позволяет определить концентрации всех  $n$  фаз [185]. Для определения величин  $c_r/c_i$  в анализируемом образце могут быть использованы линейные градуировочные графики в координатах  $S_{ri} - c_r/c_i$ , построенные на основе искусственных бинарных смесей из чистых фаз. Отметим также, что в уравнения для расчета концентраций фаз входят отношения интенсивностей аналитических пиков  $S_{ri}$ . Промежутков времени между измерениями  $J_i$  и  $J_r$  обычно небольшой и на результаты анализа не должен оказывать влияния дрейф дифрактометра.

Остановимся на способах определения постоянных  $\beta_i$  и  $\beta_{ri}$ . Следует учитывать, что  $\beta_{ri} = 1/\beta_{ir}$  и  $\beta_{ii} = 1$  и для  $n$ -фазной системы необходимо определить  $n - 1$  значение  $\beta_{ri}$ . Для чистой  $i$ -той фазы из уравнения (1,5) следует  $J_{i0} = \frac{k_i}{\rho_i \mu_i^*}$ . Отсюда имеем

$$\left. \begin{aligned} \beta_i &= \frac{k_i}{\rho_i} = J_{i0} \mu_i^* \\ \beta_{ri} &= \frac{J_{r0}}{J_{i0}} \frac{\mu_r^*}{\mu_i^*}, \end{aligned} \right\} \quad (1,26)$$

где  $J_{r0}$  и  $J_{i0}$  — интенсивности аналитических пиков для чистых фаз. Величины массовых коэффициентов поглощения  $\mu_r^*$  и  $\mu_i^*$  легко рассчитать. С другой стороны, неизвестные  $\beta_{ri}$  можно определить, анализируя двухфазные или многофазные смеси чистых фаз или же образцы с известным фазовым составом. Отметим, что в уравнения для расчета концентраций (1,22) или (1,25) входят относительные величины коэффициентов  $\beta_{ri} = \beta_r/\beta_i$ . Используя образцы известного состава, можно определить величины  $\beta_{ri}$ , а не  $\beta_i$ . Из системы уравнений (1,25) следует, что имея один образец известного состава,

содержащий все анализируемые фазы, можно получить  $n - 1$  независимое соотношение вида

$$\beta_{ri} = S_{ri} \frac{c_i}{c_r} \quad (I,27)$$

для определения  $n - 1$  неизвестной  $\beta_{ri}$ .

Желательно приготовить не одну, а несколько смесей чистых фаз с тем, чтобы усреднить рассчитанные по уравнению (I,27) коэффициенты. Из рассмотренных способов определения постоянных  $\beta_{ri}$ , основанных на анализе чистых фаз и их смесей, несомненно, нужно отдать предпочтение последнему. Определения производятся на смесях, близких к реальным. В результате, если не полностью, то частично производится учет эффекта микропоглощения при условии, что дисперсность анализируемых проб и смесей чистых фаз примерно одинакова.

Коэффициенты  $\beta_{ri}$  малочувствительны к изменениям условий регистрации, особенно если дифракционные пики с номерами  $r$  и  $i$  разделены малым угловым промежутком и примерно одинаково размыты, а препарирование не приводит к образованию текстуры. В этих условиях можно допустить межлабораторное использование коэффициентов  $\beta_{ri}$  (по крайней мере, для полуколичественного анализа), если анализируемые в разных лабораториях фазы не имеют очень существенных кристаллохимических различий. Коэффициенты  $\beta_{ri}$  приводятся в некоторых опубликованных работах [2; 187]. Например, постоянные  $k_A$  и  $k_{MgO}$  [187] следующим образом связаны с величинами  $\beta_{ri}$ :

$$\beta_{ri} = \frac{k_A}{k_{MgO}},$$

где индекс  $r$  относится к периклазу, добавляемому в известном количестве к анализируемой пробе, а индекс  $i$  — к определяемым минералам, включая полевые шпаты, кварц, кальцит, доломит, некоторые глинистые минералы [187], кристаллические фазы портландцемента [200]. Однако возможность межлабораторного использования коэффициентов  $\beta_{ri}$  маловероятна, если анализируются глинистые минералы, так как в этом случае не выполняются приведенные выше условия.

Таким образом, ход полного количественного фазового анализа при неизвестном массовом коэффициенте поглощения пробы следующий: 1) производят полный качественный анализ; 2) рассчитывают численные значения коэффициентов  $\beta_{ri}$  по дифрактограммам чистых фаз или искусственных бинарных смесей; 3) определяют интенсивности аналитических пиков всех фаз в анализируемой пробе; 4) рассчитывают полный состав пробы по формулам (I,22) или (I,25).

Приведем два примера анализа рассмотренным методом.

*Пример 1.* Анализ трехфазной системы: кальцит, анкерит, апатит. Массовые коэффициенты поглощения на излучении  $CuK_\alpha$  соответственно равны  $75,5 \text{ см}^2/\text{г}$ ;  $76,5 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $87,2 \text{ см}^2/\text{г}$ . Различие массовых коэффициентов поглощения фаз мало

(не превышает 15%), поэтому смеси с размерами частиц порядка 10 мкм можно отнести к «тонкому» порошку, а поправочный коэффициент  $\xi$  считать равным единице. Примем следующую нумерацию фаз: кальцит — 1; анкерит — 2; апатит — 3. Имея чистые фазы, определим интенсивности выбранных аналитических максимумов и рассчитаем коэффициенты  $\beta_{ri}$ , как показано в таблице.

Характеристики чистых фаз

№ фазы	Фаза	$\mu^*$ , см <sup>2</sup> /г	$J_{i0}$
1	Кальцит	75,5	3650
2	Анкерит	76,5	4300
3	Апатит	87,2	1385

Коэффициенты  $\beta_{ri}$  равны

$$\beta_{12} = \frac{J_{10}\mu_1^*}{J_{20}\mu_2^*} = \frac{3650 \cdot 75,5}{4300 \cdot 76,5} = 0,84,$$

$$\beta_{13} = \frac{J_{10}\mu_1^*}{J_{30}\mu_3^*} = \frac{3650 \cdot 75,5}{1385 \cdot 87,2} = 2,28.$$

Остальные коэффициенты  $\beta_{ri}$  определим, исходя из соотношения  $\beta_{ri} = 1/\beta_{ir}$  и  $\beta_{ri} = \frac{\beta_{rk}}{\beta_{ik}}$ .

Интенсивности аналитических максимумов в анализируемой пробе равны:  $J_1 = 550$  имп/сек;  $J_2 = 670$  имп/сек и  $J_3 = 800$  имп/сек. Соответственно  $S_{12} = J_1/J_2 = 0,82$ ;  $S_{13} = J_1/J_3 = 0,69$ . Остальные значения  $S_{ri}$  можно получить, учитывая, что  $S_{ri} = 1/S_{ir}$  и  $S_{ri} = \frac{S_{rk}}{S_{ik}}$ . Значения  $S_{ri}$  и  $\beta_{ri}$  удобно поместить в следующую таблицу.

Значения коэффициентов  $S_{ri}$  и  $\beta_{ri}$

r	$\beta_{ri}$			$S_{ri}$		
	i=1	i=2	i=3	i=1	i=2	i=3
1	1	1,19	0,44	1	1,22	1,45
2	0,84	1	0,37	0,82	1	1,19
3	2,28	2,72	1	0,69	0,84	1

Далее расчет по формуле (1,24) дает искомые значения концентраций

$$\begin{aligned} P_1 &= 4,33; & c_1 &= 19,0\%; \\ P_2 &= 4,21; & c_2 &= 19,0\%; \\ P_3 &= 0,61\%. & c_3 &= 62,0\%. \end{aligned}$$

Итак, состав анализируемой смеси следующий: кальцит — 62,0%, анкерит — 19,0%, апатит — 19,0%.

*Пример 2.* Четырехфазная система: кальцит, апатит, альбит и кварц. Массовые коэффициенты поглощения соответственно равны 75,3 см<sup>2</sup>/г; 87,2 см<sup>2</sup>/г, 33,3 см<sup>2</sup>/г и 34,9 см<sup>2</sup>/г. При разнице массовых коэффициентов поглощения в два с лишним раза можно ожидать, что будет сказываться эффект микропоглощения,

т. е.  $\gamma \neq 1$ , и для таких смесей предпочтительно определять коэффициенты экспериментально на искусственных бинарных смесях. (Для более точной оценки крупности анализируемой смеси необходимо знать хотя бы ориентировочно порядок содержания каждой фазы в смеси.) Составим искусственные бинарные смеси (например, 1 : 1): кальцит — альбит, кальцит — кварц, кальцит — апатит. Определяемые фазы пронумеруем следующим образом: кальцит — 1, апатит — 2; альбит — 3; кварц — 4. Выберем аналитические максимумы, определим интенсивность их в искусственных смесях и, используя формулу (1,26), рассчитаем коэффициенты, как показано в таблице:

Экспериментальное определение коэффициентов  $\beta_{ri}$

Смесь	$\theta$	$J_i$ , имп/сек	$\beta_{ri}$
Кальцит — апатит	29° 23'	1650	$\beta_{12} = S_{12} \cdot \frac{c_2}{c_1} = 1 \cdot \frac{1650}{600} = 2,74$
	31° 48'	600	
Кальцит — альбит	29° 23'	2260	$\beta_{13} = S_{13} \cdot \frac{c_3}{c_1} = 1 \cdot \frac{2260}{1300} = 1,74$
	27° 50'	1300	
Кальцит — кварц	29° 23'	2290	$\beta_{14} = S_{14} \cdot \frac{c_4}{c_1} = 1 \cdot \frac{2290}{2600} = 0,88$
	26° 34'	2600	

Определив экспериментально три коэффициента  $\beta_{ri}$ , можно рассчитать остальные значения коэффициентов для четырехфазной смеси, помня, что  $\beta_{ri} = 1/\beta_{ir}$  и  $\beta_{ik} = \frac{\beta_{ik}}{\beta_{rk}}$ . Данные помещаются в таблицу.

Расчет коэффициентов  $\beta_{ri}$

r	$\beta_{ri}$			
	i			
	1	2	3	4
1	1	2,74	1,74	0,88
2	0,36	1	0,64	0,32
3	0,57	1,57	1	0,51
4	1,13	3,11	1,97	1

Величины относительных интенсивностей  $S_{ri}$

r	$S_{ri}$			
	i			
	1	2	3	4
1	1	5,07	3,75	5,37
2	0,197	1	0,74	1,06
3	0,267	1,35	1	1,43
4	0,186	0,94	0,70	1

Измерения интенсивности аналитических пиков в анализируемой пробе привели к следующим результатам (в имп/сек): кальцит  $J_1 = 1800$ ; апатит  $J_2 = 355$ ; альбит  $J_3 = 480$  и кварц  $J_4 = 335$ . С помощью этих данных легко рассчитать относительные интенсивности  $S_{ri}$ , учитывая, что  $S_{ri} = 1/S_{ir}$  и  $S_{ii} = 1$ . Результаты расчета приведены в таблице.

Состав пробы рассчитываем по уравнению (1,23) с использованием данных табл. При этом суммируется отношение чисел в столбцах таблицы относи-

тельных интенсивностей к соответствующим числам в столбцах таблицы коэффициентов  $\beta_{ri}$ , за исключением отношения  $S_{ii}/\beta_{ii} = 1$ .

$$p_1 = \frac{S_{21}}{\beta_{21}} + \frac{S_{31}}{\beta_{31}} + \frac{S_{41}}{\beta_{41}} = \frac{0,197}{0,36} + \frac{0,267}{0,57} + \frac{0,186}{1,13} = 1,17; c_1 = 46\%.$$

$$p_2 = \frac{S_{12}}{\beta_{12}} + \frac{S_{32}}{\beta_{32}} + \frac{S_{42}}{\beta_{42}} = \dots 2,98; c_2 = 25\%.$$

$$p_3 = \frac{S_{13}}{\beta_{13}} + \frac{S_{23}}{\beta_{23}} + \frac{S_{43}}{\beta_{43}} = \dots 3,67; c_3 = 21,5\%.$$

$$p_4 = \frac{S_{14}}{\beta_{14}} + \frac{S_{24}}{\beta_{24}} + \frac{S_{34}}{\beta_{34}} = \dots 12,19; c_4 = 7,5\%.$$

Итак, состав пробы следующий: кальцит — 46%, апатит — 25%, альбит — 21,5%, кварц — 7,5%.

Впервые метод полного количественного фазового анализа с экспериментальным определением коэффициентов  $\beta_i$  был предложен Л. Коуплэндом и Р. Брэггом [120] и А. Безьяком [103], затем применен для анализа бокситов [105].

В настоящее время с правильностью 1—5 отн. % выполнены количественные исследования сложных минеральных смесей [185, 186, 159, 201], глин [15], алюмокремниевых сплавов [30]. При работе на дифрактометре УРС-50И и регистрации интенсивности счетчиком МСТР-4 получено, что общая ошибка метода характеризуется коэффициентом вариации 9,5%. Воспроизводимость результатов 8% [26].

### Анализ двухфазных объектов

Для двухфазных объектов система уравнений (I,21) запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} S_{12}\beta_2c_2 - \beta_1c_1 &= 0, \\ c_1 + c_2 &= 1. \end{aligned} \quad (\text{I,28})$$

Отсюда

$$c_1 = \frac{S_{12}}{S_{12} + \beta_{12}}. \quad (\text{I,29})$$

Напомним, что  $S_{12} = J_1/J_2$  — отношение интенсивностей аналитических пиков, а  $\beta_{12} = \beta_1/\beta_2$ . Для определения неизвестной постоянной  $\beta_{12}$  достаточно приготовить и снять одну эталонную смесь. Кроме аналитического метода — расчет по формуле (I,27) — для анализа двухфазных объектов может быть предложен и графический вариант. Из выражения (I,27) следует, что

$$S_{12} = \beta_{12} \frac{c_1}{1 - c_1} \quad (\text{I,30})$$

Предпочтительно строить линейный градуировочный график в координатах  $S_{12}$  и  $\frac{c_1}{1 - c_1}$ . Для построения графика можно использовать либо одну эталонную смесь (вторая точка — начало координат),

либо несколько. В последнем случае обычным методом рассчитывается линейное уравнение регрессии.

Приведем еще одно широко распространенное уравнение для анализа двухфазных объектов. Массовый коэффициент поглощения для них  $\mu^* = \mu_1^*c_1 + \mu_2^*c_2 = c_1(\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*$ . Тогда, исходя из уравнения (I,5), получим

$$J_1 = \beta_1 \frac{c_1}{c_1(\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*}. \quad (I,31)$$

Если величина  $\beta_1$  определяется путем измерения интенсивности  $J_{10}$  аналитического пика чистой фазы, то

$$\frac{J_1}{J_{10}} = \frac{c_1}{c_1(1 - \mu_2^*/\mu_1^*) + \mu_2^*/\mu_1^*}. \quad (I,32)$$

Величину  $\mu_2^*/\mu_1^*$  можно рассчитать или определить экспериментально, имея одну эталонную смесь. Зависимость  $J_1/J_2$  от  $c_1$  — нелинейная, и ее характер определяется отношением  $\mu_2^*/\mu_1^*$  (рис. 4). И здесь также возможны два варианта — аналитический, т. е. расчет по формуле (I,32), и графический, с построением градуировочного графика. Последний, хотя и требует приготовления нескольких эталонных смесей, предпочтительней, так как повышает правильность анализа.

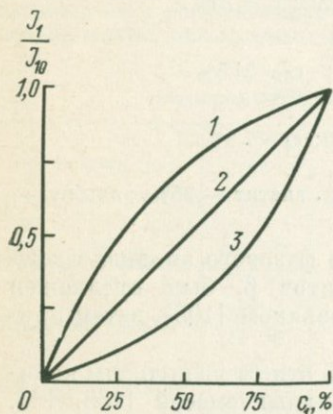


Рис. 4. Характер зависимости отношения  $J_1/J_{10}$  от концентрации фазы при разных соотношениях массовых коэффициентов поглощения фазы и вмещающей среды.

1 —  $\mu_2^* < \mu_1^*$ ; 2 —  $\mu_2^* = \mu_1^*$ ; 3 —  $\mu_2^* > \mu_1^*$

Характерны результаты сравнения двух методов определения  $\alpha$ -кварца в смеси с трехкальциевым силикатом,  $3CaO \cdot SiO_2$  [12]. Градуировочный график значительно отклоняется от кривой, рассчитанной по уравнению (I,32) с использованием табличных данных для коэффициентов поглощения. Для средних концентраций  $SiO_2$  ошибка аналитического варианта достигала 6%. Основной причиной несоответствия теоретической и экспериментальной зависимостей  $J_1/J_{10} = f(c_1)$  является, по-видимому, неточный учет поглощения; в первом случае, в частности, не принимался во внимание эффект микропоглощения.

А. Б. Нечволодовым для анализа двухфазных систем был предложен метод гомологических пар [67]. На рентгенограмме выбирают несколько пар близко расположенных дифракционных пиков двух фаз. Отношение интенсивностей пиков пары в зависимости от концентрации изменяется в соответствии с (I,30), а при некоторой концентрации  $c_1$  интенсивности будут равны, т. е.  $S_{12} = 1$ . Для разных пар это произойдет при разных значениях  $c_1$ , и если эти значения определить предварительно на искусственных бинарных смесях, то можно составить таблицу гомологических пар. В таблице для каждой пары пиков указывается концентрация фазы, при которой

$S_{12} = 1$ . Таким образом, для проведения анализа на рентгенограмме среди выбранных пар нужно найти такую, для которой интенсивности составляющих равны. Этот метод удобен в случае фотографической регистрации, так как равенство почернений двух соседних линий можно довольно точно оценить на глаз, не прибегая к микрофотометру.

### § 3. АНАЛИЗ СИСТЕМЫ С ИЗВЕСТНЫМ МАССОВЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Предположим, что массовые коэффициенты поглощения исследуемых проб  $\mu^*$  определяются каким-либо независимым методом — экспериментальным или расчетным, по известному химическому составу. Рассмотрим общий случай, когда в интенсивность  $j$ -того аналитического пика вносят вклад все  $n$ -фаз, содержащиеся в анализируемой пробе. Тогда в соответствии с уравнением (I.16) можно записать

$$J_j = \frac{1}{\mu^*} \sum_{i=1}^n a_{ij} \beta_i c_i. \quad (\text{I.33})$$

где  $a_{ij}$  и  $\beta_i$  — постоянные коэффициенты, об определении которых говорилось в § 2. Измерив интенсивность  $n$  аналитических пиков, записываем  $n$  линейных уравнений вида (I.33) для определения  $n$  неизвестных концентраций  $c_i$ . Заметим, что в данном случае не используется условие  $\sum c_i = 1$  и число  $n$  может быть меньше общего числа фаз в образце. Если наложений нет (все  $a_{ij} = 0$  при  $i \neq j$ ), то определяем концентрацию любой фазы

$$c_i = \frac{J_i}{\beta_i} \mu^*, \quad (\text{I.34})$$

где

$$\beta_i = \frac{k_i}{\rho_i}.$$

Учитывая уравнение (I.26), можно записать

$$c_i = \frac{J_i}{J_{i0}} \cdot \frac{\mu^*}{\mu_i^*}. \quad (\text{I.35})$$

Предполагаем, что исследуемые порошки достаточно тонкие, т. е.  $|\mu_i - \bar{\mu}| d \leq 0,01$ . Уравнение (I.35) упрощается в случае равенства массовых коэффициентов поглощения определяемых фаз и вмещающей среды, т. е. при  $\mu^* = \mu_i^* = \text{const}$

$$c_i = \frac{J_i}{J_{i0}}. \quad (\text{I.36})$$

Это условие выполняется для полиморфных модификаций и во всех случаях, когда остается постоянным химический состав смеси.

С некоторой погрешностью условие  $\mu^* = \text{const}$  может быть иногда принято и для горных пород. Так, при съемке на излучении  $\text{CuK}\alpha$  колебания величины  $\mu^*$  для различных образцов часто связаны с колебаниями содержания в них железа. Если последнее постоянно, то и  $\mu^* \approx \text{const}$ .

Определение концентрации по формуле (I,34) возможно и при помощи градуировочного графика. Линейный градуировочный график по одной или нескольким искусственным эталонным смесям строится в координатах  $c_i - \mu^* J_i / J_{i0}$ . В качестве примера на рис. 5 приведен градуировочный график для определения содержания

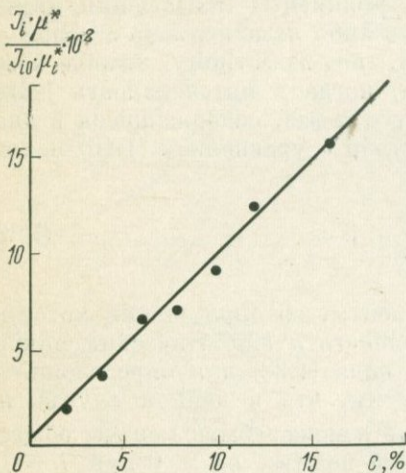


Рис. 5. Градуировочный график для определения содержания рутила в стеклокристаллических материалах

отнесены на счет эффектов микропоглощения. Для согласования теоретических и экспериментальных данных предложено уравнение

$$c_i = \frac{J_i}{J_{i0}} \left( \frac{\mu^*}{\mu_i^*} \right)^{-\alpha}, \quad (I,38)$$

где численное значение показателя  $\alpha$  зависит от размеров кристалликов и условий эксперимента. Однако четкого физического обоснования введения поправки в такой форме нет.

При не очень значительной разнице величин  $\mu_i$  и  $\bar{\mu}$  плотностей  $\rho_i$  и  $\rho$ , а также примерно постоянной дисперсности проб, величина  $\xi_i$  из уравнения (I,37) является в первом приближении функцией отношения  $\mu^* / \mu_i^*$ , и уравнения (I,37) и (I,38) довольно близки. Представление о характере зависимости  $\xi_i = f\left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*}\right)$  дает график рис. 6 [27].

Однако этот график не является универсальным и зависимость может измениться при резком изменении морфологии кристалликов

рутила в стеклокристаллических материалах [6]. Массовые коэффициенты поглощения рассчитывались, исходя из известного химического состава материала. Их значения изменялись в пределах от 40 до 80  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Если условие  $|\mu_i - \bar{\mu}| d \leq 0,01$  не удовлетворяется, то согласно формуле (I,14) расчет концентрации должен производиться по формуле

$$c_i = \frac{J_i}{J_{i0}} \cdot \frac{\mu^*}{\mu_i^*} \cdot \frac{1}{\xi_i}, \quad (I,37)$$

где коэффициент  $\xi_i$  учитывает эффект микропоглощения. Обнаружены заметные отклонения экспериментальной зависимости  $J_i / J_{i0} = f(c_i)$  от уравнения (I,35) [40, 170, 222]. Они справедливо

и их размеров. Поэтому для оценки эффекта микропоглощения желательно иметь несколько смесей известного состава, состоящих из кристалликов с примерно теми же размерами, что и в исследуемых пробах.

По результатам измерений интенсивности на эталонных пробах строится зависимость  $\frac{J_i}{J_{i0}} \cdot \frac{\mu_i^*}{\mu_i^*} = f(c_i)$ . Если экспериментальные точки лягут на прямую, проходящую через начало координат, то эффект микропоглощения практически отсутствует. В противном случае по эталонным пробам с помощью уравнения (I,37) строится линейная зависимость  $\xi_i = f\left(\frac{\mu_i^*}{\mu_i^*}\right)$ . Эта зависимость служит для определения величины  $\xi_i$  анализируемых проб, которая затем используется при расчете концентраций по уравнению (I,37).

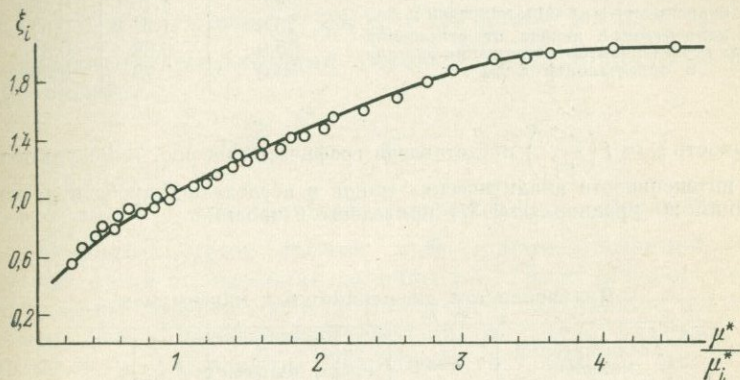


Рис. 6. Зависимость величины поправки  $\xi_i$  от отношения массовых коэффициентов поглощения образца и определяемой фазы

Таким образом, можно наметить ход количественного фазового анализа при известном массовом коэффициенте поглощения: 1) оценивается анализируемая смесь по крупности; 2) устанавливается зависимость  $\xi_i = f\left(\frac{\mu_i^*}{\mu_i^*}\right)$  для порошков «средней» крупности на двух-четырех смесях, близких по составу и размеру частиц к анализируемым пробам; 3) определяются интенсивности аналитического пика в чистой фазе  $J_{i0}$  и анализируемой в пробе  $J_i$ ; 4) определяется поправка  $\xi_i$  по массовым коэффициентам поглощения пробы с помощью графика  $\xi_i = f\left(\frac{\mu_i^*}{\mu_i^*}\right)$ ; 5) рассчитывается концентрация определяемой фазы по формуле (I,34).

Ниже приводится пример количественного анализа с известным массовым коэффициентом поглощения.

В пробе с  $\mu^* = 66,5 \text{ см}^2/\text{г}$  необходимо определить содержание кальцита и кварца. Анализ выполнялся на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . При анализе содержания

кальцита  $\mu^*/\mu_i^* = 0,88$ . Поправка в интенсивности не должна превосходить 10%, и, если не требуется большой точности определений, эту поправку можно не учитывать. При количественном определении кварца поправка  $\xi_i$  может быть существенной, так как массовые коэффициенты смеси и фазы ( $\text{SiO}_2$ ) отличаются почти в два раза. Для построения графика поправок были приготовлены четыре искусственные смеси, близкие по составу к анализируемым (кварц помещался в такие среды, чтобы  $\mu^*/\mu_i > 1$  и  $\mu^*/\mu_i^* < 1$ ). Измерялось отношение интенсивностей дифракционных максимумов  $J_i/J_{i0}$  и, зная  $\mu^*/\mu_i^*$ , рассчитывались численные значения  $\xi_i$ .

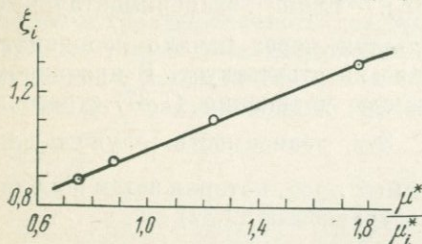


Рис. 7. Зависимость величины поправки  $\xi_i$  при расчете концентрации кварца от отношения массовых коэффициентов поглощения образца и определяемой фазы

Вычисление коэффициента  $\xi_i$  по искусственным смесям

$c_i, \%$	$\mu^*/\mu_i^*$	$J_i/J_{i0}$	$\xi_i$
25,0	1,76	0,185	1,30
75,0	1,24	0,67	1,11
75,0	0,88	0,81	0,95
50,0	0,75	0,59	0,89

Зависимость  $\xi_i = f\left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*}\right)$  представлена графически на рис. 7. Результаты измерения интенсивности аналитических пиков в исследуемой пробе и расчета концентраций по уравнению (1,37) приведены в таблице.

Интенсивности дифракционных максимумов

Анализируемый материал	Фаза	$2\theta$ , град	$J$ , имп/сек	$\xi_i$	$c_i, \%$
Чистая фаза	$\text{SiO}_2$	26,6	6720	1	100
	$\text{CaCO}_3$	29,4	3650	1	100
Проба	$\text{SiO}_2$	26,6	335	1,37	7,0
	$\text{CaCO}_3$	29,4	1800	0,95	46

Рассмотренный метод обычно применяется для определения одной или нескольких фаз в многофазной пробе и предполагает экспериментальное определение двух величин  $J_i$  и  $J_{i0}$  при известном массовом коэффициенте поглощения пробы. К достоинствам метода следует отнести то, что он исключает введение в пробу посторонней фазы и позволяет количественно оценить содержание отдельной фазы в смеси. Правильность количественных определений зависит от точности измерения интенсивностей, от правильности построения графика поправок (если они необходимы). В настоящее время метод успешно используется для анализа горных пород и руд [203], глин [71, 132, 229], для количественных определений кварца в различных вмещающих средах [147, 152].

#### § 4. МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Сущность метода внутреннего стандарта заключается в следующем. К исследуемой пробе с концентрацией определяемой фазы  $c_i$  добавляется известное количество стандартного вещества. Интенсивность пика определяемой фазы  $J_i$  сопоставляется с интенсивностью пика стандарта  $J_c$ . Содержание  $c'_i$  определяемой фазы в весовых процентах после добавления в пробу стандарта связано с содержанием этой фазы до введения в пробу стандарта следующим соотношением:

$$c_i = \frac{c'_i}{1 - c_c}, \quad (I,39)$$

где  $c_c$  — концентрация внутреннего стандарта.

Полагая, что в уравнении (I,25)  $c_r = c_c$ ;  $\beta_r = \beta_c$  и  $S_{ic} = \frac{J}{J_c} = S_{ir}$ , для определения концентрации любой  $i$ -той фазы получаем следующее уравнение:

$$S_{ic} = \frac{\beta_i}{\beta_c} \cdot \frac{c'_i}{c_c} = \frac{\beta_i(1 - c_c)}{\beta_c \cdot c_c} c_i = B_i c_i, \quad (I,40)$$

где  $B_i = \frac{\beta_i}{\beta_c} \cdot \frac{1 - c_c}{c_c}$  — постоянный коэффициент. Постоянную  $B_i$  можно определить путем съемки либо одной эталонной смеси, либо чистых фаз и определения величины  $\beta_i$ . Таким образом, используя внутренний стандарт, можно определить содержание одной или нескольких фаз в многофазном образце, не делая никаких предположений и не определяя содержания оставшихся фаз. Смысл полученного результата очевиден: вариации в составе вмещающей среды одинаковым образом влияют на интенсивность аналитических пиков определяемой фазы и внутреннего стандарта, а отношение интенсивностей определяется только концентрациями определяемой фазы и стандарта.

Обычно в методе внутреннего стандарта определение неизвестной концентрации производится графически. Линейный градуировочный график в координатах  $J_i/J_c - c_i$  строится по нескольким хорошо промеренным эталонным смесям.

При проведении анализа случается, что дифракционная картина анализируемой многофазной пробы настолько сложна, что не представляется возможным выбрать стандарт со свободными от наложений пиками. Это нежелательно, но в принципе количественный анализ может быть выполнен и при наложении дифракционных пиков.

Положим, что в общем случае анализа  $n$ -фазной системы внутренний стандарт вносит вклад в интенсивность рассеяния в каждом из  $j = n$  измеряемых интервалов. Внутренний стандарт будем рассматривать как дополнительную  $(n + 1)$  фазу. Выберем для измерения  $(n + 1)$  интервал  $\Delta 2\theta_{n+1}$  (или угол  $2\theta_{n+1}$ ), содержащий дифракционный пик стандарта, и положим, что все  $n$  фаз вносят вклад



график  $S_{is} = f(c_i)$ ; 4) в исследуемую пробу вводится внутренний стандарт; 5) экспериментально измеряются интенсивности аналитических пиков фазы и стандарта и определяется концентрация фазы по градуировочному графику.

Ниже приводится пример проведения количественного анализа по методу внутреннего стандарта.

Анализировался фазовый состав портландцементного клинкера [12]. Определялось содержание четырех основных фаз: алита  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; белита —  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; алюмината  $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмоферрита  $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . В качестве внутреннего стандарта использовался флюорит, добавляемый в пробу в количестве 20% весовых. Исследуемые образцы предварительно измельчались до прохождения через сито № 0053 и смешивались с внутренним стандартом в магнитной мешалке в течение 30 мин. Съемки проводились на дифрактометре УРС-50И в интервале углов  $2\theta$   $27^\circ - 36^\circ 20'$ , а дифрактограмма регистрировалась

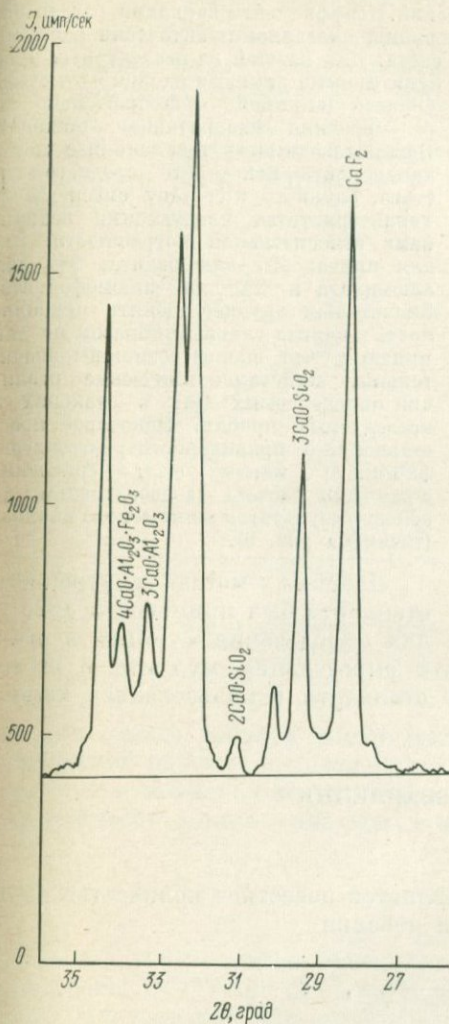


Рис. 8. Участок дифрактограммы клинкера с внутренним стандартом  $\text{CaF}_2$

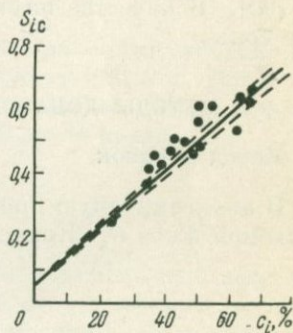


Рис. 9. Градуировочный график для определения содержания  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

на самописце. Анализ выполнялся на излучении  $\text{CuK}\alpha$ ; регистрировались рентгенограммы при помощи сцинтилляционного счетчика. Скорость движения счетчика  $\eta = 0,5^\circ/\text{мин}$ ;  $RC = 4$  сек. Интенсивность дифракционных пиков определялась как высота над усредненной линией фона. Об интенсивности аналитических пиков можно судить по участку дифрактограммы, приведенному на рис. 8. Для построения градуировочных графиков были приготовлены шесть эталонных

смесей чистых фаз. Состав смесей выбран таким образом, чтобы перекрыть область изменения концентраций фаз в исследуемых образцах.

Градуировочные графики (рис. 9) строились на основе величин  $S_{ic}$ , полученных путем двенадцатикратных промеров каждой эталонной смеси. Эти съемки показали высокую воспроизводимость измерений. Коэффициенты вариации, рассчитанные на основе экспериментальных измерений, оказались практически равными величинам, определяемым статистикой счета. Для каждой из исследуемых проб проводилась четырехкратная съемка, и

Состав эталонных смесей

№ смеси	$c_i, \%$			
	$3CaO \cdot SiO_2$	$2CaO \cdot SiO_2$	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
1	30	45	2	23
2	40	35	5	20
3	50	25	10	15
4	60	15	15	10
5	70	5	20	5
6	5	5	85	5

пунктирными линиями на рис. 9 отмечена область шириной приблизительно  $2\sigma$  ( $\sigma$  — средняя квадратичная ошибка). Воспроизводимость при анализе порландцемента некоторого среднего состава, близкого к составу смеси № 3, характеризуется следующими величинами относительной погрешности: 2% для алита; 4% для белита, 2% для алюмината и 2% для алюмоферрита. Значительно труднее оценить правильность анализа главным образом по той причине, что вполне возможны значительные кристаллохимические различия определяемых фаз в эталонах и исследуемых пробах. Некоторое представление о правильности рентгенографического метода дает сравнение с данными расчета фазового состава на основе результатов химического анализа (точки на рис. 9).

Впервые метод внутреннего стандарта был применен в 1925 г. для определения муллита в огне-

упорах [188], затем в 1933 г. для определения муллита в шамоте [90]. В качестве внутреннего стандарта использовалась каменная соль.

## § 5. МЕТОДЫ ДОБАВОК И РАЗБАВЛЕНИЯ

### Метод добавок

В анализируемую пробу добавляется известное количество определяемой фазы  $G_d$ . Концентрация добавки

$$c_d = \frac{G_d}{G_{пр} + G_d},$$

где  $G_{пр}$  — масса пробы.

Концентрация определяемой фазы после добавки  $c'_i = c_i(1 - c_d) + c_d$ . Если концентрация добавки невелика, то массовый коэффициент поглощения пробы после добавки изменится незначительно и интенсивность аналитического пика  $J'_i$  в первом приближении является линейной функцией концентрации добавки  $c_d$ :  $J'_i = \omega c'_i = \omega c_i + \omega(1 - c_d)c_d$ , где  $\omega = \text{const}$ . Для графического построения этой зависимости необходимы две точки. Одну из них (А) получаем при съемке исходной пробы, а вторую (В) при съемке смеси пробы

с добавкой  $c_{д1}$  (рис. 10). Продолжая прямую до пересечения с осью абсцисс, определяем величину  $c_{д0}$ , а затем и искомую концентрацию определяемой фазы в исходной пробе:  $c_i = \frac{|c_{д0}|}{1 + |c_{д0}|}$ . Если имеется ряд проб с близкими массовыми коэффициентами поглощения, то полученный график может быть использован для их анализа. Для этого необходимо перенести начало координат в точку  $c_{д0}$  и изменить масштаб по оси абсцисс так, как показано на рис. 10. Этим способом определялось присутствие малых количеств  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  [134], магнезита и доломита в товарном хризотил-асбесте [3].

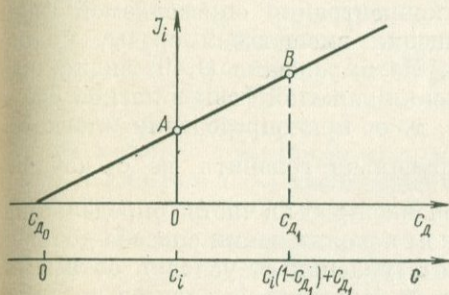


Рис. 10. Определение концентрации фазы в пробе по методу добавок

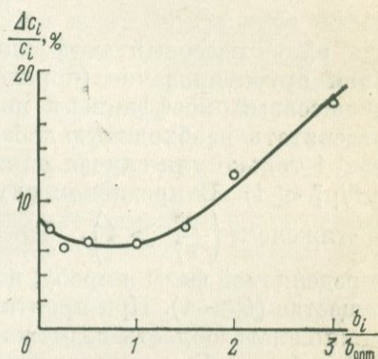


Рис. 11. Зависимость погрешности определения концентрации от относительной величины добавки

Для метода добавок может быть предложен более строгий аналитический вариант определения концентрации [26; 96]. Полагаем, что смесь можно отнести к «тонким» порошкам. Интенсивность аналитического пика  $i$ -той фазы в исходной смеси равна

$$J_i = k_i \frac{c_i}{\rho_i \mu_i^*} \quad (I,45)$$

После введения добавки изменится массовый коэффициент поглощения пробы  $(\mu_i^*)' = \mu_i^* (1 - c_{д}) + \mu_i^* c_{д}$ , где  $\mu_i^*$  — массовый коэффициент поглощения для определяемой  $i$ -той фазы. Интенсивность аналитического пика после введения добавки

$$J_{iД} = \frac{k_i}{\rho_i} \cdot \frac{c_i (1 - c_{д}) + c_{д}}{\mu_i^* (1 - c_{д}) + \mu_i^* c_{д}} \quad (I,46)$$

Интенсивность аналитического пика для чистой фазы

$$J_{i0} = \frac{k_i}{\rho_i} \cdot \frac{1}{\mu_i^*} \quad (I,47)$$

Решая систему уравнений (I,45); (I,46) и (I,47), получим формулу для расчета концентрации определяемой фазы

$$c_i = \frac{c_d}{1-c_d} \frac{J_i (J_{i0} - J_{i_d})}{J_{i0} (J_{i_d} - J_i)} = \frac{G_d}{G_{пр}} \frac{J_i (J_{i0} - J_{i_d})}{J_{i0} (J_{i_d} - J_i)} \quad (I,48)$$

Экспериментально измеряемыми являются величины  $J_{i0}$ ;  $J_i$ ;  $J_{i_d}$ . Обозначим отношение  $G_d/G_{пр}$  через  $b$ . Оптимальное значение добавки  $b_{опт}$ , при котором ошибки в определении концентрации будут минимальными, определяется выражением [28]

$$b_{опт} = \frac{\mu_{ср}^*}{\mu_i^*} + \left(1 - \frac{\mu_{ср}^*}{\mu_i^*}\right) c_i, \quad (I,49)$$

где  $\mu_{ср}^*$  — массовый коэффициент поглощения вмещающей среды. Зная ориентировочно (порядок) концентрации определяемой фазы и массовый коэффициент поглощения вмещающей среды, можно рассчитать необходимую добавку. Из выражения (I,49) видно, что  $b < 1$  только для случая определения тяжелой фазы в легкой среде ( $\mu^*/\mu_i^* < 1$ ). В противном случае, т. е. при определении «легкого» в «тяжелом» ( $\frac{\mu^*}{\mu_i^*} > 1$ ), более правильно говорить не о добавке определяемой фазы в пробу, а о добавке пробы в чистое определяемое вещество ( $b > 1$ ). При практическом использовании способа добавок важно знать область возможных отступлений от условия оптимальной добавки. Это вызвано тем, что в большинстве случаев добавляемое вещество — чистая фаза — является дефицитным. Для решения этого вопроса была изучена зависимость  $\Delta c_i/c_i = f(b/b_{опт})$  и показано, что она выражается кривой с уплощенным минимумом и некоторое отступление от оптимальной добавки (в сторону уменьшения) существенно не повлияет на точность количественных определений (рис. 11).

Может быть предложен и другой путь расчета неизвестной концентрации [13]. Положим, что осуществляется добавка  $i$ -той фазы. Тогда для исходной пробы согласно (I,25) можно записать

$$S_{ri} \beta_i c_i = \beta_r c_r, \quad (I,50)$$

где  $S_{ri}$  — отношение интенсивностей аналитических пиков некоторых фаз с номерами  $r$  и  $i$ . После добавки это отношение изменится

$$S_{ri}^* \beta_i [c_i (1 - c_d) + c_d] = \beta_r c_r (1 - c_d). \quad (I,51)$$

Исходя из уравнений (I,47) и (I,48), концентрация может быть выражена следующим образом:

$$c_i = \frac{c_d}{1-c_d} \frac{S'_{ri}}{S_{ri} - S'_{ri}}. \quad (I,52)$$

Нужно экспериментально измерить интенсивности аналитического пика определяемой фазы  $J_i$  и  $J_{i_d}$  и также интенсивности пика  $J_r$  и  $J_{r_d}$  какой-либо другой фазы, присутствующей в исходной пробе и пробе

с добавкой. Объем экспериментальных измерений при расчете по формуле (I,52) больше, чем при расчете по формуле (I,48). Однако исключается измерение интенсивности аналитического пика чистой фазы и поэтому при расчете по (I,52) эффект микропоглощения должен оказывать меньшее влияние.

После определения одним из рассмотренных выше способов содержания некоторой  $i$ -той фазы можно, используя известное значение  $c_i$ , провести определение концентраций и остальных фаз по уравнению, следующему из формулы (I,21)

$$c_r = \frac{S_{ri}}{\beta_{ri}} c_i. \quad (I,53)$$

Постоянный коэффициент  $\beta_{ri}$  определяется путем съёмки либо чистых фаз, либо их смеси известного состава. Очевидно, может быть и графическое решение, если предварительно будет построен линейный градуировочный график в координатах  $c_r/c_i - S_{ri}$ . Таким образом, метод добавок можно рассматривать как один из вариантов метода внутреннего стандарта. Использование в качестве стандарта определяемой фазы имеет некоторые преимущества, так как при этом не появляются дополнительные наложения дифракционных пиков. Недостатки метода — увеличение объема измерений вследствие необходимости съёмки как исходной пробы, так и пробы с добавкой.

Напомним ход количественного анализа по методу добавок: 1) оценка анализируемого материала по крупности; 2) расчет величины оптимальной добавки; 3) приготовление пробы с добавкой; 4) измерение интенсивности аналитических пиков: в первом варианте только определяемой фазы ( $J_{i0}$ ;  $J_i$ ;  $J_{iд}$ ); во втором варианте определяемой фазы и какой-либо другой фазы в образце ( $J_i$ ;  $J_{iд}$ ;  $J_r$ ;  $J_{рд}$ ); 5) расчет концентрации фазы по формуле (I,48) или (I,52); 6) измерение интенсивности аналитических пиков остальных фаз и расчет их концентраций по формуле (I,53).

### Метод разбавлений

Метод основан на разбавлении пробы в определенное число раз нейтральной\* средой с известным массовым коэффициентом поглощения. Обычно пользуются аналитическим вариантом метода. Введем формулу для расчета концентрации.

Пусть необходимо определить концентрацию фазы  $c_i$ , имеющей плотность  $\rho_i$  и массовый коэффициент поглощения  $\mu_i^*$  в пробе, относящейся к тонким порошкам, с массовым коэффициентом поглощения  $\mu^*$ . Разбавим анализируемую пробу в  $z$  раз средой с массовым коэффициентом поглощения  $\mu_p^*$

$$z = \frac{G_{пр} + G_p}{G_{пр}},$$

где  $G_{пр}$  — вес пробы и  $G_p$  — вес разбавителя.

\* Нейтральная среда — вещество, не вступающее в химическое взаимодействие с анализируемой смесью.

В результате разбавления изменятся: 1) концентрация искомой фазы, которая после разбавления будет равна  $c_i/z$ ; 2) массовый коэффициент поглощения пробы, который после разбавления будет равен  $\mu^*/z + (1 - 1/z) \mu_p^*$ ; 3) интенсивность аналитического максимума

$$J_{ip} = k_i \frac{c_i/n}{\rho_i [\mu^*/z + (1 - 1/z) \mu_p^*]} \quad (I,54)$$

Используя выражение (I,54), а также выражения (I,45) и (I,47), можно рассчитать искомую концентрацию

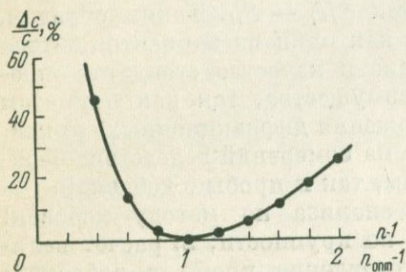
$$c_i = (z - 1) \frac{\mu_p^*}{\mu_i^*} \cdot \frac{J_{ip} J_i}{J_{i0} (J_i - J_{ip})} \quad (I,55)$$

Ошибка в определении концентрации зависит прежде всего от точности измерения интенсивностей аналитического максимума. Введение в пробу постороннего разбавителя снижает интенсивность аналитических пиков, и метод разбавления применим только для определения больших концентраций.

Из анализа выражения (I,55) следует, что минимальные ошибки в определении достигаются при оптимальном разбавлении, определяемом следующим выражением:

$$z_{\text{опт}} - 1 = \frac{\mu_{\text{ср}}^*}{\mu_p^*} + \frac{\mu_i^* - \mu_{\text{с}}^*}{\mu_p^*} c_i \quad (I,56)$$

Рис. 12. Зависимость погрешности определения концентрации от степени разбавления пробы



где  $\mu_{\text{ср}}^*$  — массовый коэффициент поглощения вмещающей среды. Возможность отступления от условия оптимального разбавления иллюстрируется рис. 12.

Разбавление пробы средой с  $\mu_p^* > \mu^*$  почти всегда приводит к увеличению разности  $(\mu_i - \bar{\mu})$  и возможно, что пробу, относящуюся к «тонкому» порошку до разбавления, необходимо отнести после разбавления к «средним» или «грубым» порошкам. Для того чтобы исключить это, иногда отступают от условия оптимального разбавления и используют в качестве разбавителя такое вещество и такую степень разбавления, чтобы массовые коэффициенты поглощения исходной и разбавленной пробы были близки.

Итак, ход анализа по методу разбавления следующий: 1) оценка пробы по крупности по ориентировочно известному составу пробы и условиям съемки; 2) расчет оптимального разбавления; 3) разбавление пробы; 4) измерение интенсивности аналитического максимума в чистом веществе, анализируемой и разбавленной пробах; 5) расчет концентрации в исходной пробе по формуле (I,55).

Области приложения рассмотренных методов различны: метод добавок используется для определения малых содержаний фазы, а метод разбавления — больших.

Эти методы были экспериментально проверены [28]. Устанавливалось содержание кварца в смеси с различными тяжелыми средами. Определяемая фаза добавлялась в исходную пробу параллельно 2 раза в количестве 15%. Каждая проба с добавкой анализировалась трижды. Двукратное ( $z = 2$ ) разбавление флюоритом для каждой пробы осуществлялось дважды. Съемка производилась на дифрактометре УРС-50И на излучении  $CuK_{\alpha}$ . Детектор — спинтиляционный счетчик. Результаты определения приведены в следующей таблице.

Результаты определения кварца методами добавок и разбавления

Вмещающая среда	Метод добавок				Метод разбавления			
	$\mu^*$ , см <sup>2</sup> /г	Истинная концентрация $c_{\text{ист}}$ , %	Найденная концентрация $c_{\text{н}}$ , %	$\Delta = c_{\text{ист}} - c_{\text{н}}$ , %	$\mu^*$ , см <sup>2</sup> /г	$c_{\text{ист}}$ , %	$c_{\text{н}}$ , %	$\Delta = c_{\text{ист}} - c_{\text{н}}$ , %
Кальцит . . . . .	73,0	5,0	5,4	-0,4	43,0	80,0	79,7	+0,3
Барит . . . . .	208,0	10,0	10,0	-0,3	92,7	70,0	70,9	-0,9
Сфалерит . . . . .	64,3	15,0	15,2	-0,2	38,0	90,0	90,8	-0,8

Анализ результатов экспериментальной проверки привел к выводу, что коэффициент вариации, характеризующий суммарную погрешность, составляет 6% для обоих методов. Оба метода являются довольно трудоемкими и не могут быть рекомендованы для массовых анализов. Они используются как контрольные, когда применение других методов затруднено.

## § 6. МЕТОДЫ, НЕ ТРЕБУЮЩИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ ФАЗ (БЕЗЭТАЛОННЫЕ МЕТОДЫ)

Необходимость использования чистых фаз практически во всех рассмотренных выше методах является существенным ограничением анализа из-за трудности получения чистых фаз и возможных кристаллохимических различий последних с фазами, присутствующими в образце.

Если проводится полный фазовый анализ, то при некоторых условиях нет необходимости в чистых фазах [26; 129]. Для одного образца можно записать  $n$  уравнений, связывающих интенсивности и концентрации, и  $(n + 1)$  уравнение, выражающее условие проведения полного анализа.

$$J_{1q} = \frac{\beta_1 c_{1q}}{\sum_{i=1}^n \mu^*_{i} c_{iq}}; \quad J_{2q} = \frac{\beta_2 c_{2q}}{\sum_{i=1}^n \mu^*_{i} c_{iq}}; \quad \dots \quad J_{nq} = \frac{\beta_n c_{nq}}{\sum_{i=1}^n \mu^*_{i} c_{iq}}; \quad \sum_{i=1}^n c_{iq} = 1, \quad (I, 57)$$

где  $q$  — номер образца, а  $i$  — номер фазы.

Положим, что анализируются  $n$  образцов. Так как систему уравнений (I,57) можно записать для каждого из них, то всего получим  $n(n+1)$  уравнений. Неизвестными являются  $n^2$  концентраций  $c_{iq}$  и  $n$  постоянных  $\beta_i$  и, следовательно, число неизвестных равно числу уравнений. Величины  $\mu_i^*$  рассчитываются, исходя из химического состава анализируемых фаз.

Полученная система уравнений может быть сведена к линейной. Покажем это на примере двухфазных образцов. Исходная система уравнений записывается следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} J_{11} &= \frac{\beta_1 c_{11}}{\mu_1^* c_{11} + \mu_2^* c_{21}}; & J_{21} &= \frac{\beta_2 c_{21}}{\mu_1^* c_{11} + \mu_2^* c_{21}}; & c_{11} + c_{21} &= 1 \\ J_{12} &= \frac{\beta_1 c_{12}}{\mu_1^* c_{12} + \mu_2^* c_{22}}; & J_{22} &= \frac{\beta_2 c_{22}}{\mu_1^* c_{12} + \mu_2^* c_{22}}; & c_{12} + c_{22} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (I,58)$$

Исходя из уравнений (I,58), получаем

$$\frac{J_{11} J_{22}}{J_{21} J_{12}} = \frac{c_{11} c_{22}}{c_{21} c_{12}}; \quad \frac{J_{11}}{J_{12}} = \frac{c_{11}}{c_{12}} \cdot \frac{\mu_1^* c_{12} + \mu_2^* c_{22}}{\mu_1^* c_{11} + \mu_2^* c_{21}}$$

и далее легко получить систему линейных уравнений для определения неизвестных концентраций в первом образце

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^* \left(1 - \frac{J_{12}}{J_{11}}\right) c_{11} + \mu_2^* \left(1 - \frac{J_{22}}{J_{12}}\right) c_{21} &= 0 \\ c_{11} + c_{21} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (I,59)$$

Не проводя здесь громоздких вычислений, запишем окончательную систему уравнений для определения неизвестных концентраций в  $n$ -фазном образце

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \mu_i^* (1 - M_{ilq}) c_{iq} &= 0, \quad 1 \leq l \leq n \\ \sum_{i=1}^n c_{iq} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (I,60)$$

Используются следующие обозначения:

$$M_{ilq} = \frac{J_{il}}{J_{iq}},$$

где  $q$  — номер образца;  $l$  — номер уравнения для данного образца;  $i$  — номер фазы. Первая сумма в системе (I,60) при  $q = \text{const}$  и изменении  $l$  от 1 до  $n$  дает  $n-1$  уравнение, так как при  $l = q$   $M_{qiq} = 1$  и левая часть тождественно равна нулю.

Работать по этой методике можно при условии, что для каждой фазы среди  $n$  образцов есть хотя бы два, в которых концентрации этой фазы существенно различаются. Перспективна рассмотренная методика для автоматических дифрактометров, связанных с вычислительной машиной, так как появляется возможность оптимального выбора группы из  $n$  образцов среди большой серии из  $m > n$ , исполь-

зования «избыточности», если число образцов в серии превышает число фаз и т. д. Однако методика нуждается в тщательном аналитическом и экспериментальном исследовании. Проверка на зашифрованных двухфазных смесях дала удовлетворительные результаты.

Для определения концентраций по уравнениям (I,59) и (I,60) необходимо предварительно рассчитать массовые коэффициенты поглощения  $\mu_i^*$  для определяемых фаз, исходя из их химического состава. Последний не всегда известен, особенно для фаз переменного состава. Величины  $\mu_i^*$  исключаются из расчета, если в дополнение к исходным образцам исследуются их смеси.

### Метод смешивания

Рассмотрим две бинарные пробы с различной концентрацией первой фазы ( $c_{11}$  и  $c_{12}$ ) и второй фазы ( $c_{21}$  и  $c_{22}$ ). Согласно выражению (I,22) количество первой фазы в пробах 1 и 2 определится из следующих уравнений:

$$\frac{1}{c_{11}} = 1 + \frac{S_{211}}{\beta_{21}}; \quad \frac{1}{c_{21}} = 1 + \frac{S_{212}}{\beta_{21}}, \quad (I,61)$$

где  $S_{211} = \frac{J_{21}}{J_{11}}$ ,  $S_{212} = \frac{J_{22}}{J_{12}}$  — отношение интенсивностей аналитических пиков второй и первой фаз соответственно в 1-й и 2-й пробах (третий индекс в  $S$  означает номер пробы).

В 3-ей пробе, полученной смешением первой и второй проб в соотношении 1 : 1, концентрация первой фазы будет равна

$$c_{13} = \frac{c_{11} + c_{12}}{2}, \quad (I,62)$$

и, кроме того,

$$\frac{1}{c_{13}} = 1 + \frac{S_{213}}{\beta_{21}}. \quad (I,63)$$

Решая совместно уравнения (I,61), (I,62) и (I,63), получим выражение для постоянной  $\beta_{21}$  [180]

$$\beta_{21} = \frac{2S_{211}S_{212} - S_{213}S_{211} - S_{213}S_{212}}{2S_{213} - S_{211} - S_{212}} \quad (I,64)$$

и для неизвестных концентраций [14]

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= \frac{S_{211}(S_{213} - S_{212}) + S_{212}(S_{213} - S_{211})}{(S_{211} - S_{212})(S_{211} - S_{213})} = S_{121} \frac{S_{121} + S_{122} - 2S_{123}}{(S_{122} - S_{121})(S_{123} - S_{121})} \\ c_{12} &= \frac{S_{211}(S_{213} - S_{212}) + S_{212}(S_{213} - S_{211})}{(S_{212} - S_{211})(S_{212} - S_{213})} = S_{212} \frac{S_{121} + S_{122} - 2S_{123}}{(S_{122} - S_{121})(S_{122} - S_{123})} \end{aligned} \right\} \quad (I.65)$$

Очевидно, что для анализа серии двухфазных проб нет необходимости производить смешение для каждой пары. Достаточно определить по уравнению (I,64) величину коэффициента  $\beta_{21}$  путем однократного смешения, а для анализа остальных проб воспользоваться

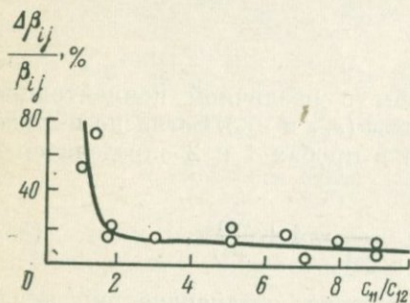
уравнением (I,29), хотя полезно величину  $\beta_{21}$  определить как среднее значение, полученное при смешении нескольких пар.

Для анализа трехфазных проб необходимо определить два коэффициента  $\beta_{12}$  и  $\beta_{13}$ . Для этого можно получить систему двух уравнений второго порядка [180].

Точность определения коэффициента  $\beta_{ij}$ , а также концентраций фаз существенно зависит от относительных концентраций фаз в смешиваемых пробах и увеличивается при увеличении отношения  $c_{11}/c_{12}$ . Зависимость  $\Delta\beta_{ij}/\beta_{ij} = f(c_{11}/c_{12})$  экспериментально установлена [26] на ряде двухфазных смесей (рис. 13). Необходимым условием достаточного точного анализа является по крайней мере двукратная разница концентраций фаз в смешиваемых пробах.

Формула (I,64) позволяет количественно определять вещества, которые трудно получить в чистом виде. Примером могут служить минералы, образующие непрерывные изоморфные ряды (например, плагиоклазы, шпинелиды, гранаты, оливины и др.). Отобрать чистый альбит, в точности отвечающий химической формуле, весьма трудно.

Рис. 13. Зависимость погрешности расчета коэффициентов  $\beta_{ij}$  от отношения концентраций фаз в смешиваемых пробах



Имея образец, в котором сравнительно много альбита и мало, например, анортита, и второй образец, в котором, наоборот, много анортита и мало альбита, применив прием смешивания, можно рассчитать величины  $\beta_{ij}$  и затем количественно определять эти минералы в смеси. Этот прием успешно использован для количественного анализа двухфазной смеси каолинит — монтмориллонит и трехфазной — каолинит — глауконит — монтмориллонит [180].

Интересный и перспективный метод анализа, сходный с методом смешивания, предложен В. А. Дрицем и А. Л. Салынем [72, 129].

Для двухфазных проб исследуются три образца: исходный и две его части, полученные каким-либо методом сепарации и соответственно обогащенные первой и второй фазами. Таким образом, роль «смеси» играет в данном случае исходный образец, а расчет концентраций ведется по уравнениям, которые получаются совершенно аналогично уравнениям (I,65), но с учетом того, что соотношение смешиваемых компонент (т. е. соотношение весов разделенных частей) может быть равно некоторому числу, отличному от единицы. Для трехфазных проб требуется двукратное разделение на части. В рассмотренном методе в отличие от метода смешивания исключаются даже те возможные кристаллохимические различия определяемых фаз, которые могут наблюдаться в двух образцах одного месторождения. Это определяет его перспективность, несмотря на значительные экспериментальные трудности.

## Расчетные методы

Для расчета концентраций по уравнению (I,22) необходимо знать величины коэффициентов  $\beta_{ir} = \frac{k_i}{\rho_i} \cdot \frac{\rho_r}{k_r}$ . Здесь  $k_i$  — коэффициент, объединяющий ряд постоянных в уравнениях (I,1) и (I,5). Согласно определению  $k_i = \frac{1}{2} k_1 k_2 k_{3i} U_0$ , где  $k_1$ ;  $k_2$ ;  $U_0$  при выбранных условиях опыта являются постоянными, а  $k_{3i}$  характеризует выбранный аналитический пик и определяется кристаллической структурой фазы. Выражение для  $k_{3i}$  приведено в уравнении (I,1). Таким образом,

$$\beta_{ir} = \frac{k_{3i} \rho_r}{k_{3r} \rho_i} = \frac{(1 + \cos^2 2\theta_i) \cos \theta_r \sin^2 \theta_r M_i N_{\frac{1}{2}}^2 \rho_r |F|_{\frac{1}{2}}^2}{(1 + \cos^2 2\theta_r) \cos \theta_i \sin^2 \theta_i M_r N_{\frac{1}{2}}^2 \rho_i |F|_{\frac{1}{2}}^2}. \quad (I,66)$$

Обозначения входящих сюда величин такие же, как и в уравнении (I,1).

Для расчета коэффициентов  $\beta_{ir}$  необходимо знать кристаллическую структуру фаз  $i$  и  $r$ . Если последняя известна, то сам расчет структурных факторов в общем не представляет трудности, особенно если учесть возможность использования электронных вычислительных машин. Погрешность расчета  $\beta_{ir}$  по уравнению (I,66) практически целиком определяется погрешностью расчета  $F$  и в конечном итоге погрешностями определения координат атомов в элементарной ячейке. Аналитические пики обычно выбираются под небольшими углами рассеяния и соответственно имеют малые индексы  $hkl$ , поэтому их интенсивность не очень чувствительна к небольшим смещениям атомов, включая и тепловое движение.

Для некоторых методов анализа необходимо рассчитывать величины  $\beta_i = k_i / \rho_i$ . Для такого расчета нужно использовать стандартное вещество. Пусть интенсивность дифракционного пика стандартного вещества, для которого хорошо известна кристаллическая структура, измеряется в тех же экспериментальных условиях, что и интенсивность аналитических пиков в анализируемых пробах. Тогда

$$J_{r0} = \frac{k_1 k_2 k_{3r} U_0}{2 \rho_r \mu_r^*}. \quad (I,67)$$

Напишем далее выражение для искомого коэффициента  $\beta_i$

$$\beta_i = J_{i0} \mu_i^* = \frac{k_1 k_2 k_{3i} U_0}{2 \rho_i}. \quad (I,68)$$

Значение величины  $k_1 \cdot k_2 \cdot U_0$ , определяемой условиями эксперимента, выразим из уравнения (I,67). Окончательно для  $\beta_i$  получим

$$\beta_i = \frac{k_{3i}}{k_{3r}} \frac{\rho_r}{\rho_i} \cdot J_{r0} \mu_r^*. \quad (I,69)$$

Выражение для  $\frac{k_{3l} \cdot \rho_r}{k_{3r} \cdot \rho_i}$  подробно выписано в уравнении (I,66). Все величины, входящие в уравнение (I,69), можно либо измерить ( $J_{r0}$ ), либо рассчитать, если известны кристаллические структуры определяемой фазы и стандартного вещества. Последнее должно быть стабильным во времени, не склонным к образованию текстуры, состоять из достаточно мелких кристалликов, иметь простую структуру (атомы в частных положениях). Таким веществом может служить, например, карбонильный никель, использованный в международном проекте по оценке точности измерения интегральных интенсивностей на порошках [53]. Опубликованы обзоры работ по точному измерению и расчету интенсивностей для ряда ионных кристаллов и полупроводниковых соединений [149, 221].

Используя уравнение (I,69), рассчитывают коэффициенты  $\beta_i$ , а затем и интегральные интенсивности для всех дифракционных пиков. Если далее синтезировать профили дифракционных пиков путем свертки инструментальных функций со спектральным распределением [39], то можно полностью рассчитать дифрактограмму. При этом не учитывается размытие, вызываемое структурными особенностями фазы. При общем хорошем соответствии интегральных интенсивностей это приводит к значительным расхождениям измеренных и рассчитанных интенсивностей в максимумах пиков [107]. Дальнейшее развитие теории рассеяния рентгеновских лучей реальными кристаллами и более точный учет инструментальных факторов позволят точно рассчитать дифрактограмму чистых фаз. На этой основе можно будет не только определить коэффициенты  $\beta_i$ , но и оценить характеристики наложений дифракционных пиков — коэффициенты  $a_{ij}$  в уравнениях (I,18).

Работы по расчету дифрактограмм порошков с известной структурой интенсивно развиваются [107, 108, 153]. В настоящее время опубликованы данные для калиевых и натриевых полевых шпатов, анортита, целльзиана [107; 108]. Развитие рентгеновской дифрактометрии монокристаллов и вычислительной техники значительно повышает точность структурного анализа, что определяет перспективность дальнейшего развития рассмотренного расчетного метода в количественном фазовом анализе.

## § 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АМОРФНОЙ ФАЗЫ

Эта задача вполне реальна, так как стекло является обычным компонентом магматических пород. Для стеклокристаллических материалов (ситаллов) содержание аморфной фазы является важнейшей характеристикой. Используются два основных способа определения содержания аморфной фазы  $c_a$ .

1. Определение концентрации всех кристаллических фаз и вычисление  $c_a$  как разности

$$c_a = 1 - \sum_{i=1}^m c_i, \quad (I,70)$$

где  $c_i$  — концентрация  $i$ -той кристаллической фазы;  $m$  — число кристаллических фаз.

## 2. Непосредственное определение содержания аморфной фазы.

Первый способ довольно очевиден. Анализ кристаллических фаз нужно вести либо методом внутреннего стандарта, либо независимым методом определять массовый коэффициент поглощения образца [187].

Возможность второго способа анализа определяется тем, что интенсивность когерентного рассеяния аморфной фазой пропорциональна содержанию последней. Кривая аморфного рассеяния содержит один или несколько размытых максимумов, обычно в области небольших углов рассеяния. Измерение интенсивности в этом случае требует высокой экспериментальной техники, так как на рассеяние аморфной фазой накладывается рассеяние белого излучения образцом, рассеяние воздухом, некогерентное и тепловое диффузное рассеяние. Поэтому измерения лучше проводить на монохроматическом излучении с помощью кристаллического монохроматора. Известны два метода непосредственного определения содержания аморфной фазы: с помощью эталонов [194] и безэталонный. Концентрация аморфной фазы первым методом определяется по формуле

$$c_a = 1 - \frac{J_{a0} - J_a}{J_{a0} - J_b}, \quad (I,71)$$

где  $J_{a0}$  — интенсивность рассеяния полностью аморфным образцом (чистым стеклом) под некоторым фиксированным углом  $2\theta$ ;  $J_a$  — интенсивность рассеяния исследуемым образцом под тем же углом;  $J_b$  — интенсивность рассеяния смесью кристаллических фаз, имеющей аналогичный стеклу химический состав.

Угол  $2\theta$  выбирается таким, чтобы рассеяние аморфной составляющей было достаточно сильным и в то же время не было бы наложений дифракционных пиков кристаллических фаз. Съемка образца, не содержащего аморфной фазы, необходима для учета фона, обусловленного указанными выше причинами. Более точной мерой интенсивности рассеяния стеклом является измерение интегральной интенсивности одного или нескольких основных пиков кривой рассеяния (гало). Интенсивность аморфного гало предлагается характеризовать углом наклона секущей [195], но правомерность таких измерений сомнительна.

Важным требованием описанного метода является неизменность химического состава аморфной фазы. Например, в случае анализа ситаллов ошибка в определении содержания стеклофазы может быть вызвана тем, что обычно используются стекла, состав которых не отвечает стехиометрическому составу кристаллизующейся фазы, а это неизбежно вызывает изменение состава стекла в процессе кристаллизации. Следовательно, интенсивность рассеяния стеклофазой будет изменяться не только за счет изменения ее содержания в образце, но и за счет изменения ее состава. Особенно неблагоприятны те случаи, когда в стеклофазе изменяется содержание тяжелых

элементов, обладающих большой рассеивающей способностью. Отмечается изменение интенсивности и положения гало рассеяния аморфной фазой в вулканических стеклах с последовательно увеличивающимся содержанием  $\text{SiO}_2$  — от базальтового до андезитового и риолитового [195]. Таким образом, важно подчеркнуть необходимость правильного выбора эталонного вещества — чистого стекла.

Безэталонный метод определения содержания аморфной фазы основан на законе сохранения интенсивности рассеяния [1; 9]. Средняя (в обратном пространстве) интенсивность рассеяния не зависит от структуры объекта и определяется выражением [9]

$$\bar{J} = \lim_{V_{r^*} \rightarrow \infty} \frac{\int_{V_{r^*}} J(\bar{r}^*) dV_{r^*}}{V_{r^*}}. \quad (I,72)$$

Подставляя в уравнение (I,72) значение  $r^* = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  и учитывая сферическую симметрию распределения интенсивности рассеяния поликристаллом в обратном пространстве, получим

$$\bar{J} = \frac{3 \int_0^{\theta_{\max}} J(\theta) \sin^2 \theta \cos \theta d\theta}{\sin^3 \theta_{\max}}, \quad (I,73)$$

где  $\theta_{\max}$  — максимальное значение угла  $\theta$ , получаемое в эксперименте.

Если обозначить среднюю интенсивность рассеяния образцом через  $\bar{J}_n$ , а среднюю интенсивность рассеяния аморфной фазой  $\bar{J}_a$ , то относительное содержание последней в образце равно

$$c_a = \frac{\bar{J}_a}{\bar{J}_n}. \quad (I,74)$$

Для того чтобы воспользоваться уравнением (I,74), необходимо предварительно на экспериментальной кривой интенсивности выделить кривую рассеяния аморфной фазой  $J_a(\theta)$ , построить кривые  $J(\theta) \sin^2 \theta \cos \theta$  в функции угла  $\theta$  для полного рассеяния  $J_n$  и рассеяния аморфной составляющей  $J_a$ . Затем по уравнению (I,73) вычисляются средние значения  $J_a$  и  $\bar{J}_n$ . Однако среднюю интенсивность полного рассеяния в обратном пространстве  $\bar{J}_n$  можно определить с помощью кривой независимого рассеяния всеми атомами образца при отсутствии интерференции [43]

$$\bar{J}_n = \frac{3 \int_0^{\theta_{\max}} \sum_i f_i^2(\theta) m_i \sin^2 \theta \cos \theta d\theta}{\sin^3 \theta_{\max}}, \quad (I,75)$$

где  $m_i$  — число атомов  $i$ -того сорта в молекуле;  $f_i$  — функция атомного рассеяния.

Величина погрешности в определении  $\bar{I}_a$  определяется той точностью, с которой из экспериментальной кривой может быть получена кривая рассеяния аморфной фазой. Если съемка рентгенограммы производится на монохроматизированном излучении в вакуумной камере, то интенсивность полного диффузного рассеяния складывается из рассеяния аморфной фазой, части теплового и некогерентного рассеяния; кроме того, в случае мелкодисперсного состояния кристаллической фазы ее рассеяние на больших углах приближается к независимому. Интенсивность некогерентного рассеяния рассчитывают по таблицам [62]. Относительное содержание аморфной фазы  $c_a$  может быть получено, если интегрирование вести в пределах от 0 до некоторого  $r^* = 0,3 \div 0,4$ , т. е. по той части экспериментальной кривой, где структурные максимумы хорошо выделяются на фоне диффузного рассеяния [43].

Точность метода при  $c_a > 0,5$  не ниже 5%, при  $c_a < 0,3$  метод не рекомендуется. Основным недостатком метода является невозможность учесть изменение состава аморфной фазы.

## Глава II

### АППАРАТУРА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

#### § 1. РЕНТГЕНОВСКИЕ КАМЕРЫ И ДЕНСИТОМЕТРЫ

Используя рентгеновскую камеру и денситометр (микрофотометр), можно измерить интенсивность дифракционных линий и провести количественный фазовый анализ [77]. Однако этот способ измерения интенсивности намного сложнее и менее точен, чем дифрактометрический. Фотографическая регистрация предпочтительна в тех случаях, когда имеется очень малое количество пробы или необходимо избежать сильной текстуры при приготвлении образца.

Камера Дебая — Шеррера при всей простоте конструкции и удобстве эксплуатации обладает существенным недостатком — низкой разрешающей способностью, что ограничивает возможность ее использования при анализе сложных многофазных систем. Минимальная ширина линии  $\Delta 2\theta \approx b/L$ , где  $b$  — ширина входной диафрагмы и  $L$  — расстояние от входной диафрагмы до образца. Дополнительное размытие линии вызывается конечными размерами образца и имеет порядок  $d/R$  ( $d$  — диаметр образца и  $R$  — радиус камеры). При  $b \approx d \approx 0,4$  мм линии имеют угловую ширину  $\Delta 2\theta = 0,8^\circ$  для камеры диаметром 57,3 мм (РКД),  $\sim 0,4^\circ$  для камеры диаметром 114,6 мм (РКУ) и  $0,3^\circ$  для камеры диаметром 143,5 мм (ВРС-3). В дифрактометре величина  $\Delta 2\theta \approx 0,1-0,2^\circ$ . Работа с камерами диаметром большим 143 мм нерациональна из-за резкого увеличения экспозиций. Можно добиться значительного сокращения экспозиций без ухудшения разрешающей способности, если применить миниатюрные камеры (диаметр 20—30 мм) в сочетании с острофокусной рентгеновской трубкой. Для работы с острофокусной трубкой отечественной промышленности выпускаются рентгеновские аппараты МАРС-2. Величина множителя поглощения при съемке в камере Дебая — Шеррера определяется не только составом вещества пробы, но и диаметром образца и плотностью набивки (при съемке в капилляре). Если диаметр образца 0,3—0,5 мм, то для силикатов величина  $\mu d \approx 2 \div 4$  и при изменении плотности образца на 10% множитель поглощения изменится для углов  $2\theta \approx 20-40^\circ$  на 15—20% [62]. Поэтому даже при анализе систем с постоянным массовым

коэффициентом поглощения, по-видимому, следует работать по методу внутреннего стандарта. Камера Дебая обладает и серьезными достоинствами. Главное из них и особенно важное для минералогической практики — малое количество необходимого для анализа вещества. Действительно, для изготовления цилиндрического образца диаметром 0,3 мм и длиной 3 мм необходимо всего лишь около 0,5 мг вещества с плотностью  $\sim 3$  г/см<sup>3</sup>. Еще меньшие количества вещества достаточны для приготовления шарика с резиновым клеем. Весьма существенно также, что при этом не образуется текстура.

В фокусирующих рентгеновских камерах при сравнительно малых экспозициях можно добиться хорошей разрешающей способности. Для целей фазового анализа малоприспособна камера с фокусировкой по Зеemanу — Болину, так как минимальный регистрируемый угол  $\theta$  равен  $15-20^\circ$ , но и при этих углах дифрагированный пучок встречает пленку под очень острым углом. В рентгеновских камерах с фокусировкой по Брентано (камера РКЭ [77], камера для регистрации области малых углов [75]) строго фокусируется лишь одна линия рентгенограммы, что нежелательно при анализе многофазных проб.

Наиболее интересна для целей фазового анализа фокусирующая камера со съемкой на прохождение (камера Гинье) [17]. Камера сочетается с асимметричным фокусирующим монохроматором (рис. 14). Сходящийся пучок, отраженный кристаллом монохроматора, падает на образец под углом  $25-30^\circ$ . Область регистрируемых углов  $\theta$  от 0 до  $35^\circ$ , что обычно полностью удовлетворяет задачам фазового анализа. При расходимости пучка в плоскости фокусирования не более  $1-2^\circ$  изогнутый по цилиндрической поверхности образец без заметного ущерба для углового разрешения может быть заменен плоским, касательным к фокусирующей окружности. В этом случае для увеличения числа кристалликов, участвующих в отражении, можно вращать образец в собственной плоскости. Благодаря монохроматизации излучения фон на рентгенограммах очень слабый, а линии острые. В результате в камере Гинье может быть достигнута разрешающая способность по крайней мере не меньшая, чем в дифрактометре. Кроме того, в камере Гинье по сравнению с дифрактометром влияние тонкого поверхностного слоя и текстуры образца значительно меньше.

В камере, работающей на прохождение, интенсивность дифракционной линии  $i$ -той фазы определяется следующим выражением:

$$J_i = \frac{\kappa_i v_i}{\cos \theta} x e^{-\mu x / \cos \theta}, \quad (\text{II}, 1)$$

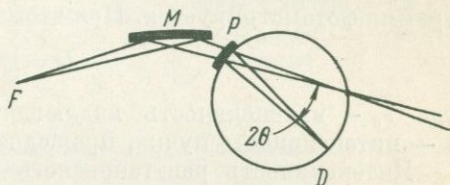


Рис. 14. Схема камеры Гинье.  
f — фокус рентгеновской трубки; M — монохроматор; P — образец; D — пленка

где  $\kappa_i = \text{const}$ ;  $v_i$  — объемная доля  $i$ -той фазы в образце;  $x$  — толщина образца.

Интенсивность достигает максимума при  $x_{\text{опт}} = \frac{\cos \theta}{\mu}$ , т. е. когда падающий пучок ослабляется образцом примерно в 3 раза. Для силикатов  $x_{\text{опт}} \approx 0,1-0,2$  мм. Если  $x = x_{\text{опт}}$ , то интенсивность линии сравнительно слабо зависит от толщины образца:  $\frac{\Delta J}{J} \approx \approx 0,1 \cdot \frac{\Delta x}{x}$ , но при  $x = 1,5x_{\text{опт}}$  или  $x = 0,5x_{\text{опт}}$  величина  $\frac{\Delta J}{J} \approx \approx 0,5 \frac{\Delta x}{x}$ . Так как довольно трудно готовить образцы постоянной толщины, то и в этом случае для количественного анализа пользуются методом внутреннего стандарта.

Для определения интенсивности дифракционных линий рентнограмма фотометрируется. При этом измеряется плотность почернения

$$D = \lg i_0/i, \quad (\text{II}, 2)$$

где  $i_0$  — интенсивность падающего на пленку светового пучка;  $i$  — интенсивность пучка, прошедшего через пленку.

Интенсивность рентгеновского излучения, вызвавшего почернение, связана с величиной  $D$  линейной зависимостью вплоть до величины  $D = 0,7-0,8$ . Наиболее пригодной для точной работы является область  $0,3 \leq D \leq 0,8$ , так как при плотности почернения, меньшей 0,3, сильно сказывается вуаль [78]. Плотность почернения измеряется при помощи микрофотометров. В лабораториях нашей страны широко распространен регистрирующий микрофотометр МФ-4. Регистрация микрофотограммы производится на фотопластинку, которая движется синхронно с движением измеряемой рентнограммы.

## § 2. РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ

При оценке качества рентгеновских дифрактометров, для количественного фазового анализа, следует исходить из следующих его основных характеристик: мощность рентгеновской трубки, эффективность детектора, разрешающая способность (т. е. способность к раздельной регистрации пиков с близкими межплоскостными расстояниями) и стабильность. Стабильность определяется постоянством во времени напряжения и тока рентгеновской трубки и параметров измерительного устройства.

Отечественная промышленность серийно выпускает дифрактометры ДРОН-1, ДРОН-0,5 и УРС 50ИМ (табл. 3). В дифрактометрах общего назначения рентгеновские лучи обычно фокусируются по Брэггу — Brentano и лишь в специализированных, главным образом многоканальных дифрактометрах, — по Зеemannу — Болину (§ 3 этой главы).

В зависимости от размеров фокусного пятна рентгеновской трубки оптические схемы отечественных дифрактометров несколько различаются (рис. 15).

## Характеристики дифрактометров

Тип дифрактометра	Тип гониометра	Тип рентгеновской трубки	Мощность трубки с медным анодом, кВт	Стабильность напряжения **, %	Максимальный угол рассеяния $2\theta$ , град	Детектор	Интервал скоростей движения счетчика, град/мин
ДРОН-1	ГУР-5	БСВ-8	1,5 *	$\pm 0,3$	164	Сцинтилляционный счетчик Счетчик Гейгера	1/32 ÷ 16
ДРОН-0,5	ГУР-4	БСВ-9	0,45	$\pm 0,3$	165		1/16 ÷ 8
УРС-50ИМ	ГУР-4	БСВ-6	0,45	$\pm 0,3$	165		1/16 ÷ 8

\* Трубка БСВ-9.

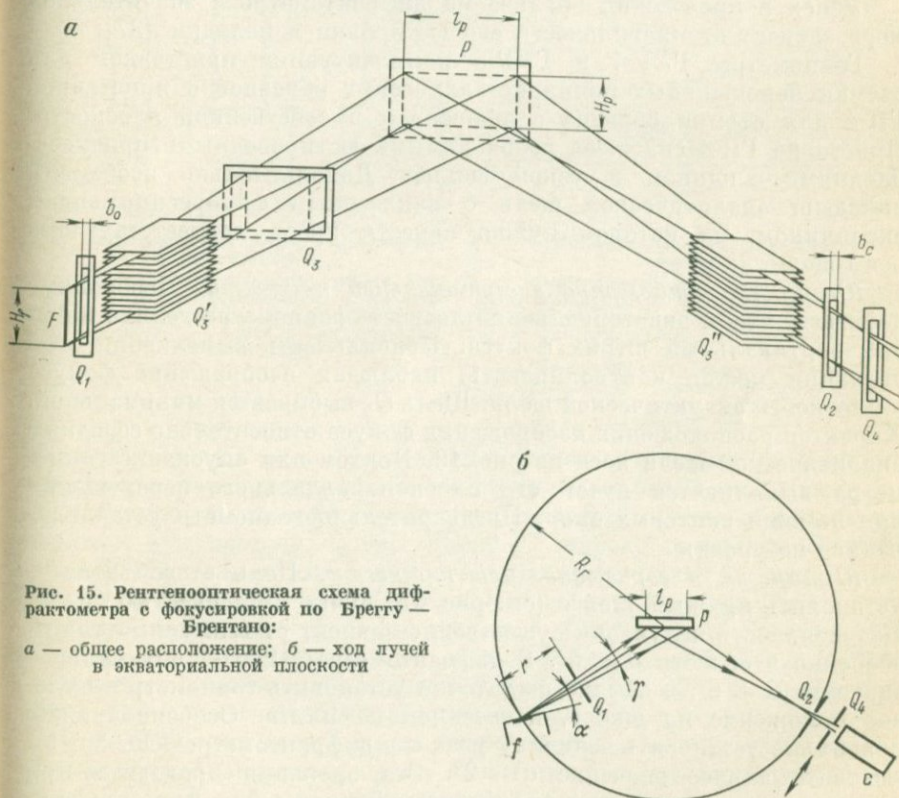
\*\* Изменение действующего значения стабилизированного напряжения при изменении напряжения сети от  $-15$  до  $+10\%$  от номинального.

Рис. 15. Рентгенооптическая схема дифрактометра с фокусировкой по Бреггу — Брентано:

а — общее расположение; б — ход лучей в экваториальной плоскости

Высота фокального пятна ( $H_f$ ) трубки БСВ-6 равна 2,5 мм. Расходимость пучка в вертикальной плоскости ограничивается щелью  $Q_3$ . В дифрактометре ДРОН-1 (трубки БСВ-8; БСВ-9)  $H_f = 12$  мм и расходимость в вертикальной плоскости ограничивается щелями Соллера  $Q'_3$  и  $Q''_3$ . Основными геометрическими параметрами схемы являются радиус гониометра  $R$ , угол центрального луча первичного пучка с плоскостью анода  $\alpha$ , расходимость пучка в плоскости фокусирования  $\gamma$ , ширина проекции фокального пятна  $b_f$ , ширина щели счетчика  $b_c$ , высота фокального пятна  $H_f$ , высота освещенной части образца  $H_p$ , высота щели счетчика  $H_c$ , расходимость щелей Соллера  $\delta = y/z$  ( $y$  — расстояние между соседними пластинками,  $z$  — их длина). Расходимость пучка в плоскости фокусирования (горизонтальная расходимость)  $\gamma = b_0/r$ , где  $b_0$  — ширина ограничивающей щели и  $r$  — расстояние от щели до фокуса трубки. Важным параметром является ширина освещенной части образца  $l_p = \gamma R$ .

### Юстировка дифрактометра

Успех в проведении анализа на дифрактометре в значительной мере зависит от правильности его юстировки и наладки [37].

Гониометры ГУР-4 и ГУР-5 комплектуются приставкой для съемки неподвижных поликристаллических образцов и приставкой ГП-4 для съемки образца с вращением в собственной плоскости. Приставка ГП-4 снабжена необходимыми юстировочными приспособлениями — клином и узкой щелью. Дополнительно необходим вкладыш аналитической щели с наклеенным флуоресцирующим экранчиком, на котором нужно нанести крест, соответствующий осям щели.

*Юстировка гониометра в вертикальной плоскости.* Необходимо добиться, чтобы экваториальная плоскость гониометра делила пополам вертикальный штрих фокуса. Правильность выполнения этой операции можно контролировать, наблюдая изображение фокуса в плоскости аналитической щели. Щель  $Q_3$  выбирается минимальной. Характер расположения изображения фокуса относительно середины аналитической щели ясен из рис. 16. Подъем или опускание гониометра выполняется путем его плоскопараллельного перемещения при помощи винтовых опор. Предварительно гониометр устанавливается по уровню.

*Юстировка в горизонтальной плоскости.* Цель этого этапа — установить нужный угол  $\alpha$  (см. рис. 15) пучка с плоскостью анода. Интенсивность излучения существенно зависит от величины угла  $\alpha$ , особенно в области  $\alpha < 5^\circ$ . В дифрактометре ДРОН-1 оптимальное значение  $\alpha \approx 6^\circ$ , и обычно достаточно установить гониометр в нулевое положение по шкале, нанесенной на плите. Особенно важно правильно установить величину угла  $\alpha$  в дифрактометре УРС-50ИМ, где оптимальное значение  $\alpha \approx 2^\circ$ . Эта операция проводится при помощи клина и вкладыша аналитической щели с флуоресцирующим

экранчиком. Предварительно клин при помощи зрительной трубы выводится на ось гониометра. Лимбы счетчика и образца устанавливаются в нулевое положение. Щель  $Q_1$  должна быть достаточно широкой. В начальном положении нулевая меридиональная плоскость, содержащая ось гониометра и вертикальную ось аналитической щели (угол  $2\theta = 0$ ), составляет некоторый произвольный угол с плоскостью анода рентгеновской трубки (рис. 17, а). Путем поворотов гониометра вокруг оси  $O_1$  и перемещений трубки следует добиться того, чтобы нулевая меридиональная плоскость совпала с плоскостью анода. При этом на флуоресцирующем экране будет наблюдаться узкая освещенная полоска, совпадающая с вертикальным штрихом креста

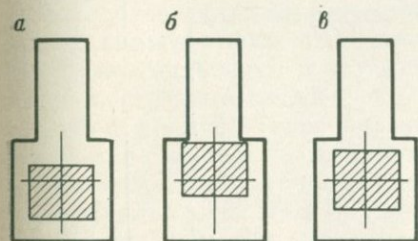


Рис. 16. Изображение фокуса в плоскости щели счетчика:

а — середина вертикального штриха фокуса выше экваториальной плоскости гониометра; б — то же, ниже экваториальной плоскости; в — то же, в экваториальной плоскости

(рис. 17, б). Из этого положения гониометр поворачивается на нужный угол, отсчитываемый по шкале, нанесенной на плите.

**Определение нулевого положения счетчика.** Эта операция проводится при помощи клина. Щель  $Q_1$  широко раскрыта. Сначала измеряется полная интенсивность первичного пучка  $i_0$  (рис. 18, а). Предварительно при помощи фильтров необходимо уменьшить интенсивность первичного пучка до уровня  $\sim 10\,000$  имп/сек при использовании сцинтилляционного счетчика. Затем счетчик перемещается в область полутени, отбрасываемой клином (рис. 18, б), до тех пор, пока измеряемая интенсивность не уменьшится в 2 раза, т. е.  $i_1 = \frac{1}{2}i_0$ . Положим, что угол по лимбу счетчика при этом равен  $W_1$ . Затем клин поворачивается на  $180^\circ$  (рис. 18, в) и снова находится угол  $W_2$ , при котором интенсивность  $i_2 = \frac{1}{2}i_0$ .

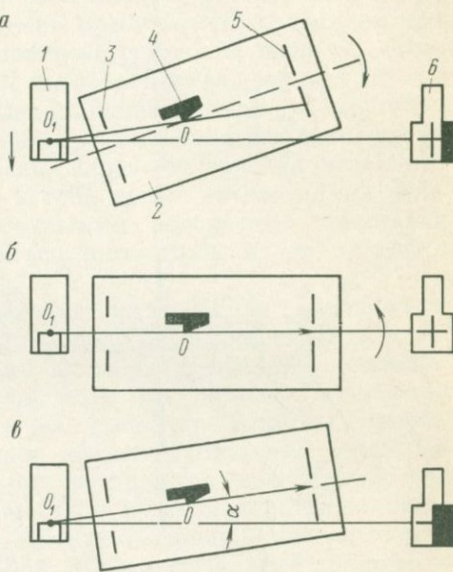


Рис. 17. Последовательность юстировки гониометра:

а — первоначальное произвольное расположение гониометра; б — ось гониометра и середина щели  $Q_1$  расположены в плоскости анода; в — окончательное расположение гониометра

1 — рентгеновская трубка; 2 — гониометр; 3 — щель  $Q_1$ ; 4 — клин; 5 — щель  $Q_2$ ; 6 — изображение на флуоресцирующем экранчике в плоскости щели  $Q_2$

Нулевое положение счетчика соответствует углу  $W_0 = \frac{1}{2}(W_1 + W_2)$ . Если ребро клина находится в нулевой [меридиональной] плоскости, то очевидно, что при установке счетчика под углом  $W_0$  измеряемая интенсивность  $i_3 = i_0/2$ . В противном случае  $i_3 \neq i_0/2$ . Более того, если смещение ребра клина из нулевой плоскости достаточно велико (превосходит  $b_c/4$ ), то интенсивность  $i_3 = 0$ , либо

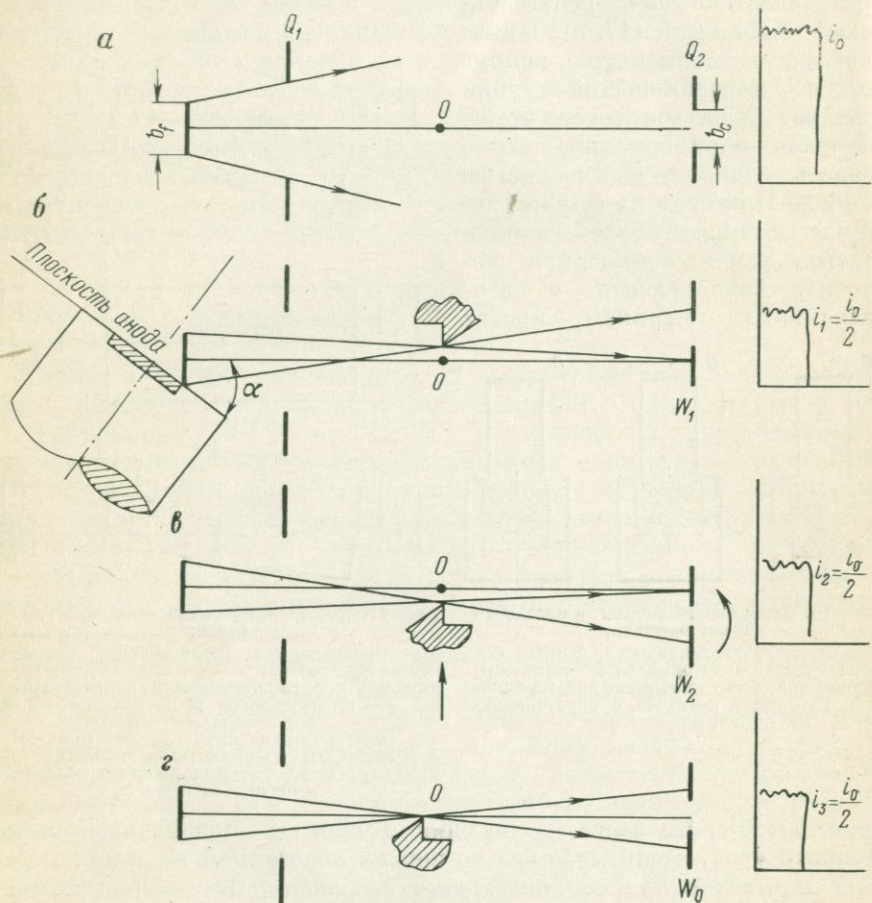


Рис. 18. Определение нулевого положения счетчика при помощи клина.

$i_3 = i_0$ . В этом случае нужно постепенно перемещать счетчик из положения  $W_1$  или  $W_2$  в положение  $W_0$  и одновременно постепенно перемещать клин так, чтобы измеряемая интенсивность оставалась равной  $i_0/2$  (рис. 18, з). После того, как будет достигнут угол  $W_0$ , клин поворачивается на  $180^\circ$  и обычным образом определяется угол с половинной интенсивностью  $W_4$ .

Если все операции проведены аккуратно, то  $W_4$  равно  $W_0$ . Если  $W_4$  незначительно отличается от  $W_0$ , все перечисленные

выше операции повторяют. В общем случае угол  $W_0$  может не совпадать с нулевым отсчетом по шкале счетчика. Совмещение  $W_0$  с нулевым отсчетом производится следующим образом. Счетчик постепенно перемещается от угла  $W_0$  к углу  $W$ , равному 0. Одновременно по направляющим перемещается рентгеновская трубка так, чтобы измеряемая интенсивность оставалась равной  $i_0/2$ .

Менее удобно использовать для совмещения нулевого положения счетчика с нулем шкалы перемещение щели счетчика, так как при этом неизбежно нарушается правильность установки щели  $Q_1$ . (При заводской юстировке щели  $Q_2$  и  $Q_1$  выставлены так, что при  $2\theta = 0$  их середины и ось гониометра лежат на одной прямой.) После определения нулевого положения счетчика нужно добиться того, чтобы при нулевом отсчете по лимбу образца плоскость образца была установлена вдоль первичного пучка. С этой целью вместо клина устанавливается узкая щель, и небольшими поворотами приставки в гнезде гониометра следует добиться того, чтобы пучок проходил сквозь щель.

*Юстировка коллиматора первичного пучка.* Щель, ограничивающая горизонтальную расходимость, должна вырезать первичный пучок, симметричный относительно нулевого положения счетчика. Это будет достигнуто в том случае, если при нулевом положении счетчика середины щелей  $Q_1$  и  $Q_2$  и ось гониометра будут находиться на одной прямой. Такое положение обеспечивается при заводской юстировке гониометра. Для проверки юстировки вкладыш с рабочей щелью устанавливается в положение  $Q_1$  и путем поворотов счетчика определяются углы  $W'$  и  $W''$ , при которых измеряемая интенсивность составляет половину максимальной. При правильной настройке щели  $Q_1$  достигается равенство  $|W'| = |W''|$ . В противном случае необходимо переместить щель  $Q_1$  так, чтобы указанное условие выполнялось. Направление перемещения легко установить, зная соотношение величин  $W'$  и  $W''$ .

### Регулировка измерительной схемы

Для правильной эксплуатации счетчика Гейгера необходимо предварительно построить кривую зависимости скорости счета от напряжения на счетчике. Рабочее напряжение должно соответствовать середине горизонтального участка (плато) этой кривой. Затем следует снять кривую изменения эффективности счетчика по поперечному сечению (перпендикулярно оси счетчика). Для этого измеряется зависимость скорости счета от величины перемещения счетчика в указанном направлении. Рабочее положение счетчика соответствует области его максимальной эффективности.

Оптимальное рабочее напряжение на фотоумножителе сцинтиляционного счетчика указывается в паспорте счетчика и обычно составляет 650—700 В. Коэффициент усиления усилителя  $\sim 1000$  (счетчик СРС-1-0, измерительное устройство ССД). Для правильного выбора порогов дискриминации необходимо построить кривую

распределения импульсов по амплитудам. Счетчик устанавливается в положение, соответствующее какому-либо сильному отражению (удобно использовать отражение 1011 порошка кварца). Загрузка

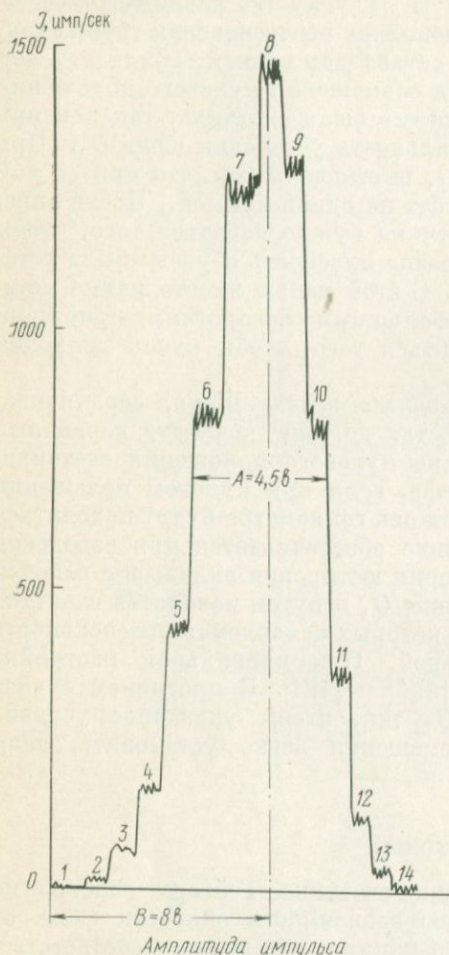


Рис. 19. Пример записи кривой распределения импульсов по амплитудам. Цифрами указаны амплитуды импульсов. Разрешение по энергии  $w = \frac{4,5}{8} \cdot 100 = 56\%$ .

в интегральном режиме не должна превышать  $10-20 \times 10^3$  имп/сек. Узкий канал дискриминатора шириной 1 В смещается с интервалом 1 В и в каждом положении дается выдержка 20—30 сек. При этом на ленте самописца записывается дифференциальная кривая распределения импульсов по амплитудам (рис. 19). Амплитудное разрешение  $w = \frac{A}{B} \cdot 100$ , где  $A$  — полуширина кривой,  $B$  — амплитуда, соответствующая максимуму распределения.

Удобно, чтобы на излучении  $\text{CuK}_{\alpha}B = 8 \div 10$  В. Тогда начальный порог можно установить равным 3—4 В, а ширину окна 10 В. Если амплитудное разрешение  $w = 70\%$ , то  $A = 5-7$  В и ширина окна в 10 В близка к оптимальной, составляющей  $\sim 1,5A$ .

### Режим работы рентгеновской трубки

Как будет показано в главе III, качество дифрактограммы тем выше, чем выше интенсивность дифракционных пиков. Отсюда ясна необходимость использования полной мощности рентгеновской трубки. При выборе величины анодного тока и напряжения на трубке

нужно исходить из условия получения максимального отношения интенсивности дифракционного пика к интенсивности фона. При этом следует рассмотреть спектральный состав фона. В общем случае фон дифрактограмм образуется белым, характеристическим (рассеяние на аморфной составляющей образца, диффузное рассеяние) и флуоресцентным излучениями. Обычно наиболее значительна

флуоресценция образца, вызванная характеристическим излучением. Интенсивность двух последних составляющих прямо пропорциональна интенсивности характеристического излучения, и соотношение между интенсивностью дифракционного пика и интенсивностью этих составляющих фона будет одним и тем же при любом режиме работы рентгеновской трубки. Долю фона, вызванного белым излучением, можно уменьшить путем рационального выбора напряжения и тока рентгеновской трубки. Интенсивность характеристической линии рентгеновского спектра  $J_1$  при постоянной мощности трубки равна

$$J_1 = g_1 i (V - V_k)^n, \quad (\text{II},3)$$

где  $g_1$  — постоянный коэффициент;  $V_k$  — потенциал возбуждения линии.

Показатель  $n \approx 1,5$  при  $V = 3 \div 4 V_k$  и постепенно приближается к единице при дальнейшем росте  $V$ .

Интегральная интенсивность непрерывного спектра выражается следующим образом:

$$J_2 = g_2 i V. \quad (\text{II},4)$$

Отношение  $J_1/J_2$  растет до  $V/V_k = 2,5-3$ , и напряжение на трубе  $V = (2,5 \div 3) V_k$  следовало бы считать оптимальным. Однако применяемые в рентгеновской дифрактометрии детекторы обладают селективной спектральной чувствительностью — сцинтилляционный счетчик вследствие амплитудной дискриминации, а счетчик Гейгера вследствие пониженной эффективности к коротковолновому излучению. Поэтому регистрируемая счетчиком интенсивность белого излучения растет относительно медленнее, чем по уравнению (II,4). Так, сцинтилляционным счетчиком с амплитудным дискриминатором регистрируется часть спектра непрерывного излучения в окрестности спектральной линии характеристического спектра. Интенсивность непрерывного спектра в узком спектральном интервале вблизи  $\lambda_0$  запишется [5]

$$J'_2 = g'_2 i (V - V_k), \quad (\text{II},5)$$

где  $V_k = \frac{12,4}{\lambda_0}$  кв.

Отношение  $J_1/J'_2$  пропорционально  $(V - V_k)^{0,5}$  и будет расти при  $V/V_k > 3$ . Однако при дальнейшем значительном росте отношения  $V/V_k$  показатель степени  $n$  в уравнении (II,3) постепенно приближается к единице. Далее нужно учесть, что значительная доля фона дифрактограммы вызывается характеристическим и флуоресцентным излучением. Поэтому оптимальная величина напряжения на рентгеновской трубке  $V = 4 \div 5 V_k$ . Например, для излучения  $\text{CuK}\alpha$   $V_k \approx 9$  кв и  $V_{\text{опт}} \approx 40$  кв.

### Контроль работы дифрактометра

При вводе в эксплуатацию нового дифрактометра полезно проверить работоспособность стабилизаторов напряжения, оценить величину кратковременной нестабильности и дрейфа.

*Проверка работы стабилизаторов напряжения.* Дифрактометр включается в силовую сеть через автотрансформатор, рассчитанный на подключение приемника мощностью не менее 3 кВт. Напряжение сети изменяют в пределах от 190 до 240 В (номинальное 220 В) и измеряют интенсивность какого-либо сильного отражения. Если стабилизаторы исправны, то измеряемая интенсивность не изменяется более чем на 1%. Полезно произвести такую проверку отдельно для схемы регистрации, используя в качестве источника радиоактивный изотоп, например изотоп Fe<sup>55</sup>.

*Оценка кратковременной нестабильности.* Величина кратковременной нестабильности является одним из важнейших параметров, так как ею определяется чувствительность анализа (см. главу IV) особенно в светосильных дифрактометрах. Основная причина этого вида нестабильности — скачки напряжения в питающей сети [45]. Определяется дисперсия измеряемой интенсивности

$$s_2^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (J_i - \bar{J})^2, \quad (II,6)$$

где  $n$  — число измерений;  $\bar{J}$  — средняя интенсивность.

Наличие кратковременной нестабильности выявляется путем сравнения дисперсии  $s_2^2$  с дисперсией  $s_1^2 = J/t$ , определяемой только статистикой счёта квантов. Здесь  $t$  — время, за которое измеряется рядовая интенсивность  $J_i$ . Оценка производится при помощи критерия Фишера  $F$  [66]. Заведомо предположим, что  $s_2^2 \geq s_1^2$ . Тогда с достоверностью  $1 - p$  ( $p$  — уровень значимости) можно заключить, что кратковременной нестабильности нет, если  $F = s_2^2/s_1^2$  меньше табличного значения  $F_p(f_1, f_2)$ , где  $f_1 = \infty$  и  $f_2 = n - 1$ . Таблица значений  $F_p(f_1, f_2)$  для  $p = 0,05$  и  $p = 0,01$  приведена в приложении 5. Чем меньше  $s_1^2$  и больше  $n$ , тем меньшая величина кратковременной нестабильности обнаруживается.

Для экспериментальных измерений рекомендуется следующая методика. В течение рабочего дня ежедневно по десять раз при помощи пересчетной схемы измеряется интенсивность какого-либо сильного отражения. При использовании сцинтилляционного счетчика это может быть отражение 10 $\bar{1}$ 1 порошка кварца или отражение 111 порошка кремния. Интенсивность этих пиков такова, что за время порядка 100 сек может быть сосчитано примерно 10<sup>6</sup> импульсов, так что относительная погрешность  $s_1/\bar{J} \approx 0,1\%$ . В табл. 4 приведены результаты таких измерений, выполненных на дифрактометре ДРОН-1. Измерялась интенсивность пика 111 кремния (в максимуме). Время измерения  $t = 100$  сек; средняя интенсивность  $\bar{J} = 1,8 \cdot 10^4$  имп/сек;  $n = 10$  и  $s_1^2 = 1,8 \cdot 10^2$ . Для рассматриваемого случая  $F_{0,05}(\infty, 9) \approx 2$ , и в каждом из исследованных отрезков времени кратковременная нестабильность безусловно обнаруживается и относительная величина нестабильности колеблется от 0,2 до 0,9%.

## Оценка кратковременной нестабильности дифрактометра ДРОН-1

Параметры нестабильности	Время суток								
	11 *	12	13	14	15	16	17	18	19
$s_2^2 \cdot 10^2$	88	250	108	18	29	170	64	180	35
$F = \frac{s_2^2}{s_1^2}$	49	130	60	10	16	95	35	100	20
$v = \frac{s_2}{J} \cdot 100\%$	0,5	0,9	0,6	0,2	0,3	0,75	0,5	0,75	0,3

\* Дифрактометр предварительно прогревался в течение 1,5 ч.

Кратковременная нестабильность такого же порядка была определена в работе [87].

*Оценка длительной нестабильности — дрейфа.* К дрейфу интенсивности приводит главным образом нагрев аппаратуры — генераторного устройства, стабилизатора напряжения, электронных приборов. Дрейф также обнаруживается путем сравнения измеренной дисперсии с пуассоновой. Измерения интенсивности выполняются в течение всего рабочего дня и  $n$  — полное число измерений за рабочий день. Если дрейф линейный, то интенсивность в момент времени  $t$

$$J(t) = J_0 + \frac{t \Delta J}{T}, \quad (\text{II}, 7)$$

где  $T$  — полное время работы;  $\Delta J$  — изменение интенсивности за время  $T$ .

Дрейф даст следующий вклад в дисперсию:

$$s^2 = \frac{1}{T} \int_0^T (J - \bar{J})^2 dt = \frac{(\Delta J)^2}{6}, \quad (\text{II}, 8)$$

где  $\bar{J}$  — среднее значение интенсивности за время  $T$ . Если нет кратковременной нестабильности, то отношение измеренной дисперсии  $s_2^2 = s^2 + s_1^2$  к пуассоновой  $s_1^2 = \bar{J}/t$  равно

$$F = \frac{s^2 + s_1^2}{s_1^2} = 1 + \left( \frac{\Delta J}{J} \right)^2 \frac{\bar{J}}{6} t. \quad (\text{II}, 9)$$

Для  $n = 25$  значение  $F_{0,05}(\infty, 24) = 1,5$  и при  $\bar{J}t = 10^6$  можно, исходя из уравнения (II,9), обнаружить дрейф  $\frac{\Delta J}{J} \cdot 100 = 0,2\%$ .

Если кратковременная нестабильность существенна и составляет, например, 0,5%, то, используя данные предыдущего примера, легко установить, что обнаруживаемый дрейф составит  $\frac{\Delta J}{J} \cdot 100 \approx 1\%$ .

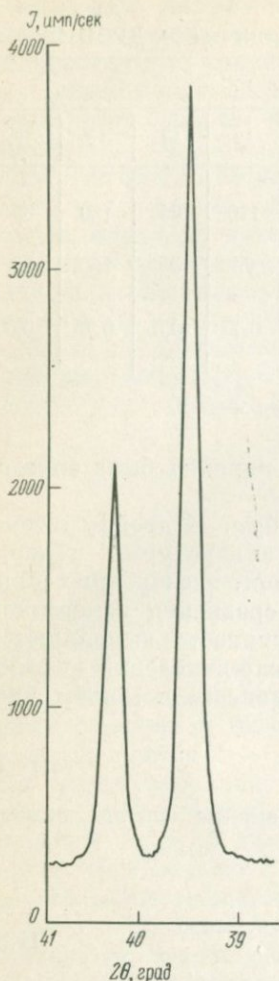


Рис. 20 Дифракционные пики кварца  $10\bar{1}2$  и  $11\bar{2}1$ . Дифрактометр ДРОН-1. Излучение  $\text{CuK}\alpha$  трубка БСВ-9.  $V = 40$  кВ;  $i = 37$  мА;  $\epsilon_0 = 1$  мм;  $\delta = 2,5^\circ$ ;  $\epsilon_c = 0,25$  мм;  $H_c = 12$  мм;  $RS = 1,6$  сек;  $\eta = 0,5$  град/мин; фильтр Ni толщиной 16 мкм

интенсивность аналитического пика, измеренного в промежуток времени между  $k$ -тым и  $(k + 1)$  измерениями контрольной интенсивности  $J$ , то исправленная интенсивность аналитического пика

$$J_i = J_i^* \frac{2I_0}{J_k + J_{k+1}}, \quad (\text{II}, 10)$$

Исключая из измерений сильные выбросы, можно, по-видимому, снизить уровень обнаруживаемого дрейфа. С помощью такой методики установлено, что в ряде дифрактометров УРС-50И дрейф за 5 ч работы не превышает 2—2,5% [92]. Заметный дрейф обнаруживается в дифрактометрах ДРОН-1 [87] и УРС-50ИМ со сцинтилляционным счетчиком.

*Ежедневный контроль работы дифрактометра.* Этот контроль осуществляется путем съемки определенного дифракционного пика контрольного образца. В качестве такового можно использовать  $\alpha$ -кварц. Порошок следует набить в держатель. Для того чтобы стандартный образец служил достаточно долго, в порошок добавляют связующий компонент, например цапонлак. Можно измерять либо интенсивность в максимуме пика по записи на диаграммной ленте, либо, если нужна большая точность, просчитывать интегральную интенсивность при помощи пересчетной схемы. Обычно для большинства работ достаточно использование интенсивметра и самописца. Например, при записи пика кварца  $10\bar{1}2$  ( $2\theta = 39,4^\circ$  на излучении  $\text{CuK}\alpha$ ) на дифрактометре ДРОН-1 (трубка БСВ-9 и две щели Соллера с расходимостью  $2,5^\circ$ ) интенсивность в максимуме примерно  $3,5\text{--}4 \times 10^3$  имп/сек (рис. 20). Тогда при  $RC = 4$  сек погрешность статистики счета не превосходит 1%. Ежедневная съемка контрольного образца позволяет прежде всего избежать грубых ошибок в установках щелей и режимов генераторного устройства и электронных приборов. Кроме того, таким образом можно учитывать и небольшие ежедневные колебания интенсивности, а также дрейф. В последнем случае интенсивность контрольного образца необходимо измерять несколько раз в день. Если  $J_i$  —

где  $J_0$  — некоторое среднее значение контрольной интенсивности. Число контрольных измерений не может быть очень велико. Если они производятся 5 раз за рабочий день, то  $F_{0,05}(\infty, 4) = 2,4$ , и при относительной погрешности измерений 0,5%, может быть обнаружен дрейф  $\Delta J/J = 1,5-2\%$  за рабочий день. Индексом  $r = \frac{2J_0}{J_k + J_{k+1}}$  полезно снабжать каждую снятую дифрактограмму. Это дает возможность сравнивать дифрактограммы, полученные в разное время, и в ряде случаев получать полуколичественные оценки концентраций фаз.

### Совершенствование геометрической схемы дифрактометров

Существенными недостатками геометрических схем отечественных дифрактометров является отсутствие дополнительной антирассеивающей щели  $Q_4$  и неудачное расположение в гониометрах ГУР-4

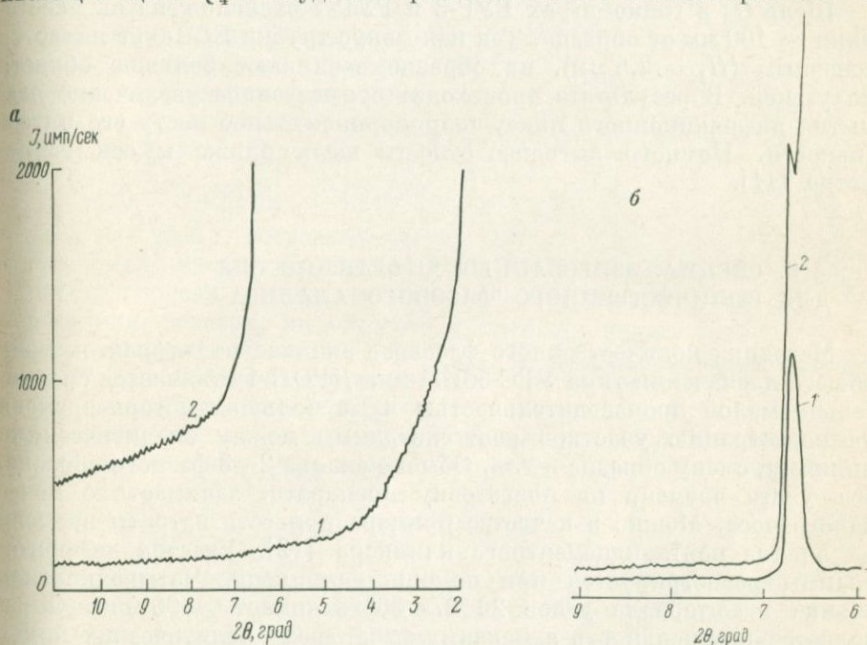


Рис. 21. Изменение интенсивности фона (а) и участок дифрактограммы сероникель-алюминия (б) в области небольших углов рассеяния.

Дифрактометр ДРОН-1: 1 — с антирассеивающей щелью; 2 — без антирассеивающей щели. Расходимость пучка в плоскости фокусирования для а —  $\gamma = 0,6^\circ$ , для б —  $\gamma = 0,3^\circ$

и ГУР-3 щели  $Q_3$ , ограничивающей вертикальную расходимость пучка (см. рис. 15). Антирассеивающая щель  $Q_4$  вместе с аналитической щелью  $Q_2$  образует обратный коллиматор, который может быть настроен так, чтобы пропустить в счетчик только излучение, рассеянное образцом, и экранировать излучение, рассеянное воздухом, краями держателя и т. д. В результате существенно снижается

фон рентгенограммы под углами  $2\theta < 10^\circ$  (рис. 21). Это качество особенно важно при съемке минералов глин. Наиболее точно обратный коллиматор можно настроить, если ширина антирассеивающей щели будет изменяться плавно. Однако удовлетворительные результаты получаются и при использовании стандартных вкладышей. Устройство для перемещения держателя в направлении, перпендикулярном рассеянному пучку, можно собрать на отдельной пластине, а затем укрепить ее на задней стенке стойки аналитической щели. Ширина антирассеивающей щели должна немного превосходить ширину щели счетчика  $b_c$ . Юстировка щели осуществляется следующим образом: счетчик устанавливается для регистрации какого-либо сильного отражения (угол  $2\theta \approx 20-30^\circ$ ). Перемещением антирассеивающей щели в указанных на рис. 15 направлениях следует добиться того, чтобы при введении щели интенсивность отражения снижалась не более чем на 2—5%.

Щель  $Q_3$  в гониометрах ГУР-3 и ГУР-4 расположена на расстоянии  $\sim 100$  мм от образца. Так как фокус трубки БСВ-6 не является точечным ( $H_f = 2,5$  мм), на образце возникают большие области полутеней. В результате происходит существенное увеличение размытия дифракционного пика, непропорциональное росту его интенсивности. Намного выгоднее отнести щель ближе к оси гониометра [11].

### § 3. СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Методика количественного фазового анализа на дифрактометрах общего назначения типа УРС-50ИМ или ДРОН-1 отличается сравнительно малой производительностью из-за больших потерь времени на регистрацию участков рентгенограммы между аналитическими линиями, смену образца и т. д. Обычно анализ 2—3-фазного образца, без учета времени на подготовку препарата, занимает не менее одного часа. Можно в качестве примера привести затраты времени на анализ портландцементного клинкера [12]. Участок дифрактограммы регистрируется при помощи самописца. Четырехкратная съемка в интервале углов  $2\theta$   $27-36^\circ$  занимает  $\approx 80$  мин. Определяется интенсивность в максимуме четырех аналитических пиков и пика стандарта. Постоянная времени интенсиметра  $RC = 4$  сек и полезно затраченное время не превышает 5 мин.

Значительные затраты ручного труда требуются и на последующую обработку полученных результатов. Повышение экспрессности фазового анализа и его автоматизация, несомненно, открыли бы совершенно новые перспективы использования этого метода в геологической практике. В рентгеновском приборостроении наметились два пути создания специализированных дифрактометров для количественного фазового анализа: многоканальные дифрактометры и дифрактометры с программным управлением. Первые предназна-

чаются для анализа 2—4-фазных объектов. При большем числе анализируемых фаз имеет преимущества дифрактометр с программным управлением.

### Многоканальные дифрактометры

Основной принцип многоканального дифрактометра — одновременная регистрация всех аналитических линий — может быть осуществлена только с помощью фокусировки по Зеemannу—Болину (рис. 22). Фокус рентгеновской трубки, образец и аналитические щели располагаются на одной окружности фокусирования с радиусом  $r_{\phi}$ . Фокусировка осуществляется одновременно для всех аналитических линий. Основными геометрическими параметрами являются радиус окружности фокусирования  $r_{\phi}$  и расстояние от образца до фокуса трубки

$$r_0 = 2r_{\phi} \sin \alpha_0, \quad (\text{II}, 11)$$

где  $\alpha_0$  — угол, составленный первичным пучком с поверхностью образца. Отсчет углов рассеяния ведется по окружности фокусирования от точки  $F$ , совпадающей с серединой фокального пятна. Центральный угол окружности фокусирования соответствует углу  $4\theta$ . Расстояния между образцом и аналитическими щелями равны

$$r_i = 2r_{\phi} \sin \alpha_i, \quad (\text{II}, 12)$$

где  $\alpha_i = 2\theta_i - \alpha_0$ .

Поскольку рентгеновская трубка, коллиматор первичного пучка и образец имеют значительную протяженность в направлении окружности фокусирования, угол  $\alpha_0$  оказывается довольно большим — порядка  $10-20^\circ$ . Если далее учесть, что при  $\alpha_i < 5-10^\circ$  резко возрастают инструментальные aberrации [38; 199], то минимальный регистрируемый угол  $2\theta_{\min} \approx 20-30^\circ$ . Это обстоятельство значительно затрудняет применение дифрактометра с фокусировкой по Зеemannу—Болину для качественного фазового анализа, но обычно не препятствует количественному анализу, когда можно выбрать аналитические линии под углами  $2\theta > 20^\circ$ .

Если в дифрактометре с фокусировкой по Зеemannу—Болину образец изогнут (радиус изгиба  $r_{\phi}$ , то можно использовать широко расходящийся в плоскости фокусирования первичный пучок, не

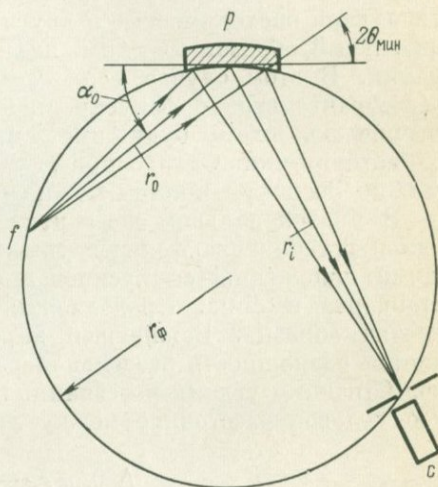


Рис. 22. Геометрическая схема фокусировки по Зеemannу — Болину

увеличивая при этом инструментальные искажения пика и добиваясь, таким образом, значительного увеличения светосилы по сравнению с дифрактометром с фокусировкой по Бреггу-Брентано [174]. При этом необходимо значительно увеличить размеры образца, что приводит к дальнейшему уменьшению минимального угла  $2\theta_{\text{мин}}$ . Кроме того, для изогнутого образца исключается возможность эффективного увеличения числа отражающих кристаллитов за счет вращения образца в собственной плоскости. Если же размеры образца таковы, что аберрации, возникающие из-за плоской формы образца, не превышают суммарной аберрации, вызываемой вертикальной расходимостью и другими факторами, то можно заменить изогнутый образец плоским, касательным к окружности фокусирования. В этом случае, если  $r_0 \approx r_i \approx R$  ( $R$  — радиус гониометра в дифрактометре с фокусировкой по Бреггу-Брентано), обе геометрические схемы будут иметь примерно одинаковые качественные характеристики. Однако при  $r_i > r_0$  в дифрактометре с фокусировкой по Зеemanу-Болину можно получить более узкие линии [65].

В многоканальном дифрактометре счетчики измерительных каналов устанавливаются неподвижно под углами  $2\theta_i$ , соответствующими положению сфокусированных аналитических линий, линии стандарта и фона. Продолжения осей счетчиков пересекаются в центре образца. Важнейшей характеристикой дифрактометра является возможность раздельной регистрации дифракционных пиков под близкими углами рассеяния. В первом приближении минимальное угловое расстояние между линиями вычисляется по формуле

$$\Delta 2\theta_{\text{мин}} \approx \frac{D}{2r_{\phi} \sin(2\theta_2 - \alpha_0)} \quad (II,13)$$

где  $D$  — диаметр счетчика.

Угловое разрешение многоканального дифрактометра можно определить как  $1/\Delta 2\theta_{\text{мин}}$ . Для  $r_{\phi} = 360$  мм  $2\theta_2 = 40^\circ$ ;  $\alpha_0 = 15^\circ$ ;  $D = 25$  мм;  $\Delta 2\theta = 4,5^\circ$ . Очевидный путь повышения углового разрешения — уменьшение диаметра счетчика, например, использование малогабаритных сцинтилляционных счетчиков типа СРС-7.

Увеличение углового разрешения в двухканальном приборе было достигнуто за счет пары изогнутых монохроматоров с кристаллами LiF [212]. Фокусное расстояние монохроматоров 66 мм. Две аналитические щели установлены на одной платформе, а монохроматоры отражают дифрагированные пучки в противоположные стороны. Аналитические щели удается сблизить настолько, чтобы одновременно регистрировать аналитические линии 110 рутила и анатаза ( $2\theta_2 = 27,4^\circ$ ;  $\Delta 2\theta = 2,1^\circ$ , излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). В двухканальном дифрактометре можно также расположить один из сцинтилляционных счетчиков под углом  $90^\circ$  к линии, соединяющей аналитическую щель с образцом, и использовать кристалл-сцинтиллятор с боковым входным окошком. При этом ухудшается энергетическое разрешение счетчика. Для кардинального решения проблемы, счетчики располагают в двух плоскостях [38]. Одновременная реги-

страция двух сколь угодно близких линий достигается за счет усложнения конструкции дифрактометра.

Единственным промышленным многоканальным дифрактометром является ДРПМК-2,0 (рис. 23). Детекторами в дифрактометре служат малогабаритные сцинтилляционные счетчики СРС-7. Один детектор может непрерывно перемещаться по гониометрическому диску при помощи двигателя, что позволяет зарегистрировать дифрактограмму

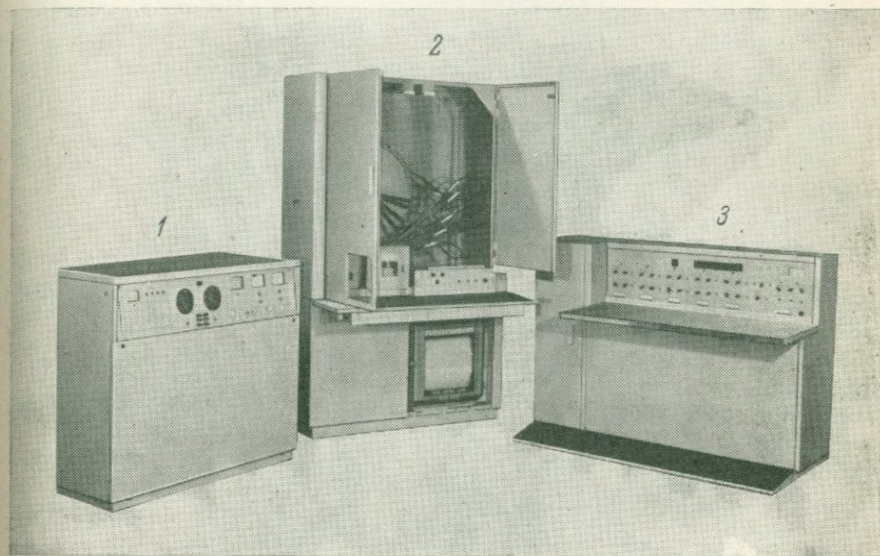


Рис. 23. Пятиканальный дифрактометр ДРПМК-2,0 [65].

1 — высоковольтный источник питания; 2 — оперативный стол с гониометром; 3 — измерительно-регистрирующее устройство

на самописце для предварительного ее исследования, выбора аналитических линий и т. д. В дифрактометре используется измерительно-регистрирующий прибор типа ПР-19. Интенсивность излучения, измеренная в каждом из каналов, регистрируется с помощью цифropечатающего устройства.

Одновременная регистрация дифракционных пиков и фона в многоканальном дифрактометре, кроме экспрессности, открывает новые возможности для повышения точности и чувствительности анализа. В многоканальном дифрактометре практически устраняется нестабильность источника излучения, и источником ошибок может быть только относительная нестабильность в измерительных каналах, хотя и последнюю можно значительно снизить при питании счетчика от единого источника. Интересны в этом отношении опыты, проведенные с дифрактометром ДРПМК-2,0. Кратковременная нестабильность отношения интенсивностей в двух каналах не превосходит 0,2%.

Следует отметить некоторые особенности учета фона в многоканальном дифрактометре. Поскольку угловое разрешение многоканального дифрактометра довольно низкое (уравнение II,13), невозможно измерить интенсивность фона вблизи аналитического пика, как это обычно делается в одноканальных приборах. Кроме того, нерационально использовать более чем один канал для измерения фона. В то же время интенсивность фона  $J_{\phi}$  в приборах с фокусировкой по Зеemannу—Болину существенно изменяется в зависимости от угла  $2\theta$  вследствие изменения расстояния от образца до счетчика. Ход зависимости  $J_{\phi}(2\theta)$  определяется спектральным составом фона и поэтому не будет одинаковым для разных образцов. Поэтому зависимость  $J_{\phi}(2\theta)$  для анализируемой системы должна быть предварительно исследована, например, с помощью подвижного канала. Тогда, если  $J_{\phi}(2\theta_{\phi})$  — интенсивность, измеряемая фоновым каналом, интенсивность фона вблизи  $i$ -того аналитического пика  $J_{\phi}(2\theta_i) = m_i J_{\phi}(2\theta_{\phi})$ , где коэффициент  $m_i$  определяется из полученной зависимости интенсивности фона от угла рассеяния [65].

Новые возможности представляет метод рентгеновской дифрактометрии с полупроводниковыми детекторами, обладающими высоким энергетическим разрешением [143; 193]. Рассмотрим обычную геометрическую схему дифрактометра с фокусировкой по Бреггу—Брентано (см. рис. 15). Для того чтобы сфокусировать дифракционный пик — отражение от системы плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d$ , необходимо, чтобы угол первичного пучка с плоскостью образца  $\theta$  соответствовал уравнению Вульфа—Брегга  $2d \sin \theta$ , где длину волны  $\lambda$  при использовании монохроматического излучения можно считать постоянной. Предположим, что неподвижный образец, плоскость которого составляет с первичным пучком некоторый угол  $\theta_0$ , облучается непрерывным (белым) спектром. В этом случае на щели детектора будут сфокусированы дифракционные максимумы от поликристаллического образца, но каждый из них образуется в результате интерференции волн с различной длиной волны в соответствии с уравнением Вульфа—Брегга ( $\theta_0 = \text{const}$ ). Дальнейшая задача заключается в разрешении полученной картины с помощью соответствующего детектора и измерительной схемы. Качества полупроводникового детектора удовлетворительны для этой цели. Например, таким методом можно зарегистрировать довольно сложную дифрактограмму портландцементного клинкера [193]. Дальнейший анализ дифракционной картины ведется при помощи «подвижного» одноканального анализатора (аналог одноканального дифрактометра) или многоканального анализатора, каждый канал которого настроен на излучение с определенной длиной волны, т. е. по сути может регистрировать интенсивности рассеяния отдельной фазой в многофазном образце (аналог многоканального дифрактометра). Переход к анализу в электронных цепях имеет много преимуществ: упрощается конструкция гониометра (неподвижный образец и один неподвижный детектор), повышается угловое разрешение дифрактометра, имеется возможность

измерения интенсивности близко расположенных дифракционных пиков и фона «вблизи» дифракционного пика. Вместе с тем значительно усложняется конструкция детектора и повышаются требования к качеству электронных схем. В частности детектор и некоторые элементы схемы требуют охлаждения жидким азотом. Однако хорошие перспективы развития таких приборов несомненны.

### Дифрактометры с программным управлением

Многоканальный дифрактометр, имеющий больше четырех-пяти измерительных каналов, становится слишком сложным и мало надежным прибором. Существенную роль в многофазных образцах играет низкое угловое разрешение многоканального дифрактометра. Поэтому, если число определяемых фаз больше 2—4 и не нужна максимальная экспрессность, предпочтительней использовать дифрактометр с программным управлением. В таких дифрактометрах фокусировка осуществляется по Бреггу—Брентано, как обычно производится совместное вращение счетчика и образца вокруг главной оси гониометра с соотношением угловых скоростей 2 : 1, т. е. дифрактометр является по сути одноокружным. Так как положение аналитических пиков известно заранее, то естественно программировать по углу  $\theta$  с тем, чтобы последовательно регистрировать лишь те участки рентгенограммы, которые содержат информацию о фазовом составе исследуемых образцов. Обычно это небольшие угловые интервалы  $\Delta 2\theta_j$ , содержащие аналитический пик под углом  $2\theta_j$ . Эффективность программирования будет тем выше, чем больше отношение  $(2\theta_j - 2\theta_{j-1})/\Delta 2\theta_j$ , так как угловые участки между регистрирующими интервалами можно проходить с большой скоростью.

Выделим следующие основные операции, которые должны автоматически выполняться в дифрактометре с программным управлением: 1) установка счетчика в положение, соответствующее началу интервала измерения; 2) выбор оптимальных геометрических параметров съемки; 3) уточнение положения максимума интенсивности аналитического пика; 4) измерение интенсивности аналитического пика; 5) оптимизация распределения времени; 6) регистрация результатов измерений; 7) смена образца; 8) контроль за правильностью измерений; 9) обработка опытных данных и расчет концентрации.

Принципиальную блок-схему дифрактометра с программным управлением можно представить следующим образом (рис. 24). Программа работы дифрактометра задается системой автоматического управления САУ 1, связанной с гониометром 2 и автоматическим сменщиком образцов 3. Сигнал от детектора 4 поступает в измерительный блок 5, а затем в устройство вывода информации 6. В это же устройство могут поступать некоторые первичные сведения об образце из блока автоматического управления. В дифрактометре

должен использоваться высокостабилизированный источник питания рентгеновской трубки.

В простейшем случае система автоматического управления содержит несколько конечных выключателей, при помощи которых ограничивается угловая область измерений. Таким образом измеряется либо интегральная интенсивность одного пика, либо регистрируется участок дифрактограммы, содержащий аналитические пики, после чего дается команда на смену образца [207, 216]. За время смены образца счетчик возвращается в исходную позицию. Преимущества автоматизации проявляются в полной мере в том случае, если САУ позволяет выбрать для регистрации интегральной

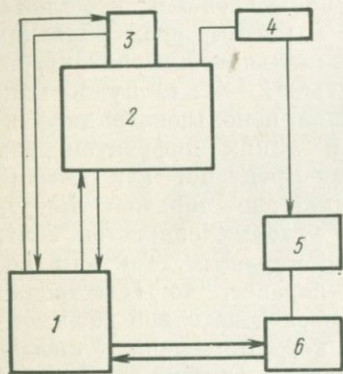


Рис. 24. Блок-схема дифрактометра с программным управлением.

1 — система автоматического управления; 2 — гониометр; 3 — автоматический сменщик образцов; 4 — детектор; 5 — измерительный блок; 6 — система вывода информации

интенсивности или интенсивности в максимуме достаточно узкие участки дифрактограммы многофазного образца. Методика измерения интегральной интенсивности подробно описана в главе III. Для определения интенсивности в максимуме пика производится измерения рассеяния в узком интервале, содержащем максимум, при дискретном перемещении счетчика с достаточно малым шагом, равным примерно 1/10 полуширины пика. Входная информация, содержащая сведения об угловом интервале и характере измерительного цикла, может задаваться двояким способом; либо вручную на пульте САУ, либо при помощи перфоленды или перфокарт [59; 139]. Вторая система является предпочтительной, так как для каждого образца, имеющегося в магазине автоматического сменщика, осуществляется индивидуальная программа измерений. Мы не будем останавливаться на рассмотрении систем автоматической установки углов, поскольку они описаны в опубликованной литературе [86].

Оптимальные геометрические параметры съемки обычно определяются на предварительном этапе разработки методики. Если в многофазном образце аналитические пики расположены в широком интервале углов рассеяния, то может оказаться целесообразным использовать для их измерения различные геометрические условия, главным образом различные щели счетчика и щели, ограничивающие горизонтальную и вертикальную расходимость. Вполне достаточно иметь набор трех или четырех щелей, устанавливаемых специальной автоматической системой в зависимости от угла  $2\theta$ . Таким образом устанавливается, например, оптимальная щель счетчика в монокристалльном дифрактометре ДАР [49].

Однако все указанные выше операции, характерные для автоматического дифрактометра, могут быть осуществлены в полном

объеме лишь в том случае, если функции САУ будут выполняться управляющей электронной вычислительной машиной (УЭВМ) [208]. Управляющая программа может быть достаточно гибкой, допускающей введение необходимых поправок, определяемых свойствами образца. В частности, при значительном смещении максимума пика из рассчитанного положения (например, вследствие изоморфных замещений) можно изменить интервал измерения интегральной интенсивности, оптимизировать распределение времени счета, вводить фильтры-ослабители и т. д.

При помощи УЭВМ обычно можно производить обработку полученной информации, учитывая, что расчеты в количественном анализе не слишком громоздкие. Эта обработка включает вычисление интегральной интенсивности по уравнению (III,12), поиск максимума при дискретных измерениях, сглаживание флуктуаций [213] и, наконец, непосредственный расчет концентраций фаз на основе опытных данных и ряда априорных сведений.

Простейший дифрактометр с программным управлением использован для определения содержания кварца в рудничной пыли [216]. В магазине автоматического сменщика помещаются 40 образцов. Участок рентгенограммы с аналитическим пиком регистрируется на ленте самописца. Мерой интенсивности отражения служит произведение высоты в максимуме на полуширину линии. Регистрация производится в ночное время. На следующий день экспериментально определяются массовые коэффициенты поглощения и делают расчеты. Количественный анализ содержания кварца в 36 пробах занимает одни сутки и требует затраты одного рабочего дня оператора.

Автоматический дифрактометр с простой программой применялся для количественного фазового анализа портландцемента [102]. Ступенчатое движение счетчика осуществляется в интервале углов  $2\theta = 26,5-37,0^\circ$  со скоростью  $1/4$  град/мин и реверсируется с одновременной сменой образца в автоматическом сменщике ленточного типа с емкостью в 44 образца. Время единичного перемещения задается таймером и обычно равно 15 сек. Число импульсов, накопленных за это время, регистрируется на перфоленте. Последующая обработка производится на машине IBM-1620. Большим достоинством этого прибора является полная автоматизация процесса измерения и расчета. Стоимость рентгеновского анализа одной пробы на автоматическом дифрактометре оказалась вдвое ниже, чем стоимость химического анализа с последующим расчетом фазового состава. Программирование по углу при анализе портландцемента позволило получить при равных погрешностях почти двукратный выигрыш во времени по сравнению с непрерывной регистрацией [59].

В заключение кратко остановимся на дифрактометрах, управляемых вычислительными машинами. Программа работы дифрактометра [208], задаваемая на перфокарте, может включать непрерывное и ступенчатое сканирование в любом интервале углов,

измерение интегральной интенсивности, смену образца. Работа дифрактометра контролируется самописцем и специальной контрольной программой. Цифровой выход дифрактометра регистрируется на магнитной ленте, которая затем используется для проведения необходимых расчетов на большой ЭВМ. Отмечаются как экономические, так и технологические преимущества автоматических дифрактометров с цифровым выходом. Первые связаны с увеличением времени работы оборудования и сокращением персонала, т. е. с повышением производительности труда, а вторые — с возможностью применения статистических методов обработки, исключением субъективных ошибок и т. д.

## ЭТАПЫ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Очевидна следующая последовательность проведения количественного фазового анализа: 1) качественный анализ; 2) выбор метода количественного анализа; 3) выбор материала для внутреннего или внешнего стандарта; 4) составление эталонных смесей и построение градуировочного графика; 5) отбор и подготовка пробы; 6) препарирование образцов; 7) измерение интенсивности аналитических максимумов; 8) нахождение концентрации определяемой фазы. Эти этапы анализа рассматриваются ниже.

## § 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Целью качественного анализа является идентификация имеющихся в исследуемом веществе кристаллических фаз. Этот этап совершенно необходим, если проводится полный количественный фазовый анализ исследуемого вещества. Пропуск фазы, содержащейся в значительных количествах, приводит в этом случае к большим ошибкам в определении остальных фаз (см. главу IV). С другой стороны, необязательно проведение полного качественного анализа, если затем количественно будет определяться содержание одной или двух фаз, например, методом внутреннего стандарта. Однако и в этом случае желательно выяснить фазовый состав, по крайней мере, по отношению к основным фазам, так как это позволит оценить возможные наложения на аналитическую линию.

Каждое кристаллическое вещество дает характерную рентгенограмму порошка. Расположение дифракционных линий (набор межплоскостных расстояний) определяется геометрией решетки, а относительная интенсивность — химическим составом и распределением атомов в элементарной ячейке. Практически довольно редки случаи, когда два разных вещества дают идентичные рентгенограммы. Это правило нарушается для некоторых веществ с очень простой структурой. Специфичность рентгенограммы порошка позволяет анализировать смеси нескольких фаз.

Анализ проводится путем сопоставления рентгенограммы исследуемого вещества с рентгенограммами чистых кристаллических

фаз. В обоих случаях рентгенограмму порошка представляют в виде набора межплоскостных расстояний и соответствующих относительных интенсивностей дифракционных пиков. Самому сильному пику рентгенограммы приписывается интенсивность, равная 100 единицам, а относительная интенсивность остальных  $a_i = J_i/J_0 \cdot 100$ , где  $J_i$  и  $J_0$  — измеренные интенсивности, индекс 0 относится к 100-балльному пику.

Набор межплоскостных расстояний является значительно более стабильной характеристикой рентгенограммы (и, следовательно, вещества), чем набор относительных интенсивностей, так как изменение условий регистрации значительно сильнее влияет на интенсивность, чем на геометрию дифракционной картины. Здесь основную роль играют три фактора: множитель поглощения, текстура и угловые множители интенсивности.

Первые два могут быть очень существенны, если сопоставляются рентгенограммы, полученные в дебаевской камере и на дифрактометре. В последнем случае множитель поглощения не зависит от угла рассеяния (для бесконечно толстого образца), а в методе Дебая—Шеррера — зависит. Очевидна также и разница в методах препарирования для этих двух способов регистрации. Меньшую роль играет изменение угловых множителей — Лоренца и поляризации — при переходе от одного излучения к другому. Поэтому основой для сопоставления рентгенограмм служит набор межплоскостных расстояний, а вспомогательную роль играет таблица относительных интенсивностей линий.

При выборе условий для регистрации дифрактограмм, предназначенных для качественного анализа, учитывается, во-первых, необходимость возможно более точно измерять межплоскостные расстояния; во-вторых, ограничить время съемки. Обычно удовлетворительными оказываются условия съемки, приведенные в таблицах 9 и 10 для среднего уровня светосилы и инструментальных искажений дифракционного пика. Для решения большинства задач достаточно регистрация в интервале углов  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ . Расчет межплоскостных расстояний производится либо при помощи таблиц [16], либо при помощи шаблонов. Масштаб записи должен соответствовать масштабу шаблона или быть удобным для расчета по соответствующим таблицам.

Например, в таблицах Гиллера [16] деление одного градуса производится на сотые доли, и скорость диаграммной ленты удобно выбрать равной или кратной 600 мм/ч. Тогда на диаграммной ленте  $1^\circ\theta$  будет соответствовать  $n \times 10$  мм ( $n$  — целое число). Если же углы нужно выразить в градусах и минутах, то выбирается скорость, кратная 720 мм/ч, тогда  $1^\circ\theta$  соответствует  $n \times 12$  мм.

Гораздо удобнее пользоваться специальными линейками или шаблонами, на которых наряду с угловой шкалой в масштабе записи наносят значения межплоскостных расстояний в соответствии с уравнением Вульфа—Брэгга. Шаблоны изготавливаются из прозрачного материала — органического стекла или фотопленки. Для

каждого излучения нужны отдельные шаблоны. Мерой интенсивности для качественных определений обычно служит высота в максимуме дифракционного пика, измеряемая масштабной линейкой.

Порошковые рентгенограммы чистых кристаллических фаз собраны в специальных картотеках. Наиболее полные из них — «Рентгенометрический определитель минералов» В. И. Михеева [63]. и картотека ASTM [99]. Принцип построения картотек следующий. Межплоскостные расстояния, относительные интенсивности и миллеровские индексы  $hkl$  (если последние известны) приведены для индивидуальных веществ либо в виде таблиц в определителе [63], либо в виде таблиц на отдельных карточках [99]. Наряду с рентгенометрическими данными приводятся условия получения рентгенограммы, ссылки на литературный источник, пространственная группа симметрии, оптические константы и химический состав.

Для отыскания нужной карточки в определителе помещают указатели (ключи). Таких ключей два: один представляет собой алфавитный перечень минералов или химических веществ, а другой основан на той или иной комбинации межплоскостных расстояний сильных линий. Остановимся сначала на первом указателе. В определителе В. И. Михеева алфавитный указатель составлен для наименований минералов, а в картотеке ASTM наряду с таким указателем имеется основной алфавитный указатель, в котором порядок расположения материала определяется наименованием основного элемента, обычно катиона. Для каждого минерала или химического соединения в алфавитном указателе приводятся межплоскостные расстояния и относительные интенсивности трех наиболее сильных линий, а также указание на номер карточки или таблицы в основном определителе.

Довольно часто использование алфавитного указателя достаточно для проведения качественного анализа. Это те случаи, когда круг возможных в образце химических соединений или минералов ограничен. Например, обычно известны возможные продукты химических реакций или минералов, которые могут встречаться в тех или иных породах.

К алфавитному указателю ASTM можно прибегнуть и тогда, когда известен химический состав исследуемого образца. При этом число возможных соединений ограничивают по кристаллохимическим соображениям. Во всех случаях рентгенограмма исследуемого вещества (таблица значений  $d$  и  $J$ ) сравнивается сначала с приведенными в алфавитном указателе рентгенометрическими характеристиками трех пиков для минералов или химических соединений, присутствие которых возможно. Эта процедура позволяет отбросить соединения, наличие которых маловероятно. Окончательное сравнение проводится с карточками отобранных на предварительном этапе соединений.

Если никаких предварительных сведений о вероятном составе образца нет, то для качественного анализа нужно использовать указатели, в которых последовательно перебираются наиболее

сильные линии порошковой рентгенограммы. В «Рентгенометрическом определителе минералов» каждая строка такого указателя («ключа») содержит межплоскостные расстояния и относительные интенсивности пяти сильных линий рентгенограмм, название и химическую формулу минерала и номер таблицы с полной характеристикой. Все эти сведения повторяются в ключе пять раз и каждый раз на первом месте в строке записывается одна из пяти сильных линий. Последующие линии данной строки располагаются в порядке убывания относительной интенсивности, а сами строки располагаются в порядке убывания межплоскостного расстояния той линии, которая занимает в строке первое место.

Идентификация проводится следующим образом. На рентгенограмме выбирается самая сильная линия (межплоскостное расстояние  $d_s$ ). Зная погрешность измерения межплоскостного расстояния  $\Delta d_s$ , можно определить участок ключа, подлежащий рассмотрению  $d_s \pm \Delta d_s$ . Для каждого из минералов, попавших в рассматриваемый участок, производится сопоставление четырех линий ключа с линиями рентгенограммы исследуемого вещества. В случае удовлетворительного (в пределах ошибки измерения) совпадения межплоскостных расстояний и приблизительного соответствия относительных интенсивностей, можно с большой уверенностью идентифицировать фазу. Остальные (сверх пяти) линии этой фазы определяются путем сравнения с таблицей, содержащей полные рентгенографические данные. После этого линии, принадлежащие найденной фазе, исключаются из рассмотрения, а из оставшихся вновь выбирается самая сильная, и процедура повторяется вновь.

Несколько слов нужно сказать о выборе ширины рассматриваемого участка ключа  $\Delta d_s$ . Если выбрать  $\Delta d_s$  большим, то значительно вырастает объем работы, но снижается вероятность того, что межплоскостное расстояние  $d_s$  фазы, содержащейся в исследуемом образце, окажется вне просматриваемого интервала  $d_s \pm \Delta d_s$ . В качестве некоторых средних значений можно рекомендовать величину  $\Delta d_s/d_s \approx 2\%$  для  $2\text{Å} < d_s < 5\text{Å}$  и  $\Delta d_s/d_s \approx 1\%$  для  $1\text{Å} < d_s < 2\text{Å}$ .

Картотека ASTM снабжена, кроме алфавитного, еще двумя указателями: Ханавольта и Финка. В указателе Ханавольта для каждого индивидуального вещества приводятся значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей для трех наиболее сильных линий. Каждое вещество встречается в указателе трижды, когда одно из трех межплоскостных расстояний выходит на первое место. Группировка материала несколько отличается от принятой в ключе Михеева. Весь интервал межплоскостных расстояний разбит на 87 групп и вещество попадает в ту или иную группу в зависимости от величины первого в тройке межплоскостного расстояния. Внутри группы все вещества расположены в порядке убывания межплоскостного расстояния второй линии.

Анализ производится примерно так же, как и при помощи «ключа» «Рентгенометрического определителя минералов». В зависимости

от допустимого отклонения  $\Delta d_s$ , обычно исследуется одна или две группы Ханавольта. Однако опыт показывает, что трех линий для надежной идентификации часто оказывается недостаточно. Например, вследствие разных условий регистрации, тройки сильных линий в указателе и на исследуемой рентгенограмме могут оказаться различными. Поэтому наиболее употребительным в настоящее время является указатель Финка, в котором проводятся межплоскостные расстояния восьми сильнейших линий рентгенограммы без указания их интенсивностей. Группировка принципиально такая же, как и в указателе Ханавольта, но число групп разбегания больше — 101, причем в первой группе собраны линии с  $d > 10 \text{ \AA}$ , а в 101-й — с  $d < 1 \text{ \AA}$ . Внутри группы вещества располагаются в порядке убывания второго межплоскостного расстояния. Для первого появления вещества в указателе восемь межплоскостных расстояний располагаются так, что  $d_1 > d_2 > d_3 \dots > d_8$ , а в следующих семи появлениях происходит циклическая перестановка. Например, последовательность величин  $d$  для второго появления следующая:  $d_2 d_3 d_4 d_5 d_6 d_7 d_8 d_1$ .

Групповое расположение материала с порядком внутри строки и внутри группы, который определяется величиной межплоскостных расстояний, кажется правильным и удобным для идентификации. В ключе Михеева из-за возможных ошибок в экспериментальной величине  $d$  неизбежно исследуется достаточно большой участок указателя (группа), но возможность систематизации внутри группы не используется.

Анализ при помощи указателя Финка производится следующим образом. На рентгенограмме отмечаются восемь сильных линий (обычно с относительной интенсивностью большей 30). Для старта поиска выбирается межплоскостное расстояние  $d_s$  и следующее  $d_{s+1}$ . В зависимости от величины погрешности  $\Delta d_s$  в одной или двух группах Финка сравниваются величины  $d_2$  из указателя и величина  $d_{s+1}$ . Для тех членов группы, у которых  $d_2$  и  $d_{s+1}$  совпадают удовлетворительно, исследуются шесть оставшихся линий. В случае неудачи сравниваются величины  $d_2$  и  $d_{s+2}$ ;  $d_2$  и  $d_{s+3}$  и т. д., а если и в этом случае идентификация не будет успешной, выбирается новая величина  $d_s$  и т. д.

Оценивая сравнительные достоинства двух основных определителей, следует отметить значительно больший объем картотеки ASTM, содержащей сейчас свыше 15 000 карточек различных химических соединений и непрерывно пополняющейся. С другой стороны, «Рентгенометрический определитель минералов» отличает тщательность подбора материала.

Кроме общих определителей имеются определители для отдельных классов минералов [48; 73].

Довольно часто рентгеновские лаборатории продолжительное время имеют дело с ограниченным числом химических соединений или минералов. Если это число не превышает 50—100, целесообразно создать определители в виде атласа рентгенограмм индивидуальных

фаз. Время, затраченное на изготовление такого атласа, несомненно, компенсируется простотой идентификации, особенно, если съемка производится на дифрактометре и составлен атлас дифрактограмм. В Физико-химической лаборатории НИИАсбестоцемента, например, составлен весьма полезный в работе атлас дифрактограмм химических соединений, встречающихся в технологии цемента и асбестоцементных материалов.

Оценивая проблему рентгеновского качественного анализа в целом, следует отметить, что для многофазной смеси низкосимметричных кристаллических веществ эта задача может оказаться непростой. Следующие факторы осложняют или делают невозможным анализ, если используются только рентгеновские данные: 1) наложение сильных линий нескольких фаз; 2) смещение линий вследствие изоморфных замещений; 3) большие ошибки в определении межплоскостных расстояний; 4) ошибки в значениях  $d$  или пропуски линий в карточках определителя; 5) наличие в образце химических соединений или минералов, не вошедших в определитель.

Характер ошибок в определителе можно иллюстрировать на примере фазового анализа ситаллов в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—TiO}_2$  [6]. Основной кристаллической фазой является  $\beta$ -цельзиан  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Сравнение полученной рентгенограммы с карточкой ASTM 11—418 (указатель 1963 года) обнаруживает на рентгенограмме ряд «лишних» линий средней интенсивности. Попытки связать эти линии с дополнительной фазой оказались неудачными. Однако эти линии хорошо индицируются на основе решетки  $\beta$ -цельзиана. Кроме того, используя имеющиеся в литературе результаты определения структуры  $\beta$ -цельзиана, оказалось возможным рассчитать интенсивности линий. Сравнение измеренных и вычисленных значений интенсивности и межплоскостных расстояний убеждает в том, что «лишние» линии в действительности являются линиями  $\beta$ -цельзиана. Соответственно в 1965 г. в картотеке появилась карточка 14—551, в которой отсутствует лишь одна слабая линия, а затем и карточка 18—153, содержащая все линии рентгенограммы цельзиана.

Дальнейшее развитие аппаратуры и методики анализа, а также совершенствование и пополнение определителей приведут к снижению вероятности неудач и ошибок качественного анализа, но в сложных случаях и в будущем чрезвычайно полезно наряду с рентгеновскими данными использовать для качественного анализа дополнительные сведения об образце: химический состав, оптические константы кристаллических фаз, характеристику термического поведения.

Большой прогресс, достигнутый в последние годы в развитии вычислительной техники, привел к созданию автоматизированных систем качественного фазового анализа. Принцип метода остается тем же — рентгенограмма исследуемого образца сравнивается с рентгенограммами индивидуальных фаз, но поиск осуществляется при помощи электронной вычислительной машины. В память машины заносится как основной определитель, так и какой-либо из указате-

лей (ключ). В одной из систем идентификации рентгенометрические данные образца (набор  $d_i$  и  $J_i$ ) дополняются химическим составом [138]. Соответственно первичный поиск ведется при помощи аналога алфавитного указателя, содержащего для каждого вещества межплоскостные расстояния трех сильных линий и перечень элементов, которые обнаруживаются в этом веществе.

Вещества, отобранные на первом этапе, окончательно идентифицируются путем сравнения исследуемой рентгенограммы с полным перечнем рентгенографических характеристик. Предложены системы идентификации, основанные исключительно на рентгеновских данных [156]. Результат анализа в этом случае может быть неоднозначным и окончательный выбор производится экспериментатором на основе дополнительных сведений об образце.

## § 2. ВЫБОР МЕТОДА АНАЛИЗА

Методы количественного анализа подробно изложены в главе I. Выбор конкретной методики определяется прежде всего рядом факторов, задаваемых потребителем: массовость и экспрессность анализа, число определяемых фаз, допустимый уровень погрешности. Кроме того, существенную роль играют дополнительные сведения об образце. Полезно, например, знать химический состав образца или иметь представление о возможном изменении химического состава в пределах исследуемой серии образцов. Наконец, чрезвычайно важна доступность чистых фаз, кристаллохимически эквивалентных определяемым. Конкретную методику можно выбрать, учитывая все перечисленные факторы; без этого рекомендации могут быть даны лишь в общем виде.

Прежде всего на основе результатов качественного анализа и выдвигаемых требований оценивается соотношение между числом определяемых фаз  $m$  и числом фаз, присутствующих в образце  $n$ . Естественно, представляются два случая:  $m < n$  и  $m = n$ . Типичными примерами первого является определение кварца в рудничной пыли или какого-либо рудного окисла. Полный анализ проводится, например, для бокситов, портландцементного клинкера. Для определения одной или нескольких фаз ( $m < n$ ) используются метод внутреннего стандарта и метод, основанный на экспериментальном или расчетном определении массового коэффициента поглощения. Точность обоих методов приблизительно одинакова, но если известен химический состав образцов, то предпочтение отдается последнему (при условии достаточно стабильной работы дифрактометра). Если химический состав неизвестен, то для сильнопоглощающих проб следует применить метод внутреннего стандарта, тем более, что в ряде случаев ввести стандарт проще, чем измерить величины  $\mu^*$ . В тех же случаях, когда подобрать стандарт невозможно, или вводить его нежелательно, необходимо экспериментально определять величину  $\mu^*$ .

Для полного анализа многофазных проб ( $m = n$ ) наибольший интерес представляют методы, изложенные в § 2 главы I. Дополнительную погрешность могут вносить ошибки качественного анализа (см. главу IV), но пропустить кристаллическую фазу с заметной концентрацией (например,  $>5-10\%$ ) маловероятно. В то же время метод экспериментально прост и обладает хорошей экспрессностью.

Методы добавок и разбавления обычно применяют для эпизодических анализов. Исключительную роль в развитии количественного анализа должны сыграть методы, не требующие использования чистых фаз. В этом случае увеличение трудоемкости, несомненно, окупается повышением правильности анализа.

Следует коротко остановиться на сравнении аналитического и графического способов определения концентрации. Почти каждый метод анализа допускает оба решения, но последнее все же встречается чаще, что, по-видимому, связано с большей наглядностью градуировочного графика. График строится обычно по нескольким искусственным смесям, составы которых равномерно распределяются в области возможных концентраций. Хотя для тех же смесей можно определить постоянные коэффициенты в аналитическом варианте, при анализе большой серии однотипных образцов предпочтительней графический способ.

Уравнение линии регрессии рассчитывается методом наименьших квадратов, а дисперсия точек относительно линейного графика может служить оценкой ошибки анализа.

Следует отметить одну весьма распространенную для некоторых графических методов ошибку — отказ от внешнего стандарта и построение графика в координатах  $J_i - c_i$ . Такой график может быть использован только в той лаборатории, где он был построен, хотя и там он трудно восстанавливается по прошествии значительного промежутка времени. Правильнее градуировочный график строить в координатах  $J_i/J_{ст} - c_i$  ( $J_{ст}$  — интенсивность пика внешнего стандарта).

### § 3. ВЫБОР МАТЕРИАЛА ВНУТРЕННЕГО И ВНЕШНЕГО СТАНДАРТОВ

Можно определить общие требования к материалу внутреннего стандарта.

1. Стандартное вещество должно быть чистым, устойчивым к атмосферным воздействиям, инертным по отношению к материалу исследуемых проб, доступным в значительных количествах.

2. Необходимо, чтобы массовый коэффициент поглощения стандартного вещества был близок к массовому коэффициенту поглощения исследуемых проб.

3. Кристаллики стандартного вещества должны быть изометричной формы с размерами не более 10—20 мкм, т. е. недопустимо, чтобы стандартное вещество было склонно к образованию текстуры.

4. Так как наложения существенно усложняют анализ и снижают его точность, то желательно, чтобы пики стандарта не накладывались на аналитические пики, но были бы близки к последним.

Внутренним стандартом обычно служат высокосимметричные вещества, дающие на дифрактограмме небольшое число сильных пиков, например кубические флюорит  $\text{CaF}_2$  и периклаз  $\text{MgO}$ . Отличным стандартом является рутил, доступный в виде порошка, состоящего из изометричных кристалликов с размерами порядка нескольких микрон. Подбор внутреннего стандарта осуществляется с помощью таблиц, приведенных в приложении 1. Оптимальная концентрация внутреннего стандарта 10—20%. При больших добавках заметно снижается концентрация определяемых фаз, а при меньших — ухудшается статистика кристалликов внутреннего стандарта и увеличивается вероятность неравномерности смешения.

Введение внутреннего стандарта позволяет учесть не только изменения массового коэффициента поглощения проб, но и небольшие изменения условий съемки и долговременный дрейф, так как все эти факторы одинаково влияют на интенсивность аналитического пика и на интенсивность пика внутреннего стандарта. Однако регистрация аналитического пика и пика внутреннего стандарта в одноканальном дифрактометре производится одновременно и поэтому введение внутреннего стандарта не исключает кратковременную нестабильность дифрактометра.

Некоторый интерес представляют попытки применить ориентированный внутренний стандарт, когда дополнительная роль стандарта состоит в том, чтобы исключить влияние текстуры. Положим, что кристаллики внутреннего стандарта и определяемой фазы имеют примерно одинаковую форму и размеры. Можно ожидать, что и текстурные параметры будут для них одинаковыми. Тогда величина отношения  $S_{ic}$  в основном уравнении метода внутреннего стандарта (I,40) не будет зависеть от степени текстуры, и линейный характер этого уравнения должен сохраниться. Для анализа некоторых глинистых минералов в качестве внутреннего стандарта предложен молибденит  $\text{MoS}_2$  [206]. Использовалась фракция, размеры частиц которой меньше 0,2 мкм. Проверка по искусственным смесям дала удовлетворительные результаты — коэффициент вариации  $\sim 7\%$  для определения иллита и каолинита. Однако трудно подобрать один стандарт для всех подлежащих определению фаз, так как каждая из них может ориентироваться по-своему.

Внешний стандарт помогает исключить влияние дрейфа и других факторов, приводящих к изменению интенсивности излучения. Если производится полный анализ системы, то надобность в специальном внешнем стандарте отпадает, так как в расчетные формулы (I,22), (I,25) и (I,29) входят отношения интенсивностей аналитических пиков  $S_{ii}$ , а измерения этих пиков разделены небольшим промежуток времени. В этом случае достаточно контролировать работу дифрактометра при помощи контрольного образца (см. главу II). Если анализируются образцы с известным массовым коэффициентом

поглощения или используются методы добавок или разбавления, в расчетные формулы входит отношение интенсивностей аналитического пика в исследуемом образце и чистой фазе. В качестве внешнего стандарта и в этих случаях можно брать контрольный образец. Предварительно нужно установить соотношение между интенсивностями аналитического пика в чистой фазе и контрольного пика:  $J_{i0} = mJ_0$ , где  $m = \text{const}$ . Величина  $J_i$  для исследуемых образцов исправляется согласно уравнению (II,10). Тогда

$$\frac{J_i}{J_{i0}} = J'_i \cdot \frac{2}{m(J_{\kappa} + J_{\kappa+1})},$$

где  $J'_i$  — измеренная величина аналитического пика;  $J_{\kappa}$ ;  $J_{\kappa+1}$  — измерения контрольного пика.

Однако все же для достижения большей точности предпочтительней специальный внешний стандарт. Если анализируется только одна фаза, то внешним стандартом служит та же фаза в чистом виде; если несколько — то один из образцов или смесь чистых фаз. В последнем случае предварительно устанавливается соотношение между интенсивностью аналитического пика в чистой фазе и в стандартном веществе с тем, чтобы можно было определить необходимые для расчета концентраций величины  $J_{i0}$ . Частота съемки внешнего стандарта определяется теми же соображениями, что и частота съемки контрольного образца. В ряде работ предлагается использовать в качестве внешнего стандарта материал держателя образца. В этом случае стандарт остается внешним. Преимуществом его является возможный, но не обязательный выигрыш во времени за счет того, что отпадает необходимость установить специальный стандартный образец. Однако происходит неизбежное уменьшение облучаемой поверхности образца, а интенсивность стандарта зависит от состояния облучаемой поверхности держателя. Такой стандарт ненадежен.

Остановимся на выборе чистых фаз, необходимых для определения постоянных коэффициентов  $\beta_i$  или  $\beta_{ri}$  в большинстве методов анализа. Очевидно, что в качестве чистых фаз необходимо брать минералы, которые по составу и условиям образования тождественны фазам, находящимся в исследуемых образцах. Оптимальным решением было бы выделение мономинеральных фракций из анализируемых образцов с помощью различных методов обогащения. Нежелательно использовать минералы других месторождений, другого генезиса. Здесь важны не только возможные небольшие различия химического состава и структуры, но различия габитуса кристалликов, которые могут влиять на величину интенсивности вследствие различной степени текстуры в образце.

Необходимо убедиться в мономинеральности отобранной чистой фазы, применяя для этого рентгеновский качественный и химический анализ. Следующий важный критерий — сопоставление относительных интенсивностей для чистой фазы и той же фазы в анализируемых образцах. Близость относительных интенсивностей является доказательством отсутствия существенных кристаллохимических различий.

#### § 4. ОТБОР ПРОБЫ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ СМЕСЕЙ, ПРЕПАРИРОВАНИЕ

##### Отбор пробы и измельчение

Во многих случаях пробы поступают на анализ в виде очень крупного порошка (размер частиц 0,1—1,0 мм) общей массой, измеряемой граммами и десятками граммов. Для проведения количественного анализа обычно требуется не более 1—3 г пробы. Возникает задача измельчить и отобрать нужное количество пробы так, чтобы ее фазовый состав соответствовал среднему составу исходного материала. Для этого пробу дробят и измельчают до крупности порядка 100—300 мкм. Дальнейшие операции сводятся к тщательному перемешиванию и сокращению исходного материала.

Сокращение пробы обычно производится квартованием и квадратованием. Первый способ заключается в следующем: перемешанному материалу придают форму конуса, который затем под давлением шпателя превращается в диск постоянной толщины. Образовавшийся диск делится на четыре части. Две накрест лежащие четверти отбрасываются, а оставшиеся две образуют сокращенную пробу. Операцию повторяют несколько раз, пока не получится проба, масса которой в четыре — пять раз больше нужной для анализа.

Дальнейшее уменьшение массы пробы осуществляется способом квадратования. Для этого пробу тщательно разравнивают на гладком листе стекла в виде тонкого слоя одинаковой толщины и делят на равные квадраты. Из каждого квадрата (или через один квадрат в шахматном порядке) отбирают шпателем небольшую порцию материала по всей толщине слоя. Выделенные порции пробы объединяют и получают конечную пробу, которую доизмельчают до нужной дисперсности. Эта операция является чрезвычайно важной.

Недостаточное измельчение приводит к большим ошибкам, вызываемым эффектами микропоглощения (см. главу I), статистикой ориентировок кристалликов и концентрационной неоднородностью (см. главу IV). С другой стороны, излишне жесткая обработка приводит к искажениям структуры или даже аморфизации материала [47; 143]. В результате уменьшается интенсивность дифракционных пиков (интегральная и в максимуме), а сами пики размываются. Особенно неблагоприятным может оказаться сухое истирание, поэтому, если эффект структурных нарушений заметен, измельчение следует вести в жидкой среде (воде, спиртах, растворах поверхностно-активных веществ).

Единственным способом измельчения предельно малых количеств материала является ручное измельчение в ступке. Однако уже для проб с массой порядка 1 г предпочтительно измельчение в механических мельницах, обеспечивающих большую производительность и достаточную воспроизводимость процесса.

Хорошее качество измельчения и высокая производительность достигается в лабораторных планетарных мельницах. Размольный

сосуд одновременно вращается вокруг центральной и собственной оси. При этом ускорение мелющих тел (шариков) достигает 10—12 g, что и определяет большую эффективность этих мельниц. Двухместная планетарная мельница модели М49Л разработана Всесоюзным научно-исследовательским институтом новых строительных материалов (ВНИИНСМ). Малые барабаны мельницы имеют объем 30 см<sup>3</sup>, мелющие тела — стальные шарики, объем измельчаемой пробы — до 5 см<sup>3</sup>. Оборудование для измельчения входит также в комплект малогабаритной установки МОЛМ, предназначенной для измельчения, отсева по крупности и сепарации минеральных проб. Установка выпускается Московским опытным заводом геологоразведочной аппаратуры Министерства геологии СССР. В лабораториях используется вибрационная мельница [1; 51].

Процесс измельчения необходимо контролировать либо для каждой пробы, либо выборочно, если условия измельчения воспроизводимы. Размеры ячеек тонких ситовых сеток (325 меш или № 060 с 10 000 отверстий на 1 см<sup>2</sup>) таковы, что средний размер частичек материала, пропущенного через эти сита, не менее 30—40 мкм. Это довольно много, так как для некоторых тяжелых веществ нужно более тонкое измельчение, но при отсутствии других средств контроля образцы должны быть пропущены через сито. Объективный контроль дисперсности дают микроскопические измерения среднего (по весовому основанию) размера частиц. Но при ручном выполнении эти измерения очень трудоемки. Довольно быстрым и простым методом оценки дисперсности порошка является определение его удельной поверхности методом воздухопроницаемости [88]. Измерения выполняются на приборе типа ПСХ-2. Правда, для определений необходимо довольно большое (порядка нескольких грамм) количество пробы, а сама величина удельной поверхности в большей степени характеризует размеры тонких фракций материала.

Если предполагается анализировать большое число однотипных проб, то всегда имеет смысл затратить некоторое время на отработку оптимального режима измельчения. При этом нужно исследовать зависимость средней интенсивности дифракционных пиков и погрешности, определяемой статистикой ориентировок кристалликов от дисперсности пробы.

Оценка этой погрешности производится следующим образом. Интенсивность аналитического пика  $J_i$  измеряется при различных положениях неподвижного образца, отличающихся углом поворота вокруг оси перпендикулярной поверхности образца. Угловое приращение между соседними положениями  $\sim 10^\circ$ . Достаточно провести 10—15 измерений  $J_i$  (рис. 25) и затем рассчитать коэффициент вариации

$$v_0 = \frac{1}{\bar{J}} \sqrt{\frac{(J_i - \bar{J})^2}{n-1}},$$

который характеризует погрешность измерения при съемке неподвижного образца. Величина  $v_0$  рассчитывается для ряда образцов

с постепенно увеличивающейся дисперсностью. Режим измельчения выбирается таким, при котором величина  $v_0$  будет иметь приемлемое значение. Если при съемке анализируемых проб будет использоваться вращение образца в собственной плоскости, то обычно достаточно ограничиться величиной  $v_0 = 8-10\%$ , так как вращение образца в 4-5 раз снижает погрешность (см. главу IV). В табл. 5 приведены результаты определения величины  $v_0$  для проб кварца, измельчавшихся в планетарной мельнице М49Л. Съемка образцов производилась в дифрактометре ДРОН-1. Излучение  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\gamma = 1,3^\circ$ ;  $\delta = 2,5^\circ$ ;  $b_c = 0,25$  мм.

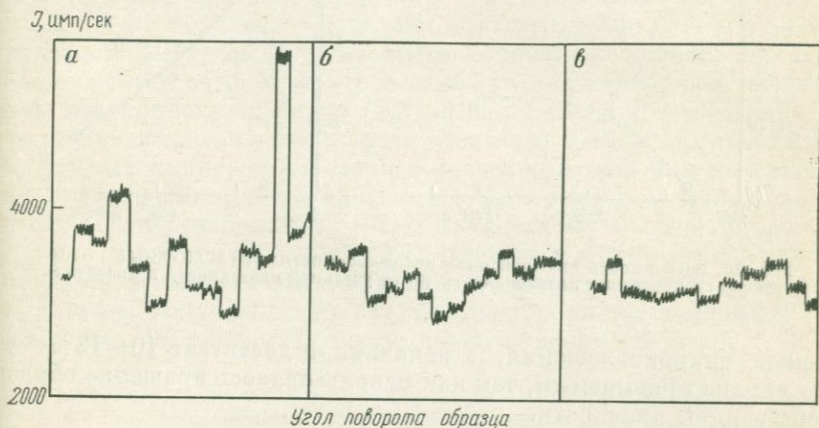


Рис. 25. Флуктуации интенсивности отражения  $10\bar{1}1$  кварца при поворотах образца. Время измельчения: а — 3 мин; б — 6 мин; в — 10 мин

Таблица 5  
Погрешность измерения интенсивности дифракционного отражения  $10\bar{1}1$  кварца

Характеристики измельченных проб	Время измельчения, мин			
	3	6	10	15
Удельная поверхность *, $\text{см}^2/\text{г}$ . . . . .	1200	1900	3100	4500
$v_0$ , % . . . . .	12	8	5	3

\* Удельная поверхность измерялась на приборе ПСХ-2.

Кварц является одним из трудно измельчаемых минералов. Для минералов, обладающих спайностью (полевые шпаты, кальцит), производительность мельницы будет выше. По описанной методике определялась необходимая степень измельчения для количественного фазового анализа портландцемента. На рис. 26 показана

зависимость интенсивности аналитических пиков и коэффициента вариации  $\nu$  от удельной поверхности пробы. Для проб с удельной поверхностью большей 3000  $\text{см}^2/\text{г}$  практически не сказываются

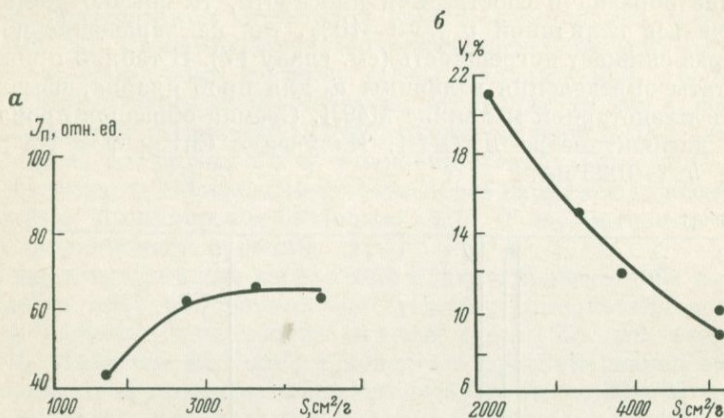


Рис. 26. Зависимость интенсивности дифракционного пика  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (а) и погрешности измерения интенсивности (б) от удельной поверхности препарата S

эффекты микропоглощения, а величина  $\nu$  достигает 10—12%, что было вполне приемлемым, так как использовалось вращение образца в собственной плоскости.

### Приготовление искусственных смесей

Составление искусственных смесей предусматривается в методе внутреннего стандарта, в методах добавок и разбавления. Искусственные, шифрованные\* смеси необходимы также для проверки новых разрабатываемых методов. В лабораторной практике чаще всего при взвешивании материала для смесей пользуются аналитическими весами АДВ-200. Если воспроизводимость анализа не выше нескольких процентов, то взвешивание материала допустимо с погрешностью около 1%. При работе на аналитических весах, имеющих отсчет 0,1 мг, минимальная навеска, обеспечивающая такую погрешность, равна 10 мг, поэтому рекомендуется не брать навески менее 50—100 мг (обычно готовят смесь общим весом 500—1000 мг). Компоненты смеси должны быть тщательно перемешаны друг с другом до образования однородного материала. Неравномерность распределения вещества в смеси является источником случайных ошибок и резко снижает воспроизводимость результатов.

Перемешивание производится либо в тех же устройствах (лабораторных мельницах), что и измельчение, либо в специальных ме-

\* Шифрованные пробы—пробы вполне определенного состава, но заранее неизвестные лицу, производящему анализ.

шалках. Широко распространены, например, магнитные мешалки. Перемешивание осуществляется стальным стержнем, движение которого в сосуде для перемешивания побуждается вращающимся магнитом. Разработана простая и эффективная мешалка для малого количества пробы [55]. Часто смешивание проводят в присутствии нейтральной жидкости, например спирта, что исключает сегрегацию частиц.

Режим перемешивания полезно отработать однажды с тем, чтобы впоследствии не затрачивать на эту операцию лишнее время. Приведем в качестве примера результаты оценки работы магнитной мешалки. Производилось смешение португандцемента с внутренним стандартом (20%  $\text{CaF}_2$ ). Пять граммов пробы перемешивались различное время и после каждого перемешивания измерялась интенсивность дифракционных пиков  $\text{CaF}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  при шестикратной перенабивке образца и шестикратно без перенабивки. И в том и в другом случаях вычислялось среднее значение отношения интенсивностей и дисперсия этого отношения. Дисперсия результатов, полученных без перенабивки  $s^2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ , близка к пуассоновой  $s_1^2$ , равной в данном случае  $0,9 \cdot 10^{-2}$  (среднее значение отношения интенсивностей аналитического пика и стандарта  $\sim 0,60$ ). Дисперсия результатов, полученных при перенабивке образца, постепенно снижается при увеличении времени перемешивания (табл. 6).

Таблица 6

Оценка результатов перемешивания

Характеристики качества смешивания	Время перемешивания, мин					
	1	5	15	30	90	120
$s_2^2 \cdot 10^{-2}$	6,3	22	3,6	0,6	1,2	0,8
$F = \frac{s_2^2}{s_1^2}$	7	24	4	0,7	1,3	0,9

Величина  $s_2^2$  определяется не только неоднородностью пробы из-за недостаточного перемешивания, но и концентрационной неоднородностью и статистикой ориентировок кристаллитов. Однако лишь первый источник погрешности нивелируется при увеличении времени перемешивания. Табличное значение  $F(5; \infty) = 5$  при уровне значимости 0,01. Оптимальное время перемешивания в рассматриваемом перемешивающем устройстве 15—30 мин.

### Препарирование

Оценим прежде всего минимальное количество пробы, необходимое для анализа. Интегрируя выражение (1, 2) в пределах от 0 до  $x$ , получим уравнение для вычисления интенсивности

дифракционного отражения, создаваемого образцом толщиной  $x$  (полагаем образец однофазным)

$$J_x = k_1 k_2 k_3 i \frac{U_0}{2\mu} \left( 1 - e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}} \right). \quad (\text{III}, 1)$$

При  $x \rightarrow \infty$  получаем выражение (I,3) для интенсивности, создаваемой бесконечно толстым образцом  $J_\infty$ .

$$J_x/J_\infty = 1 - e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}}. \quad (\text{III}, 2)$$

Если  $x_0 = \frac{2 \sin \theta}{\mu}$ , то  $J_x/J_\infty = 0,98$ , и толщину  $x_0$  можно считать эффективной. Нетрудно видеть, что даже для легких минералов

Таблица 7  
Эффективная масса пробы

Вещество	$\mu^*$ , см <sup>2</sup> /г	$G_{\text{эф}} \cdot 10^{-3}$ , г	$x_0$ , мкм ( $2\theta = 30^\circ$ )
SiO <sub>2</sub>	35,0	29	56
CaO · SiO <sub>2</sub>	75,0	13	26
TiO <sub>2</sub>	130,0	8	10
UO <sub>2</sub>	330,0	3	1,6

кварц) с дифракционными пиками под углами  $2\theta < 45^\circ$  величина  $x_0$  не превышает 40—60 мкм. Такая малая глубина проникновения позволяет использовать для анализа весьма малые количества вещества, исследовать процессы, происходящие на поверхности образца. Но в общем аспекте количественного анализа это отрицательный факт, так как в тонком поверхностном слое могут осуществляться различные концентрационные и ориентационные нарушения.

Если облучаемая поверхность образца  $\frac{U_0}{\sin \theta} = \frac{\gamma R}{\sin \theta} H_p$ , то эффективный объем образца  $V_{\text{эф}}$  и эффективная масса пробы  $G_{\text{эф}}$  будут равны

$$V_{\text{эф}} = \frac{U_0}{\sin \theta} x_0 = \frac{2U_0}{\mu}, \quad G_{\text{эф}} = \frac{2U_0}{\mu^*}, \quad (\text{III}, 3)$$

где  $U_0$  — поперечное сечение первичного пучка у оси гониометра.

В табл. 7 приведены величины эффективной массы пробы для различных веществ при съемке на излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Сечение пучка  $U_0 = 0,5 \text{ см}^2$ . Таким образом, для анализа необходимо достаточно малое количество вещества. Трудность препарирования таких проб заключается в распределении малого количества вещества по довольно большой поверхности образца, достигающей нескольких квадратных сантиметров. Поэтому масса анализируемой пробы обычно значительно превосходит минимальные значения, приведенные в табл. 7.

Было предложено и испытано несколько способов приготовления образцов для рентгеновской дифрактометрии [106; 120; 141; 172; 178]. Известно, что на соотношение «интенсивность — концентрация»

кроме поглощения существенное влияние оказывают степень измельчения анализируемого материала и ориентационные эффекты. Для веществ, не склонных к образованию текстур, обычно применяется способ набивки пробы в кюветы, конструктивный вид которых определяется спецификой используемой рентгеновской аппаратуры. Например, приставка ГП-4, входящая в комплект гониометров ГУР-4 и ГУР-5, снабжается кварцевыми кюветами в виде диска с цилиндрическим углублением.

Измельченная проба с некоторым избытком насыпается в углубление кюветы, смачивается жидкостью (обычно этиловым спиртом), уплотняется лопаточкой, а затем излишек пробы срезается лезвием ножа вровень с краем кюветы. Эта последняя операция вызывает преимущественную ориентацию неизометричных кристалликов параллельно поверхности образца. Используемая жидкость должна хорошо смачивать частицы пробы (обычно это жидкости с малым поверхностным натяжением) и не должна содержать тяжелых элементов, так как в противном случае коэффициент поглощения образца будет зависеть от степени его увлажнения. Для заполнения стандартной кюветы глубиной 0,5 мм приставки ГП-4 необходимо 500 мг вещества с плотностью 3 г/см<sup>3</sup>. Не вызывает особых трудностей рассмотренный метод препарирования в кюветах глубиной 0,2 мм. Тогда, если облучаемая поверхность вписывается в круг диаметром 15 мм, для изготовления образца необходимо 70 мг вещества.

Существуют еще два способа упаковки порошковой пробы в кювету.

В первом тонкоизмельченная проба запрессовывается в кювету со сквозным отверстием [227]. С передней стороны такой кюветы подкладывается плоское стекло, а с противоположной стороны засыпается порошок и уплотняется при помощи ручного пресса до образования в отверстии кюветы плотной таблетки. Затем стекло осторожно (без скольжения) снимается и эта сторона образца подвергается рентгенографированию (рис. 27). Значительное снижение эффекта ориентации достигается при использовании кюветы (рис. 28) с боковой набивкой порошковой пробы [114; 189]. Передняя сторона кюветы закрывается стеклом с шероховатой поверхностью. Проба засыпается через боковое отверстие и уплотняется путем постукивания или установки на вибратор. Применяется также кювета круглой формы [114]. В рассмотренном способе препарирования к облучаемой поверхности пробы не прикладывается нормальное давление, что и снижает ориентационный эффект. Эффективность такого способа была проверена измерением отношения интенсивностей линий 001 и 060 каолинита, которое оказалось близким к величине, рассчитанной на основании известной структуры минерала.

Опишем ряд специальных методик для препарирования проб, склонных к текстуре. Преимущественная ориентация частиц обычно менее выражена при малых концентрациях фазы и достаточном измельчении пробы. Последний прием часто значительно повышает воспроизводимость измерений интенсивности [189]. Однако измельчение

не должно вызывать нарушений структуры и аморфизации минерала, проявляющихся в размытии и уменьшении интенсивности дифракционных линий. Снижение концентрации кристаллической фазы, склонной к образованию текстуры, достигается разбавлением

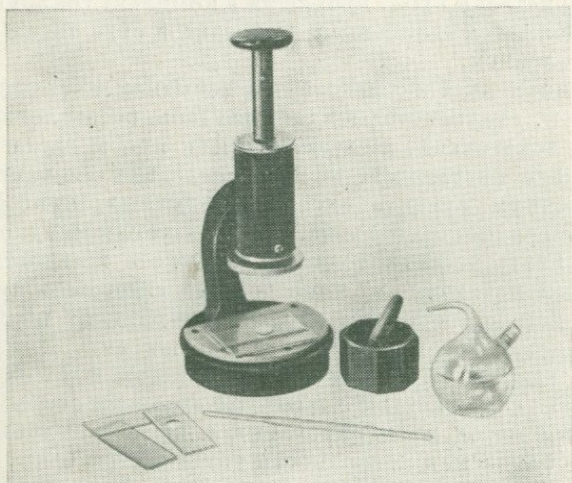


Рис. 27. Приспособление для запрессовки таблеток

анализируемого материала в определенном соотношении с полистиролом, корковой или стеклянной мукой [209]. Для снятия текстуры проба разбавлялась порошком  $\text{BeO}$  [26]. Соотношение исследуемая проба — разбавитель подбирается экспериментальным путем.

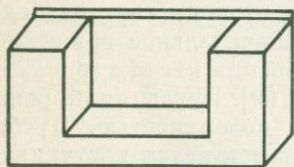


Рис. 28. Кювета для бокового заполнения пробой

Недостатки методов разбавления очевидны — снижение интенсивности аналитических линий и наложение дифракционной картины разбавителя. Этих недостатков в значительной степени лишен следующий метод препарирования: 5 ч. исследуемой пробы смешивается с 1 ч. порошкообразной органической связки. В полученную смесь добавляется диоксан, растворяющий

связку. После перемешивания, сушки и измельчения частички анализируемой пробы окружены оболочкой из связки и в дальнейшем препарирование можно вести обычными методами.

Используется и следующий метод получения изометричных частиц [106]. Готовится суспензия: 1 ч. исследуемого материала смешивается с 10 мл 2%-ного раствора ацетата целлюлозы в ацетоне или 3—4%-ном растворе полистирола в бензоле. Затем суспензия распыляется пульверизатором в стеклянную емкость размером  $40 \times 60$  см. На воздухе

капли суспензии превращаются в шарики, которые затем препарируются обычным образом. В дальнейшем оказалось возможным отказаться от органической связки и распылять водную суспензию [150]. Из пульверизатора распыляемая струя попадает в длинную обогреваемую стеклянную трубку, на свободный конец которой надет бумажный сборник образовавшихся сферических гранул. Электронно-микроскопическое исследование показало, что исходные пластинчатые частички располагаются так, что плоскость частичек касательна к поверхности гранул.

Вопрос о препарировании материала становится особенно важным, когда исследователь располагает малым количеством пробы. В этих случаях иногда смешивают пробы с легким заполнителем, что позволяет провести препарирование обычным способом. Однако при этом следует учитывать трудности равномерного распределения малых количеств пробы в заполнителе и неизбежное значительное снижение интенсивности аналитических линий. Наиболее равномерно небольшое количество вещества можно распределить по плоской поверхности путем свободного осаждения или вакуум-фильтрации из водной суспензии [158; 163]. В качестве подложки используются мембранные фильтры или коллоидные пленки, полученные на поверхности воды при испарении растворителя (эфира или ацетата) [144]. Толщина приготовленного таким образом препарата составляет 5—15 мкм, требуемое количество вещества 5—20 мг. Для препарирования пробы весом в несколько миллиграммов суспензию анализируемого вещества в растворе коллодия предлагается нанести при помощи шприца на поверхность воды [205].

Если имеющаяся масса пробы значительно меньше величины  $G_{эф}$ , определяемой уравнением (III,3) и приведенной для ряда веществ в табл. 7, то основополагающее уравнение (I,3) оказывается неверным. Множитель поглощения  $A$  согласно уравнению (III,1) равен

$$A = \frac{1}{2\mu} \left( 1 - e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}} \right),$$

т. е. является сложной функцией толщины образца и угла дифракции. В случае предельно малых количеств пробы экспоненту в выражении для множителя поглощения можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения. Тогда для интенсивности дифракционного пика получим следующее выражение:

$$J_x = k_1 k_2 k_3 v_i \frac{U_0}{2\mu} \frac{2\mu x}{\sin \theta} \quad (\text{III,4})$$

Используя уравнение (I,4), получим

$$J_x = \frac{k_i}{\rho_i} c_i G, \quad (\text{III,5})$$

где  $k_i$  — постоянный для данной фазы и данных условий эксперимента коэффициент;  $\rho_i$  — плотность определяемой фазы;  $c_i$  —

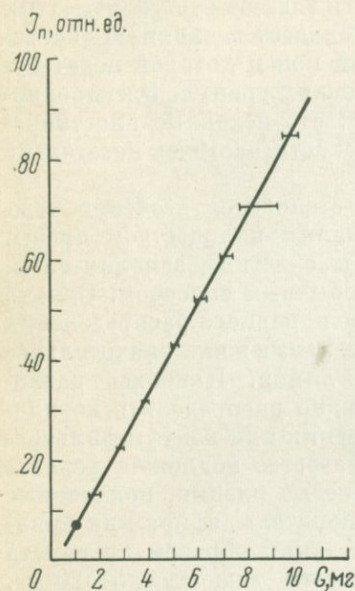


Рис. 29. Зависимость интенсивности дифракционного пика хризотила ( $J_n$ ) от массы хризотила на фильтре (G) [122].

массовая концентрация;  $G = \frac{U_0 x}{\sin \theta} \rho$  — масса пробы. При постоянной массе пробы интенсивность линии будет линейной функцией концентрации и, наоборот, при  $c = \text{const}$  интенсивность — линейная функция массы пробы. Это хорошо видно на рис. 29. Таким образом, при проведении аналитической работы необходимо сохранять постоянной массу пробы, что достигается путем диспергирования в воде и последующего осаждения на подложку строго одинаковых навесок пробы [122]. Уравнение (III,4) было получено в результате представления экспоненты двумя первыми членами степенного ряда. Тогда уравнение (III,5) справедливо с погрешностью не более 10% при условии, что  $\frac{2\mu x}{\sin \theta} \leq \leq 0,2$ , или  $\mu^* m < 0,1 \sin \theta$ , где  $m = = \rho x$  ( $\text{г/см}^2$ ) поверхностная плотность нанесенного на подложку препарата.

Трудно ожидать большой точности при использовании описанной методики, так как целый ряд важных параметров, в частности равномерность покрытия, нельзя выдержать строго постоянным. Однако полуколичественные оценки можно сделать.

## § 5. ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ

### Статистическая ошибка счета

Интенсивность рентгеновских лучей измеряется со скоростью счета

$$J = \frac{N}{t}, \quad (\text{III},6)$$

где  $N$  — число импульсов, зарегистрированное за время  $t$ . Погрешность измерения величины  $J$  определяется не только погрешностью счета импульсов, но и погрешностью отсчета времени [92]. Дисперсия

$$s_J^2 = \left( \frac{\partial J}{\partial N} \right)^2 s_N^2 + \left( \frac{\partial J}{\partial t} \right)^2 s_t^2, \quad (\text{III},7)$$

где  $s_N^2$  и  $s_t^2$  — соответственно дисперсии счета импульсов и времени.

Число сосчитанных импульсов  $N$  есть случайная величина, подчиняющаяся распределению Пуассона.

$$s_N^2 = \bar{N}, \quad (\text{III},8)$$

где  $\bar{N}$  — среднее значение величины  $N$ .

Величина  $s_N^2$  определяется характеристиками приборов, которые используются для отсчета времени. Для того чтобы ошибка отсчета времени не вносила существенного вклада, необходимо, исходя из уравнений (III,7) и (III,8), чтобы

$$s_N^2 \ll \frac{t}{J}. \quad (\text{III},9)$$

Это условие может не выполняться, если для отсчета времени используется ручной секундомер ( $s_t \approx 0,2$  сек) или имеющееся в дифрактометре УРС-50И реле времени ( $s_t \approx 0,01$ ). Для таймера счетного устройства ССД условие (III,9) обычно выполняется так же, как и в случае регистрации при помощи интенсиметра.

Если время отсчитывается достаточно точно, то абсолютная средняя квадратичная погрешность  $s_J$  и относительная погрешность (коэффициент вариации)  $v_J$  измерения скорости счета равны

$$s_J = \sqrt{\frac{J}{t}}; \quad v_J \% = \frac{100}{\sqrt{Jt}}. \quad (\text{III},10)$$

Частоты появления отклонений, превышающих величины  $s_J$ ,  $2s_J$  и  $3s_J$ , соответственно равны 31,7; 4,5 и 0,3%. Отметим еще среднюю арифметическую погрешность  $v_{Ja}$  и вероятную  $v_{Jb}$

$$v_{Ja} \% = \frac{79,8}{\sqrt{Jt}}; \quad v_{Jb} \% = \frac{67,5}{\sqrt{Jt}}. \quad (\text{III},11)$$

Отклонения, превышающие величину  $v_{Jb}$ , имеют в среднем 50% измерений. Величина  $v_J$  может быть весьма значительной при регистрации слабых интенсивностей. Например, при  $J$  50 имп/сек и  $t$  10 сек,  $v_J$  4,5%. Величина ошибки может быть снижена за счет увеличения времени измерения  $t$ . Однако нужно учитывать, что при этом может возрасти ошибка, вызванная нестабильностью дифрактометра.

### Интенсивность в максимуме пика и интегральная интенсивность

Мерой интенсивности дифракционного отражения обычно служит либо интенсивность в максимуме, либо интегральная интенсивность. Если форма пика в исследуемых образцах и чистых фазах не изменяется, то обе меры эквивалентны. Однако это условие далеко не всегда соблюдается, особенно при анализе фаз переменного состава и в этих случаях измерение интегральной интенсивности несомненно предпочтительней. Два обстоятельства привели к широкому распространению измерений интенсивности в максимуме:

1) простота измерений, особенно если регистрация производится при помощи самописца, 2) меньшее влияние соседних налагающихся пиков.

Измерение интенсивности в максимуме производится обычно масштабной линейкой над усредненной линией фона, проведенной на дифрактограмме. Шкала интенсивности интенсиметра выбирается такой, чтобы измерения масштабной линейкой не вносили дополнительных погрешностей.

Интегральная интенсивность дифракционного пика  $J_{\text{инт}}$  вычисляется по формуле

$$J_{\text{инт}} = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} [J(2\theta) - J_{\text{ф}}(2\theta)] d2\theta, \quad (\text{III}, 12)$$

где  $J(2\theta)$  — суммарная интенсивность пика и фона;  $J_{\text{ф}}(2\theta)$  — интенсивность фона;  $2\theta_2 - 2\theta_1$  — угловой интервал измерения.

Интегральная интенсивность измеряется либо методом неподвижного, либо методом движущегося счетчика. В первом из них счетчик с широко

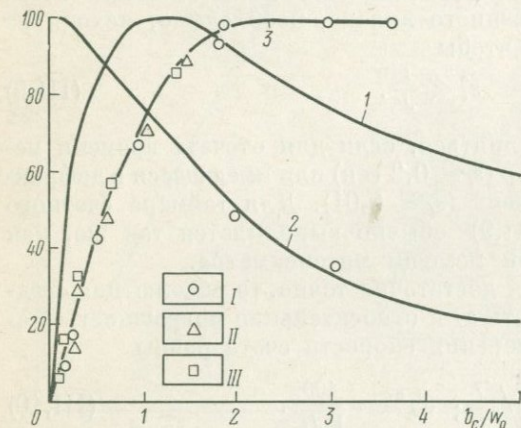


Рис. 30. Зависимость характеристик дифракционного пика Гауссовой формы от относительной ширины аналитической щели.

1 —  $J_{\text{п}}/\sqrt{J_{\text{ф}}}$ ; 2 —  $J_{\text{п}}/J_{\text{ф}}$ ; 3 —  $J_{\text{п}}$ . Результаты экспериментальных измерений: I — кварц; II — геденбергит; III — хризотил-асбест

раскрытой щелью устанавливается в положение, соответствующее максимуму интенсивности аналитического пика. Если  $J_{\text{п}}$  — регистрируемая интенсивность (за вычетом фона), то функция  $J_{\text{п}} = f(b_c)$  имеет асимптоту, и асимптотическая величина  $J_{\text{п}}$  является мерой интегральной интенсивности. Измерения, выполненные на линиях  $\alpha$ -кварца (полуширина пика  $w_0$   $0,18^\circ$ ), геденбергита ( $w_0$   $0,26^\circ$ ), хризотил-асбеста ( $w_0$   $0,50^\circ$ ), показали, что при  $b_c \approx 2 w_0$  относительные различия между  $J_{\text{п}}(2w_0)$  и  $J_{\text{п}}$  не превышают 1—2% (рис. 30). При такой ширине щели измерения будут малочувствительны к небольшим смещениям  $\Delta 2\theta$  пика, вызванным, например, смещениями  $\Delta y$  плоскости образца с оси гониометра. Так, при  $\Delta y = 0,05$  мм  $\Delta 2\theta \approx 0,30^\circ$  и при  $b_c \geq 2 w_0$  ошибка измерения интегральной интенсивности не превысит 1—2%. Как будет показано ниже, использование щелей  $b_c = 2 \div 3 w_0$  вполне приемлемо, и лишь при очень малых содержаниях фазы и высоком уровне нестабильности дифрактометра это приводит к значительному повышению погрешности измерений. Метод неподвижного счетчика является единственно возможным в многоканальном дифрактометре.

В методе движущегося счетчика щель может быть либо широкой ( $b_c \geq 2w_0$ ), либо узкой ( $b_c < w_0$ ). В первом случае участок дифрактограммы регистрируется на ленте самописца и обычным образом измеряется интенсивность в максимуме, которая при достаточно широкой щели  $b_c$  служит мерой интегральной интенсивности. Этот способ применяется при работе с дифрактометрами общего назначения — ДРОН-1 и УРС-50ИМ. Однако более точен метод движущегося счетчика с регистрацией числа импульсов, накопленных пересчетной схемой. За время движения счетчика в интервале углов от  $2\theta_1$  до  $2\theta_2$  число накопленных импульсов

$$N_{\Sigma} = \int_{t_1}^{t_2} J dt = \frac{1}{\eta} \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} J(2\theta) d2\theta, \quad (\text{III}, 13)$$

где  $\eta = \frac{d2\theta}{dt}$  — скорость движения счетчика.

Если предположить, что изменение интенсивности фона в пределах пика происходит по линейному закону, то с учетом уравнений (III,12) и (III,13) получим

$$J_{\text{инт}} = \eta N_{\Sigma} - \frac{J_{\Phi_2} + J_{\Phi_1}}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1), \quad (\text{III}, 14)$$

где  $J_{\Phi_1}$  и  $J_{\Phi_2}$  — интенсивность фона под углами начала и конца просчета.

Ширина щели счетчика должна выбираться с учетом оптимальных соотношений между геометрическими параметрами съемки. Ширина интервала измерения  $2\theta_2 - 2\theta_1$  определяется теми же соображениями, что и ширина щели счетчика в методе измерений с широкой щелью, т. е.  $2\theta_2 - 2\theta_1 \geq 2w_0$ . Однако последнее условие может быть выполнено гораздо точнее, чем условие  $b_c \geq 2w_0$ , так как величина  $b_c$  обычно изменяется дискретно. Точный выбор интервала измерения позволяет избежать в ряде случаев влияния близлежащих пиков. Использование метода движущегося счетчика на неавтоматизированных дифрактометрах требует большого числа ручных операций, включающих установку и пуск движения счетчика, пуск пересчетной схемы и т. д. Несложные приспособления позволяют автоматизировать процесс измерения интегральной интенсивности. Однако наиболее эффективен этот метод при работе с дифрактометрами программного управления.

### Определение суммы или разности скоростей счета

Эта задача встречается при вычитании фона или измерении интегральной интенсивности. Дальнейшее рассмотрение проведем на примере вычитания фона. Положим, что искомая скорость счета на пике

$$J_{\text{п}} = J - J_{\Phi}, \quad (\text{III}, 15)$$

где  $J_\phi$  — скорость счета на фоне;  $J$  — суммарная скорость счета. Если при измерении величины  $J$  и  $J_\phi$  было затрачено время соответственно  $t_1$  и  $t_2$ , то квадратичная ошибка  $s$  и коэффициент вариации  $v$  согласно уравнению (III,10) равны

$$s = \sqrt{\frac{J}{t_1} + \frac{J_\phi}{t_2}}; \quad v = \frac{1}{J_\pi} \sqrt{\frac{J}{t_1} + \frac{J_\phi}{t_2}}. \quad (\text{III},16)$$

Суммарное затраченное время  $T$  равно  $t_1 + t_2$  и желательно распределить его между измерениями  $J$  и  $J_\phi$  так, чтобы погрешность  $s$  была минимальной. Эта обычная задача нахождения условного экстремума решается методом неопределенного множителя Лагранжа [175]. Время нужно распределить следующим образом:

$$t_1/t_2 = \frac{\sqrt{J}}{\sqrt{J_\phi}}; \quad t_1 = T \frac{\sqrt{J}}{\sqrt{J} + \sqrt{J_\phi}}; \quad t_2 = T \frac{\sqrt{J_\phi}}{\sqrt{J} + \sqrt{J_\phi}}. \quad (\text{III},17)$$

Подставив значения  $t_1$  и  $t_2$  в уравнение (III,16), получим выражение для вычисления минимальной погрешности  $s_{\text{мин}}$

$$s_{\text{мин}} = \frac{\sqrt{J} + \sqrt{J_\phi}}{\sqrt{T}}.$$

Введем величину  $K_\phi = J_\phi/J_\pi$ , характеризующую относительный уровень фона. Тогда

$$s_{\text{мин}} = \sqrt{\frac{J_\pi}{T}} (\sqrt{K_\phi} + \sqrt{1 + K_\phi}); \quad v_{\text{мин}} = \frac{1}{\sqrt{J_\pi T}} (\sqrt{K_\phi} + \sqrt{1 + K_\phi}). \quad (\text{III},18)$$

Оценим погрешность при использовании известных методов измерения скорости счета — метода постоянного времени счета и метода постоянного числа импульсов. Для первого из них  $t_1 = t_2 = T/2$  и согласно (III,16)

$$s_{t=\text{const}} = \sqrt{\frac{2J_\pi}{T}} \sqrt{1 + 2K_\phi}; \quad v_{t=\text{const}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{J_\pi T}} \sqrt{1 + 2K_\phi}. \quad (\text{III},19)$$

В методе  $N = \text{const}$   $Jt_1 = J_\phi t_2$ ;  $t_1 = \frac{J_\phi}{J + J_\phi}$ ;  $t_2 = \frac{J}{J + J_\phi}$ .

$$s_{N=\text{const}} = \sqrt{\frac{J_\pi}{T}} \sqrt{\frac{(1 + 2K_\phi)(1 + 2K_\phi + 2K_\phi^2)}{K_\phi(1 + K_\phi)}}; \\ v_{N=\text{const}} = \frac{1}{\sqrt{J_\pi T}} \sqrt{\frac{(1 + 2K_\phi)(1 + 2K_\phi + 2K_\phi^2)}{K_\phi(1 + K_\phi)}}. \quad (\text{III},20)$$

Несомненно интересно оценить эффективность оптимального распределения времени по формуле (III,17). С этой целью для различных относительных уровней фона  $K_\phi$  были рассчитаны величины отношений  $v_{\text{мин}}/v_{t=\text{const}}$  и  $v_{\text{мин}}/v_{N=\text{const}}$  (рис. 31) при условии постоянного суммарного времени измерения. Величина погрешности  $v_{\text{мин}}$

лишь при очень низком уровне фона заметно меньше  $v_{t=\text{const}}$ , но даже при  $K_\phi = 0,1$  составляет лишь  $0,83v_{t=\text{const}}$ . Таким образом, при измерении разности или суммы двух интенсивностей без заметного ущерба для точности может использоваться метод постоянного времени счета. Зависимость коэффициента вариации  $v_{t=\text{const}}$  от числа сосчитанных импульсов на пике  $J_n t$  приведена на рис. 32 для различных уровней фона. Метод постоянного числа импульсов дает значительные отклонения от оптимального и в рассматриваемом случае нецелесообразен.

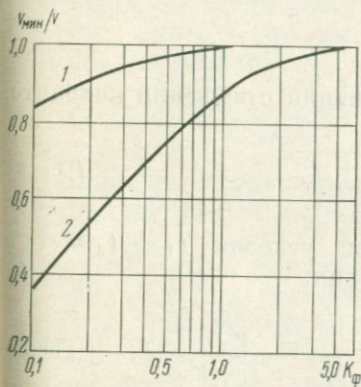


Рис. 31. Зависимость величины отношения  $v_{\min}/v$  от относительного уровня фона.  
1 — метод  $t = \text{const}$ ; 2 — метод  $N = \text{const}$

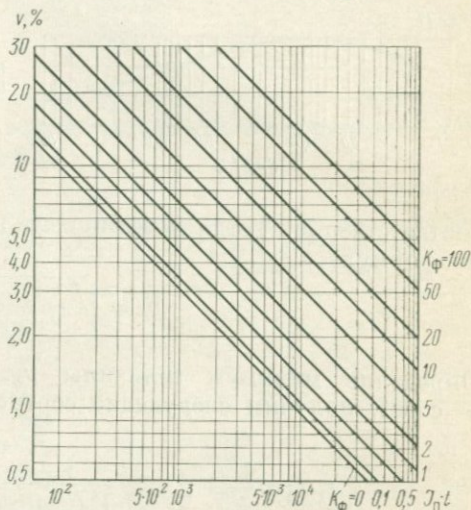


Рис. 32. Зависимость погрешности измерения интенсивности от числа сосчитанных импульсов при различных уровнях фона

Рассмотрим случай измерения интегральной интенсивности. Аппроксимируем в первом приближении профиль дифракционного пика треугольной функцией. Тогда, исходя из выражения (III,14), для интегральной интенсивности можно записать

$$J_{\text{инт}} = \frac{1}{2} (J_n + J_\phi) (2\theta_2 - 2\theta_1) - J_\phi (2\theta_2 - \theta_1), \quad (\text{III}, 21)$$

где  $J_n$  — интенсивность в максимуме пика;  $J_\phi = \frac{J_{\phi_1} + J_{\phi_2}}{2}$  — среднее значение скорости счета на фоне.

Если обозначить  $1/2 (J_n + J_\phi)$  через  $J_1$ , то задача сводится к предыдущей и оптимальное время измерения скорости счета на фоне вычисляется по формуле

$$t_2 = t_1 \frac{\sqrt{J_\phi}}{\sqrt{1/2 J_n + J_\phi}} = t_1 \frac{\sqrt{K_\phi}}{\sqrt{1/2 + K_\phi}}. \quad (\text{III}, 22)$$

Однако вполне приемлемым при  $K_\phi > 0,1$  является условие  $t_1 = t_2$ .

## Определение отношения скоростей счета

Это обычная для количественного фазового анализа задача (например, отношение интенсивностей аналитического пика и пика стандарта). Положим, что искомое отношение  $S_{12} = J_1/J_2$ , и на измерение скоростей счета  $J_1$  и  $J_2$  было затрачено время  $t_1$  и  $t_2$

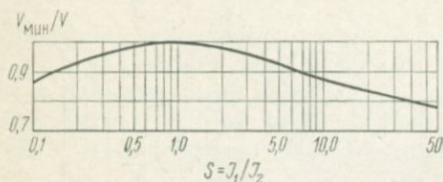


Рис. 33. Зависимость величины отношения  $v_{\min}/v$  от отношения интенсивностей

соответственно. Тогда коэффициент вариации отношения находится по формуле

$$v_S = \sqrt{\frac{1}{J_1 t_1} + \frac{1}{J_2 t_2}}. \quad (\text{III}, 23)$$

Определив минимум величины  $v_S$  при условии  $t_1 + t_2 = T = \text{const}$ , получим следующие соотношения:

$$t_1/t_2 = \frac{V\sqrt{J_2}}{V\sqrt{J_1}}; \quad t_1 = \frac{V\sqrt{J_2}}{V\sqrt{J_1} + V\sqrt{J_2}} T; \quad t_2 = \frac{V\sqrt{J_1}}{V\sqrt{J_1} + V\sqrt{J_2}} T. \quad (\text{III}, 24)$$

При этом минимальный коэффициент вариации  $v_{\min}$  равен

$$v_{\min} = \frac{1}{\sqrt{T}} \frac{V\sqrt{J_1} + V\sqrt{J_2}}{V\sqrt{J_1 \cdot J_2}}. \quad (\text{III}, 25)$$

Для метода постоянного времени счета  $t_1 = t_2 = T/2$

$$v_{t=\text{const}} = \frac{V\sqrt{2}}{V\sqrt{T}} \frac{V\sqrt{J_1 + J_2}}{V\sqrt{J_1 \cdot J_2}}. \quad (\text{III}, 26)$$

Для метода постоянного числа импульсов

$$v_{N=\text{const}} = v_{t=\text{const}} = \frac{V\sqrt{2}}{V\sqrt{T}} \frac{V\sqrt{J_1 + J_2}}{V\sqrt{J_1 \cdot J_2}}. \quad (\text{III}, 27)$$

Эффективность оптимального распределения времени согласно выражению (3.24) заметна лишь при  $S \gg 1$  или  $S \ll 1$  (рис. 33). В большом числе практически важных ситуаций без заметного увеличения погрешности могут быть применены легко осуществимые методы постоянного времени счета или постоянного числа импульсов

Статистическая ошибка счета при использовании интенсиметра

Если профиль дифракционного пика аппроксимировать треугольной функцией, то коэффициент вариации при измерении скорости счета интенсиметром [84] будет равен

$$v = \frac{\sqrt{1 + \frac{RC}{4\tau [1 - (RC/\tau) \ln 2]}}}{\sqrt{2JRC}}, \quad (\text{III}, 28)$$

где  $RC$  — постоянная времени интенсиметра;  $\tau = \omega_0/\eta$  — время прохождения счетчиком углового интервала, равного полуширине пика.

Если  $RC < \tau$ , то выражение (III,28) упрощается

$$v = \frac{1}{\sqrt{2JRC}}. \quad (\text{III}, 29)$$

Таблица 8

Погрешность измерения скорости счета при использовании интенсиметра

Полуширина дифракционных пиков обычно не меньше  $0,2^\circ$ . Если  $\eta \leq 2$  град/мин, то  $\tau \geq 6$  сек и при  $RC = 4$  сек величина  $RC/\tau \leq 0,67$ . В этих условиях выражение (III,29) отличается от (III,28) всего на 15%. Поэтому выражение (III,29) вполне пригодно для практических расчетов.

Это же подтверждается результатами непосредственных измерений.

Определялась погрешность измерений интенсивности одного из дифракционных пиков  $\alpha = \text{SiO}_2$ . Полуширина  $\omega_0 = 0,18^\circ$ . Отношение  $RC/\tau$  варьировалось изменением скорости движения счетчика от 2 до 16 град/мин. Результаты приведены в табл. 8. Из выражения (III,29) следует, что при использовании интенсиметра работа идет по методу постоянного времени счета, причем время счета  $t = 2RC$ .

$RC/\tau$	$J$ , имп/сек	$v$ , %	
		по формуле (III,29)	измеренный
0,1	535	3,9	3,3
0,2	500	4,1	3,9
0,4	420	4,4	4,9
0,8	340	4,9	4,9

## § 6. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАБОТЫ ДИФРАКТОМЕТРА

Требования к качеству дифрактограмм очевидны: при достаточно большой интегральной интенсивности пиков, т. е. достаточно малой погрешности счета, инструментальные искажения должны быть минимальными. Относительная роль интенсивности или углового разрешения зависит от конкретных условий. Например, если аналитический пик имеет близких соседей, то второй фактор будет явно превалировать, особенно, если измеряется интегральная интенсивность, так как наложение пиков может вызвать большую ошибку в измерении фона на краях аналитического пика.

## Оптимальные соотношения между параметрами съемки

Требование большой светосилы и малых искажений противоречиво, поскольку искажение и светосила являются монотонными (возрастающими) функциями одних и тех же геометрических параметров. Однако для каждого уровня светосилы можно найти такие соотношения между параметрами съемки, при использовании которых уровень искажений будет минимальным [34; 35]. Размытие дифракционного пика характеризуют суммарной дисперсией инструментальных функций

$$\sigma^2 = \frac{\operatorname{ctg}^2 \theta}{2880R^4} [4H_p^4 + 5H_p^2(H_c^2 + H_f^2) + 1,25 \operatorname{sec}^4 \theta H_f^2 H_c^2 + \\ + 0,25(1 - \operatorname{tg}^2 \theta)(H_c^4 + H_f^2) + 16(\gamma R)^4] + \frac{b_c^2}{48R^2} + \sigma_{b_f}^2 + \frac{1}{4}(RC\eta)^2, \quad (\text{III},30)$$

где  $\sigma_{b_f}^2$  — дисперсия распределения интенсивности по ширине проекции фокального пятна;  $\eta$  — скорость движения счетчика. Интегральная интенсивность дифракционного пика

$$J = k \sqrt{b_f} b_c H_p H_c H_f \gamma^*, \quad (\text{III},31)$$

если не используются щели Соллера, и

$$J = k \sqrt{b_f} b_c H_f \delta^2 \gamma, \quad (\text{III},32)$$

если используется система из двух щелей Соллера, а  $H_p = H_c = H_f$ ,  $k$  — постоянный коэффициент. Для определения оптимальных соотношений имеем следующую систему уравнений:

$$\frac{d(\sigma^2)}{dZ_i} = 0; \quad J = \text{const}, \quad (\text{III},33)$$

где  $Z_i$  — параметры съемки ( $H_p$ ,  $H_c$  и т. д.), а  $J$  определяется уравнениями (III,31) или (III,32).

Решение этой системы приводит к следующим соотношениям, достаточно строго справедливым в области углов  $2\theta < 60^\circ$ :

$$H_p = 1/2 H_c; \quad H_f = H_c; \quad H_p = \gamma R; \quad \gamma = 0,6 \div 0,78;$$

$$b_c = (\gamma R)^2 \frac{\operatorname{ctg} \theta}{\sqrt{2}R}; \quad RC\eta = \frac{b_c}{2\sqrt{3}R}. \quad (\text{III},34)$$

Уравнение  $\gamma = 0,848$  [34; 35] справедливо для щелей Соллера, длина которых равна радиусу гониометра. Для обычно используемых коротких щелей справедливо уравнение  $\gamma = 0,6 \div 0,78$ . Соотношение между шириной проекции фокуса и шириной щели счетчика

\* Пропорциональность светосилы  $\sqrt{b_f}$  хорошо согласуется с параметрами рентгеновских трубок БСВ-8, БСВ-9, БСВ-10.

зависит от закона распределения интенсивности по ширине фокусного пятна. В случае гауссового распределения  $b_c = 2b_f$  ( $b_f$  — полуширина распределения), а в случае прямоугольного  $b_c = 1,5b_f$ . Последнее соотношение, по-видимому, ближе к истине. Дисперсия инструментальных функций, определяемых шириной проекции фокуса, шириной щели счетчика и инерцией интенсиметра, не зависит от

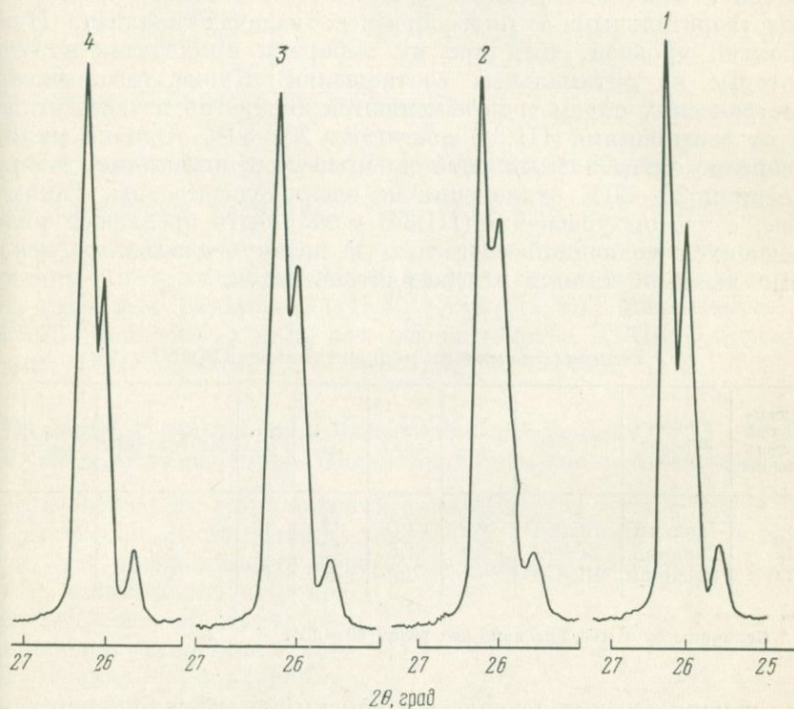


Рис. 34. Участок дифрактограммы искусственного спекта, содержащего муллит и корунд. Излучение  $\text{CuK}_\alpha$ . Трубка БСВ-9.

1 —  $\delta = 2,5^\circ$ ,  $b_c = 0,25$  мм,  $b_o = 1$  мм ( $\gamma = 1,3^\circ$ ,  $H_c = 12$  мм; 2 —  $\delta = 2,5^\circ$ ,  $b_c = 0,25$  мм,  $b_o = 2$  мм ( $\gamma = 2,6^\circ$ ,  $H_c = 6$  мм; 3 —  $\delta = 2,5^\circ$ ,  $b_c = 0,5$  мм,  $b_o = 0,5$  мм ( $\gamma = 0,65^\circ$ ,  $H_c = 12$  мм; 4 —  $\delta = 1,5^\circ$ ,  $b_c = 0,5$  мм,  $b_o = 1$  мм ( $\gamma = 1,5^\circ$ ,  $H_c = 12$  мм

угла  $\theta$ , в отличие от дисперсий остальных инструментальных функций. Поэтому некоторые из уравнений (III,34) включают функции угла  $\theta$ . Это обстоятельство не очень существенно при выборе условий для количественного анализа, так как в этом случае обычно регистрируется сравнительно узкая область углов отражения. Справедливость соотношений (III,34) можно иллюстрировать примерами записи участка дифрактограммы муллита (рис. 34). Во всех случаях интегральная интенсивность примерно постоянна, но разрешение явно лучше при соблюдении условий (III,34).

## Режимы съемки на дифрактометрах

Для каждого типа дифрактометра может быть указан один набор параметров съемки, определяемых уравнениями (III,40), так как размеры фокуса трубки, в частности  $H_f$ , изменять нельзя. Таким образом, определяется лишь один оптимальный уровень светосилы. Очевидно, что единственный уровень светосилы не может быть удовлетворительным в многообразных задачах анализа. Нужны несколько уровней, хотя при их выборе и приходится нарушать некоторые из оптимальных соотношений. Кроме того, значения геометрических параметров изменяются дискретно и часто отклонения от соотношений (III,34) достигают 20—30%. Однако минимум дисперсии, определяемый оптимальными соотношениями, довольно пологий и 20—30% отклонения не очень существенны. Таким образом, с учетом уравнений (III,34) может быть предложен ряд отличающихся величиной светосилы и инструментальными искажениями режимов съемки на дифрактометрах.

Таблица 9

Режимы съемки на дифрактометре ДРОН-1

Относительный уровень светосилы	Уровень искажений	Трубка	$\delta$ , град	$\gamma$ , град	$H_p$ , мм	$H_c$ , мм	$RC\eta$ *, сек·град/мин	$b_o$ , мм	$b_c^*$ , мм
1,5	Низкий	БСВ-8	1,5	1,0	12	12	1	0,5—1	0,1
15	Средний	БСВ-9	2,5	1,5	12	12	2,0	1	0,25
100	Высокий	БСВ-9	—	2,0	6	12	4	1,5	0,5

\* Величины  $b_c$  и  $RC\eta$  для шика под углом  $2\theta = 30^\circ$ .

Если измеряется интенсивность в максимуме дифракционного пика, зарегистрированного при помощи интенсиметра, то величину  $RC$  следует выбрать, исходя из допустимой статистической погрешности счета согласно уравнению (III,29). Тогда, исходя из величин  $RC\eta$ , приведенных в таблицах 9 и 10, можно определить и скорость движения счетчика  $\eta$ . Нужно отдельно остановиться на выборе величины расходимости пучка в плоскости фокусирования. Рекомендации, данные в таблицах 9 и 10, не всегда могут быть выполнены из-за ограниченных размеров образца: ширина сечения первичного пучка образцом не должна превышать ширины образца  $l_p$

$$\gamma \leq \frac{l_p}{R} \sin \theta. \quad (\text{III,35})$$

Если образец круглый диаметром  $D$ , то

$$\gamma \leq \frac{\sqrt{D^2 - H_p^2}}{R} \sin \theta. \quad (\text{III,36})$$

## Режимы съемки на дифрактометрах ДРОН-0,5, УРС-50ИМ

Относительный уровень	Уровень искажений	$H_p$ , мм	$H_c$ , мм	$\gamma$ , град	$b_0$ , мм	$RC\eta$ *, сек·град/мин	$b_c^*$ , мм
5	Низкий	4	8	1,4	1	2,0	0,25
40	Средний	8	8	2,8	2,2	4,0	0,50
100	Высокий	12	8	4,2	3—4	4,0—8,0	0,50

\* Величины  $b_c$  и  $RC\eta$  для пика под углом  $2\theta = 30^\circ$ .

Соответственно для ширины ограничивающей щели  $Q_1$  (рис. 15), имеем следующие условия:  $b_0 \leq \frac{r l_p}{R} \sin \theta$  и  $b_0 \leq \frac{r}{R} \sqrt{D^2 - H_p^2} \sin \theta$ , где  $r$  — расстояние от щели  $Q_1$  до фокуса трубки. Таким образом, величины  $\gamma$  и  $b_0$  из таблиц 9 и 10 должны дополнительно удовлетворять условиям неравенств (III,35) или (III,36). Максимально допустимые значения  $\gamma$  и  $b_0$  для дифрактометра ДРОН-1 приведены на рис. 35 ( $D = 28$  мм;  $r = 45$  мм;  $H_p = 12$  мм).

### Параметры съемки при невысоких требованиях к угловому разрешению. Оптимальная ширина щели счетчика

Для свободных от наложения аналитических пиков, когда угловое расстояние до ближайших пиков  $\Delta 2\theta > 5w_0$  ( $w_0$  — полуширина пика), нет необходимости строго следовать соотношениям (III,34).

Можно использовать широко расходящиеся в горизонтальной и вертикальной плоскостях пучки при условии, что первичный пучок не засвечивает края держателя образца. Однако это не всегда эффективно. Хотя интегральная интенсивность и растет пропорционально росту расходимости пучка, интенсивность в максимуме растет значительно медленнее, и вследствие размытия пика отношение интенсивности в максимуме пика к интенсивности фона снижается. Поэтому для съемки свободных от наложения пиков можно выбрать режимы с максимальной светосилой (см. табл. 9 и 10). Остановимся на выборе оптимальной ширины щели счетчика при регистрации одиночных пиков. При изменении ширины щели счетчика происходит изменение скорости счета в максимуме пика, скорости счета

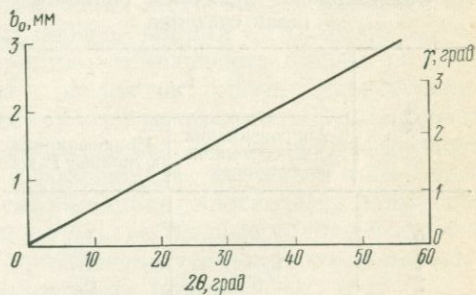


Рис. 35. Максимальные величины горизонтальной расходимости  $\gamma$  и ширины ограничивающей щели  $b_0$  в дифрактометре ДРОН-1

на фоне, относительного уровня фона  $K_{\Phi} = J_{\Phi}/J_{\Pi}$  и отношения интенсивности пика к флуктуациям фона  $J_{\Pi}/\sqrt{J_{\Phi}}$ .

Для слабых пиков на сильном фоне относительная погрешность измерения интенсивности согласно уравнениям (IV,48) и (III,16) равна

$$v = \frac{\sigma_0}{J_{\Pi}} = K_{\Phi} \sqrt{2 \left( \frac{1}{J_{\Phi} T} + \Delta^2 \right)}, \quad (\text{III},37)$$

где  $\Delta$  — относительная нестабильность дифрактометра;  $T$  — время измерения интенсивности.

Если аппроксимировать профиль пика функциями Гаусса  $e^{-x^2/2\sigma^2}$  и дисперсионной  $\frac{1}{1+\beta^2 x^2}$ , то для погрешности  $v$  получают следующие уравнения:

$$v_{\Gamma} = A \frac{J_{\Phi}^* r}{\Phi(1,48r)} \sqrt{2 \left( \frac{1}{J_{\Phi}^* r T} + \Delta^2 \right)}, \quad (\text{III},38)$$

$$v_{\text{дисп}} = A \frac{J_{\Phi}^* r}{\text{arc tg } r} \sqrt{2 \left( \frac{1}{J_{\Phi}^* r T} + \Delta^2 \right)}, \quad (\text{III},39)$$

где  $A$  — постоянный множитель;  $J_{\Phi}^*$  — скорость счета на фоне при  $b_c = w_0$  ( $w_0$  — полуширина пика);  $r = b_c/w_0$ ;  $\Phi(x)$  — интегральная функция Гаусса.

Таблица 11

Оптимальные величины ширины щели счетчика

$\Delta^2 J_{\Phi}^* T$	$r_{\text{опт}}$	
	Аппроксимация дисперсионной функцией	Аппроксимация функцией Гаусса
0	1,4	1,0
1	0,8	0,7
2	0,65	0,5
4	0,5	0,3
10	0,4	0,2

Оптимальное значение  $r_{\text{опт}}$  можно найти из условия минимума величины  $v$ , определяемой из уравнений (III,38) и (III,39). Эти значения  $r_{\text{опт}}$  приведены в табл. 11 в зависимости от относительного уровня нестабильности, характеризующего величиной  $\Delta^2 J_{\Phi}^* T$ .

Зависимость величин  $J_{\Pi}/\sqrt{J_{\Phi}}$ ;  $J_{\Pi}/J_{\Phi}$  и  $J_{\Pi}$  от относительной ширины щели счетчика  $b_c/w_0$  при незначительном уровне нестабильности

( $\Delta^2 J_{\Phi}^* T \approx 0$ ) и аппроксимации пика функцией Гаусса приведена на рис. 30. Максимум  $J_{\Pi}/J_{\Phi}$  и соответственно минимум величины  $v$ , существующий при  $b_c/w \approx 1$ , довольно размытый и поэтому допустимы значительные отступления от приведенных в табл. 11 оптимальных значений  $r$ . На рис. 30 нанесены также результаты экспериментальных определений интенсивности в максимуме пика для линий разных веществ, имеющих разную полуширину: кварц

$w_0 = 0,18^\circ$ , геденбергит  $w_0 = 0,26^\circ$ ; хризотил-асбест  $w_0 = 0,50^\circ$ . Интересно отметить, что экспериментальные данные хорошо согласуются с кривой, полученной при аппроксимации пика функцией Гаусса.

### Выбор излучения

Рентгеновские трубки для рентгеноструктурного анализа выпускаются с анодами из следующих элементов: W; Mo; Cu; Ni; Co; Fe; Cr. В основу выбора излучения должны быть положены три следующих фактора: проникающая способность излучения, погрешность измерения интенсивности дифракционного пика и угловое разрешение. Последнее будет тем выше, чем больше длина волны излучения, т. е. увеличивается в ряду Mo  $\rightarrow$  Cr. Объясняется это следующим образом. Угловой интервал между двумя дифракционными пиками с близкими межплоскостными расстояниями  $\Delta 2\theta = 2 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta$ .

Он увеличивается при увеличении длины волны. Естественная ширина пиков, обусловленная нестройкой монохроматичностью излучения и искажениями структуры, также растет пропорционально  $\operatorname{tg} \theta$ , но инструментальные aberrации либо постоянны, либо уменьшаются с увеличением угла  $\theta$ . Так как в интервале углов  $2\theta < 40-50^\circ$  ширина дифракционных пиков чаще всего определяется именно инструментальными факторами, то при увеличении угла рассеяния  $\theta$  в указанном интервале угловое разрешение заметно увеличивается.

Поэтому малоупотребительно коротковолновое излучение Mo, хотя коэффициент поглощения излучения  $\text{MoK}_\alpha$  такими элементами, как Si, Ca; Al почти на порядок меньше, чем для  $\text{CuK}_\alpha$ , а это значительно ослабляет жесткие требования к измельчению пробы. Угловое разрешение, получаемое на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении, обычно удовлетворительно. Мощность рентгеновских трубок с медным анодом в 2—3 раза больше мощности трубок с анодами из Co; Fe; Cr, а коэффициент поглощения излучения  $\text{CuK}_\alpha$  для большинства элементов в 2—3 раза меньше. Последнее обстоятельство заставляет предпочесть излучение  $\text{CuK}_\alpha$  даже в тех случаях, когда используя мощные трубки с мягким излучением и ряд методических приемов удается получить достаточно большую интенсивность дифракционных пиков [198].

Однако излучение  $\text{CuK}_\alpha$  вызывает флуоресценцию некоторых элементов, чаще всего железа, что ведет к резкому росту интенсивности фона и коэффициента фона  $K_\phi$ . В этом случае выбор излучения должен основываться на оценке качества рентгенограммы. Коэффициент качества  $\alpha = J_n / \sqrt{J_\phi}$ , предлагаемый для этой цели, характеризует лишь условия регистрации слабых пиков при  $K_\phi \gg 1$  и может дать ошибочные результаты, если последнее условие не выполняется. Правильней непосредственно по уравнению (III,16) рассчитать погрешность измерения интенсивности на сравниваемых излучениях для пробы со средним содержанием определяемой фазы.

В качестве примера были вычислены погрешности измерения интенсивности дифракционного пика  $\alpha$ -кварца при концентрации 5 и 20% в смеси, содержащей различные количества магнетита.

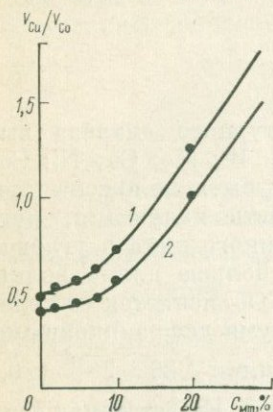


Рис. 36. Погрешность измерения интенсивности дифракционного пика кварца в присутствии магнетита. 1 — содержание кварца 5%; 2 — содержание кварца 20%

$\approx \text{const}$  является немаловажным фактором, который также следует учитывать при выборе излучения.

## § 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Для многих методов количественного фазового анализа необходимо предварительно знать величину массового коэффициента поглощения. Если известен химический состав пробы, то величину  $\mu^*$  можно рассчитать по формуле

$$\mu^* = \sum_{i=1}^n \mu_i^* c_i, \quad (\text{III}, 40)$$

где  $\mu_i^*$  — табличные значения массовых коэффициентов, составляющих пробу элементов;  $c_i$  — соответствующие весовые концентрации. Например, массовый коэффициент поглощения кремнезема на излучении  $\text{CuK}\alpha$  равен:  $\mu_{\text{SiO}_2}^* = \mu_{\text{Si}}^* c_{\text{Si}} + \mu_{\text{O}}^* c_{\text{O}} = 60,3 \cdot 0,467 + 12,7 \times 0,533 = 34,9 \text{ см}^2/\text{г}$ . Погрешность, указываемая экспериментаторами, обычно не превосходит нескольких процентов; правильность отдельных результатов, по-видимому, значительно хуже из-за возможных систематических ошибок. Так как измерения выполнены для ограниченного числа элементов, то значения  $\mu^*$  для всех элементов и всех длин волн получают расчетом с помощью эмпирического уравнения  $\mu^* = f(\lambda; Z)$  [151; 168; 211; 232], где  $Z$  — атомный номер элемента. Для того чтобы дать представление о возможных рас-

хождениях, в табл. 12 приведены значения  $\mu^*$ , полученные расчетом [151; 168; 211] и экспериментально [118].

В результате относительную погрешность рассчитанных массовых коэффициентов поглощения можно оценить величиной 2–5%, в этих же пределах сходятся данные, приводимые в справочной литературе [62; 151]. В настоящей работе коэффициенты поглощения рассчитывались по величинам  $\mu^*$  для элементов, взятых из справочника Л. И. Миркина [62]. Значения  $\mu^*$  для ряда минералов и значения  $\mu^*$  для элементов приведены в приложениях 2 и 3.

Для проб с неизвестным химическим составом массовый коэффициент поглощения определяется экспериментально. Обычно применяется либо способ «на прохождение», либо способ, основанный на измерении интенсивности отражения от кристаллической подложки.

В классическом способе (способ «на прохождение») коэффициент поглощения определяется по ослаблению интенсивности монохроматического рентгеновского пучка ( $J_0$ ), падающего перпендикулярно к поверхности образца (рис. 37, а)

$$J = J_0 e^{-\mu x} = J_0 e^{-\mu^* \rho x},$$

(III,41)

где  $x$  — толщина образца;

$\rho$  — плотность образца.

Формула (III,41) особенно удобна для адсорбентов в виде фольги [40; 41], так как в этом случае легко определить толщину образца.

Для порошкового образца нужно определить «развес»  $\rho x$ . Если  $G$  — масса образца в виде цилиндрической таблетки, а  $M$  — поверхность образца, обращенная к первичному лучу, то

$$\rho x = \frac{G}{M}.$$

Тогда

$$\mu^* = \frac{1}{\rho x} \ln \frac{J_0}{J} = \frac{M}{G} \ln \frac{J_0}{J}. \quad (\text{III},42)$$

Оценим погрешность определения  $\mu^*$ . Дисперсии

$$s_{J_0}^2 = \frac{J_0}{t_0} \quad \text{и} \quad s_J^2 = \frac{J}{t},$$

где  $t_0$  и  $t$  — время измерения соответствующих интенсивностей.

Таблица 12

Массовые коэффициенты поглощения кислорода, алюминия, кремния, кальция и железа (Излучение  $\text{CuK}\alpha$ )

Элемент	$\mu^*$ , см <sup>2</sup> /г			
	По Лера [168]	По интернациональным таблицам [151]	По Загелю [211]	По Куперу [118]
O	11,4	11,5	12,7	—
Al	49,2	48,6	48,7	50,4 ± 0,6
Si	61,2	60,6	60,3	—
Ca	167	162	172	—
Fe	—	308	324	314 ± 7

Для коэффициента вариации  $v_{\mu^*}$  из уравнения (III,42) получим следующее выражение:

$$v_{\mu^*} = \sqrt{v_M^2 + v_G^2 + \frac{1}{\ln J_0/J} \left( \frac{1}{J_0 t_0} + \frac{1}{Jt} \right)}, \quad (\text{III},43)$$

где  $v_M = \frac{s_M}{M}$  и  $v_G = \frac{s_G}{G}$  — коэффициенты вариации соответственно при измерении площади и массы образца.

Если образец имеет диаметр 10 мм, а погрешность измерения диаметра 0,05 мм, то  $v_M = 1\%$ . Такого же порядка может быть ошибка взвешивания, если масса образца  $G \approx 20-50$  мг. Для того

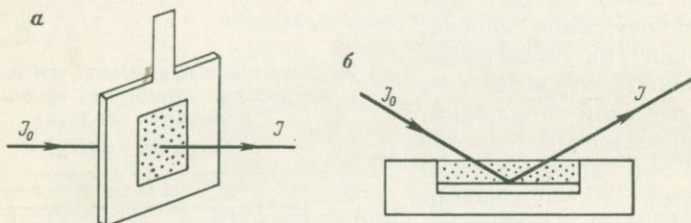


Рис. 37. Схема экспериментального определения массового коэффициента поглощения.

а — метод прохождения; б — метод отражения от кристаллической подложки

чтобы ошибка статистики счета не вносила существенного вклада, достаточно, чтобы число сосчитанных импульсов  $J_0 t_0 \approx Jt \approx 10^4$ . Таким образом, вполне осуществимо экспериментальное определение величины  $\mu^*$  с коэффициентом вариации не более 2—3%.

Часто в экспериментальной работе используются эталонные вещества с известным массовым коэффициентом поглощения. Это позволяет либо проконтролировать методику, либо исключить измерение какой-либо из постоянных в уравнении (III,42):  $M$  или  $J_0$ . В первом случае измерение  $M$  заменяется измерением величины  $J_3$  — интенсивности излучения, прошедшего через эталонное вещество

$$\mu^* = A \frac{\ln \frac{J_0}{J}}{G}, \quad (\text{III},44)$$

где  $A = \mu_3^* \frac{G_3}{\ln \frac{J_0}{J_3}}$  — постоянная;  $\mu_3^*$  — известный массовый коэф-

фициент поглощения для эталонного вещества;  $G_3$  — масса эталонного вещества.

Если дифрактометр достаточно стабилен, то  $A = \text{const}$ . Во втором случае

$$\mu^* = \frac{G_3}{G} \mu_3^* + \frac{M}{G} \ln \frac{J_3}{J}. \quad (\text{III},45)$$

Формула (III,45) довольно важна, так как позволяет освободиться от измерений интенсивности первичного пучка. Для сильнопоглощающих материалов отношение  $J_0/J$  может достигать 100 и более, а точные измерения интенсивности в таком широком интервале — задача непростая из-за возможных просчетов, особенно при работе со счетчиком Гейгера.

Все измерения выполняются на монохроматическом излучении, которое получается отражением от монокристалла, например от монокристалла кварца, установленного в держатель образца. Кювета с исследуемым образцом помещается на пути монохроматизированного луча. Обычно образцы готовятся в виде спрессованной таблетки [29; 245]. Следует учесть, что, с одной стороны, объем пробы должен быть достаточно мал, чтобы обеспечить необходимую толщину адсорбента, с другой стороны, достаточно велик, чтобы обеспечить надежное взвешивание.

Тонкие поглощающие слои можно получить прессованием пробы в специальные кюветы, представляющие собой тонкие металлические пластины со сквозным вырезом. Площадь вырезов для всех кювет делается одинаковой, а толщина пластинки может быть различной. Для сильнопоглощающих материалов используются кюветы толщиной примерно 0,10—0,15 мм. Поскольку при прессовании плотность образца по поверхности может быть неравномерной, то желательно, чтобы первичный пучок омывал всю или большую часть поверхности образца. Это можно осуществить либо путем возвратно-поступательного перемещения, либо путем вращения образца в собственной плоскости. Существуют способы приготовления тонких адсорбентов на фильтровальной бумаге [177] и в виде пленок. Эти способы требуют тщательной трудоемкой работы и являются мало-пригодными для целей количественного фазового анализа.

Оценим верхний предел величин  $\mu^*$ , определяемых рассматриваемым методом. Пусть  $x = 0,15$  мм, а  $\rho \approx 2$  г/см<sup>3</sup>. Если далее допустить, что  $J_0/J$  может быть порядка 1000, то  $\mu^*_{\text{макс}} \approx 200$  см<sup>2</sup>/г. Некоторое представление о погрешностях метода могут дать результаты определений на пробах с широким спектром значений  $\mu^*$  (табл. 13) [26]

Таблица 13

Результаты определения массовых коэффициентов поглощения способом на «прохождение»

Характеристика поглощения	№ пробы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\mu^*_{\text{расч}}$ , см <sup>2</sup> /г . . . . .	5,10	10,0	55,0	61,0	62,0	64,5	84,5	115,0
$\mu^*_{\text{изм}}$ , см <sup>2</sup> /г . . . . .	5,30	9,90	53,2	59,4	58,5	66,8	85,0	123,0
Коэффициент вариации, % . . . . .	2	1	6	4	1	2	5	3

В целом ошибка воспроизводимости составляет  $\sim 5\%$  и примерно такова правильность этого метода. Измерения массового коэффициента поглощения нетрудно автоматизировать, если имеется автоматический сменщик образцов [215].

Рассмотрим способ, основанный на измерении интенсивности отражения от кристаллической подложки. Дно держателя образца изготавливается из ориентированной монокристаллической пластины (рис. 37, б) [29; 109]. Массовый коэффициент поглощения определяется по изменению интенсивности выбранного дифракционного отражения от пластины до и после наполнения кюветы анализируемой пробой. Таким образом, измерения массового коэффициента поглощения и интенсивности аналитических пиков производятся в одной и той же кювете.

Дифракционное отражение от подложки должно быть в области углов  $2\theta > 100^\circ$  главным образом, для того, чтобы уменьшить эффективную толщину абсорбента, равную  $2x/\sin \theta$  ( $x$  — глубина кюветы). В качестве подложки применялись кристаллы  $\text{NaCl}$  и  $\text{ZnS}$  [29; 109]. Интенсивность отражения зависит от качества отражающей поверхности. Для предохранения кристалла от механических повреждений при прессовании порошка поверхность его покрывалась тонким слоем цапонлака.

В рассматриваемом способе величины  $\mu^*$  рассчитываются по формуле (III,44). Постоянная  $A$  определяется путем съемки одного или нескольких эталонных веществ с известным массовым коэффициентом поглощения. Если интенсивность  $J_0 \approx (2 \div 3)10^4$  имп/сек, то практически можно измерять величину  $\mu^*$  вплоть до значений  $100 \div 150 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Для более тяжелых адсорбентов необходимо разбавление пробы слабопоглощающей средой. Представляет интерес следующая методика [106]. К исследуемому образцу добавлялась 1/3 (по весу) разбавителя — гликольфталата. Съемка производилась в медных кюветах глубиной 0,25 и 0,12 мм. Смесь слегка нагревали, доводя гликольфталат до плавления. При этом масса хорошо заполняет кювету, а после остывания излишки образца сошлифовывались вровень с плоскостью кюветы. Таким образом можно было определять величину  $\mu^*$  до значений  $200 \text{ см}^2/\text{г}$ .

В качестве примера рассмотрим определение массового коэффициента поглощения кальцита. Подложка изготавливалась из кристалла  $\text{NaCl}$ . Измерялась интенсивность отражения 600 ( $2\theta = 110,0^\circ$  на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ ). Эталоном служил кварц. Результаты измерений интенсивности сведены в табл. 14.

Для кварца  $\mu^* = 34,9 \text{ см}^2/\text{г}$ . Постоянная  $A$  в уравнении (III,44) равна

$$A = \mu^* \frac{G_3}{\ln J_0/J_3} = 34,9 \cdot \frac{3,58 \cdot 10^{-2}}{\ln \frac{20200}{1232}} = 0,45 \text{ см}^2.$$

Массовый коэффициент поглощения кальцита согласно формуле (III,44) равен  $75,2 \text{ см}^2/\text{г}$  (расчетное значение  $\mu^* = 75,5 \text{ см}^2/\text{г}$ ).

С целью оценки погрешности метода были выполнены измерения для ряда веществ с величиной  $\mu^*$ , изменяющейся в широких пределах. Для каждого вещества измерения проводились десятикратно. Результаты приведены в табл. 15.

Таблица 14

Определение массового коэффициента поглощения кальцита

Вещество	Суммарная интенсивность, имп/сек	Интенсивность фона, имп/сек	Интенсивность пика, имп/сек	G, г
Пустая кювета . . . . .	20 317	117	20 200	—
SiO <sub>2</sub> . . . . .	1 281	49	1 232	0,0358
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	334	51	283	0,0254

Таблица 15

Результаты определения величины  $\mu^*$  с использованием кристаллической подложки (излучение  $\text{CuK}\alpha$ )

Характеристика поглощения	BeO	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-SiO}_2$	$\alpha\text{-SiC}$	CaCO <sub>3</sub>
$\mu^*_{\text{расч.}}$ , см <sup>2</sup> /г . . . . .	8,6	32,2	34,9	43,9	75,5
$\mu^*_{\text{изм.}}$ , см <sup>2</sup> /г . . . . .	8,9	33,4	35,3	44,4	75,4
Коэффициент вариации, % . . . . .	7,0	4,5	6,5	5,5	3,0

Правильность и воспроизводимость измеренных значений составляют около 5%, т. е. погрешности рассматриваемого метода примерно такие же, что и метода «на прохождение».

В заключение укажем на еще одну возможность учета поглощения. Массовые коэффициенты поглощения MgO; SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на излучении  $\text{CuK}\alpha$  довольно близки, но значительно меньше величины  $\mu^*$  для CaO, K<sub>2</sub>O и особенно Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Если в силикатных породах содержание CaO изменяется не очень значительно, то массовый коэффициент поглощения будет функцией содержания железа в образце, т. е.

$$\mu^* = \mu_0^* + \kappa_1 C, \quad (\text{III}, 46)$$

где  $\mu_0^*$  — средний массовый коэффициент безжелезистой пробы; C — содержание железа;  $\kappa_1$  — постоянный коэффициент.

С другой стороны, присутствие железа вызывает заметный рост флуоресцентного фона, так что  $C = \kappa_2 (J_{\text{ф}_1} - J_{\text{ф}_0})$ , где  $J_{\text{ф}_0}$  —

интенсивность фона для безжелезистой пробы, а  $J_{\Phi_1}$  — интенсивность фона для исследуемого образца. Тогда

$$\mu^* = \mu_0^* + \kappa (J_{\Phi_1} - J_{\Phi_0}). \quad (\text{III}, 47)$$

где  $\kappa$  — постоянный коэффициент.

Определить постоянные  $\mu_0^*$  и  $\kappa$ , а также оценить справедливость зависимости (III,47) можно на нескольких пробах, для которых известен химический состав и имеется возможность рассчитать величину  $\mu^*$ . Этот метод не характеризуется большой точностью, но в ряде случаев величины  $\mu^*$ , рассчитанные по уравнению (III,47), могут отличаться от истинных не более чем на 15—20%.

## ПОГРЕШНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Выделим три группы погрешности количественного фазового анализа [37].

I. *Погрешности метода анализа*: 1) ошибки качественного фазового анализа; 2) неточный учет поглощения рентгеновских лучей; 3) неточный учет наложений дифракционных пиков; 4) кристаллохимические различия определяемых фаз в исследуемых пробах и эталонах.

II. *Погрешности, связанные с подготовкой образца*: 1) ошибка пробоотбора; 2) флуктуации числа отражающих кристалликов; 3) преимущественная ориентация кристалликов определяемой фазы.

III. *Аппаратурные погрешности*: 1) ошибка статистики счета; 2) нестабильность дифрактометра; 3) потери счета из-за недостаточного временного разрешения детектора и измерительной схемы; 4) нелинейность интенсиметра.

### § 1. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

В любом рентгеновском методе фазового анализа мерой концентрации фазы в пробе является интенсивность дифракционного максимума. Измерение интенсивности проводится с той или иной ошибкой, от которой зависит результат анализа. Задача аналитика сводится к тому, чтобы оценить величину этой погрешности и сделать заключение о правильности получаемых значений.

Пользуясь известной классификацией аналитических ошибок [66], разработанный метод можно оценить правильностью и точностью анализа. Для оценки правильности анализа исследуются стандартные образцы с хорошо известным составом. Это могут быть либо пробы, для которых фазовый состав надежно установлен независимым методом, либо искусственно приготовленные смеси. Правильность анализа устанавливается по разности между средним результатом определений и «истинным» содержанием фазы. Статистическая значимость таких расхождений оценивается при помощи  $t$ -критерия. Методические ошибки, характеризующие правильность

анализа, в зависимости от рассматриваемого множества значений, могут быть либо постоянными (систематическими), либо случайными. Это можно пояснить на следующем примере. Положим, что при разработке методики анализа чистые фазы фактически содержали некоторое количество примесей. Результаты анализа будут содержать некоторую постоянную относительную погрешность. Если же рассмотреть множество результатов, полученных в различных лабораториях, использовавших при разработке методики анализа чистые фазы с различным содержанием примесей, то рассмотренная методическая ошибка будет случайной. Основными источниками систематических погрешностей, приводящих к снижению правильности рентгеновского фазового анализа, являются неполный учет поглощения рентгеновских лучей, наложения дифракционных пиков, кристаллохимические различия определяемой фазы в исследуемых образцах и эталонах, нелинейность регистрирующего устройства, недостаточное временное разрешение измерительной схемы. Большая часть этих факторов является довольно сложной функцией времени, фазового состава и дисперсности пробы. Поэтому невозможно полностью учесть их влияние путем периодической съемки одного или нескольких эталонных образцов. При обнаружении статистически значимых и выходящих за рамки допустимых систематических расхождений между истинными и измеренными содержаниями фазы необходимо исследовать и устранить причины их появления.

Точность анализа характеризуется рассеянием отдельных результатов анализа относительно среднего значения, т. е. воспроизводимостью измерений. Строго говоря, точность разработанного метода нужно оценивать внутрилабораторной и межлабораторной воспроизводимостью. Рассеяние результатов измерений определяется неизбежными случайными ошибками. При правильно поставленных измерениях стремятся свести эти ошибки к минимуму. Основными источниками случайных погрешностей, влияющими на внутрилабораторную воспроизводимую, являются неомогенность пробы, флуктуации числа отражающих кристалликов, статистика счета квантов, нестабильность аппаратуры. При выборе метода анализа воспроизводимая часто является решающим фактором: предпочтение может быть отдано методу с хорошей воспроизводимостью, дающему небольшую систематическую ошибку по сравнению с менее воспроизводимым, но более правильным методом. Критерием в данном случае может быть время, затрачиваемое на получение результата с определенной уверенностью относительно его близости к истинному.

Для оценки правильности и точности результатов, для сопоставления нескольких методов анализа широко применяются методы математической статистики. Специальное планирование эксперимента и статистическая обработка экспериментальных данных (дисперсионный анализ) дает возможность не только определить общую суммарную ошибку, но и разложить ее на составляющие, выяснить

ошибки на отдельных звеньях аналитического процесса. Экспериментальный материал по количественному фазовому анализу не позволяет достаточно хорошо оценить такой важный параметр, как межлабораторная воспроизводимость. Это объясняется, по-видимому, значительно большей индивидуальностью рентгеновского фазового анализа по сравнению с химическим или спектральным (потенциальными объектами рентгеновского фазового анализа могут быть тысячи известных химических соединений вместо 104 известных элементов). Анализом одних и тех же кристаллических фаз занимается небольшое число лабораторий, и поэтому трудно организовать обмен стандартными пробами и оценить на основе их анализа межлабораторную воспроизводимость. Однако широкое распространение количественного фазового анализа требует решения этой задачи и первые результаты в этом направлении уже получены [33; 182]. Теория ошибок, способы оценки погрешностей, примеры практического применения их в аналитической практике исследований изложены в опубликованных работах [21; 58; 66; 89]. Ниже приведены примеры применения простейших способов математической обработки экспериментальных данных.

Математическая статистика исходит из идеализированного представления

множества результатов измерений — генеральной совокупности. В практике мы имеем дело с ограниченным числом измерений, которые образуют так называемую выборку. Выборка будет тем представительнее, чем больше ее объем и чем удачнее случайный отбор отдельных значений. Обычно предполагается, что частоты появления отдельных результатов при многократном повторении одного и того же анализа описываются нормальным распределением (кривой Гаусса, рис. 38)

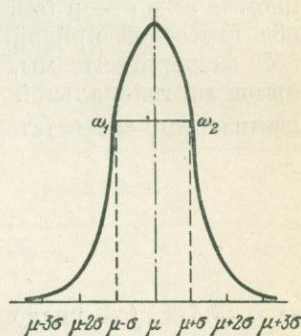


Рис. 38. Функция нормального распределения

$$N(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \Delta x, \quad (\text{IV}, 1)$$

где  $N(x)$  — частота появления значения измеряемой величины в интервале от  $x$  до  $x + \Delta x$ ;  $\mu$  — среднее значение измеряемой величины;  $\sigma$  — стандартное отклонение, или квадратичная ошибка;  $\sigma^2$  — дисперсия (мера разброса результатов).

Справедливость такого предположения неочевидна. Однако при рассмотрении воспроизводимости анализа с хорошо отработанной методикой мы имеем дело с большим числом случайных факторов, среди которых нет резко выделяющихся по влиянию на получаемый результат. В этих условиях результаты анализа будут распределены по нормальному закону. Существенные отклонения от нормального

закона могут наблюдаться, если превалирует какой-либо один фактор. Способы проверки гипотезы нормальности распределения подробно изложены в опубликованной литературе [66]. Ниже предполагается, что эта гипотеза справедлива.

### Расчет воспроизводимости результатов

Чем меньше разброс результатов (лучше воспроизводимость), тем уже гауссова кривая и тем ближе отдельные результаты анализа к среднему значению. Обычно воспроизводимость оценивают величиной  $\sigma = \omega_1 - \mu$  (см. рис. 38), где  $\omega_1$  — координата точки перегиба гауссовой кривой.

В эксперименте мы, как правило, имеем дело со случайной выборкой из генеральной совокупности. Параметры последней  $\mu$  и  $\sigma^2$  оцениваются соответственно величинами  $\bar{x}$  и  $s_x^2$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \quad s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (\text{IV}, 2)$$

где  $n - 1 \equiv f$  — число степеней свободы;  $n$  — число измерений в выборке.

Квадратичную ошибку, выраженную в процентах от среднего арифметического, называют коэффициентом вариации ( $v_x$ ) или относительной квадратичной ошибкой

$$v_x = \frac{s_x}{\bar{x}} \cdot 100. \quad (\text{IV}, 3)$$

Иногда воспроизводимость измерений оценивается величиной средней арифметической ошибки. Для генеральной совокупности случайных величин, распределенных по нормальному закону, средняя арифметическая ошибка  $\theta \approx 0,80\sigma$ . Выборочная средняя арифметическая ошибка

$$\theta_x = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}. \quad (\text{IV}, 4)$$

При вычислении дисперсии можно смещать начало отсчета, положив

$$x_i = a + u_i \quad (\text{IV}, 5)$$

(начало отсчета помещено в точку  $x = a$ ). Очевидно, что

$$s_u^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (u_i - \bar{u})^2}{n-1} = s_x^2. \quad (\text{IV}, 6)$$

Для вычисления  $s_n^2$  может быть предложена следующая простая формула, эквивалентная (IV,6):

$$s_u^2 = \frac{\sum_{i=1}^n u_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n u_i\right)^2}{n}}{n-1} \quad (\text{IV},7)$$

Так как  $u_i$  — обычно малые числа, то вычисление дисперсии по уравнению (IV,7) обычно проще, чем по уравнению (IV,2).

В табл. 16 приведен пример расчета дисперсии, характеризующий воспроизводимость определений кварца по методу с известным массовым коэффициентом поглощения.

Таблица 16

Расчет воспроизводимости определений кварца

№ пробы	$c_i, \%$	$c_i - \bar{c}$	$(c_i - \bar{c})^2$	Пример расчета
1	6,9	0,0	0,00	
2	6,5	0,4	0,16	$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1} = \frac{0,30}{4} = 0,075$ $s_x = 0,27 \approx 0,3\%$
3	7,2	0,3	0,09	
4	7,0	0,1	0,01	
5	7,1	0,2	0,04	
Среднее	$\bar{c} = 6,9$			

Для оценки воспроизводимости необязательно ставить специальный эксперимент с многократным анализом одной и той же пробы. Можно использовать текущие измерения. Положим, что анализировалось  $m$  проб и для каждой сделано  $n$  параллельных определений. Если концентрация определяемой фазы в этих пробах различаются не очень значительно (не более чем в несколько раз), можно считать, что ошибка воспроизводимости не зависит от среднего значения концентрации и все выборочные дисперсии  $s_i^2$ , полученные при измерениях на отдельных пробах, являются оценками одной и той же дисперсии, т. е. являются однородными. Тогда выборочную дисперсию  $s_x^2$  получим, усредняя отдельные дисперсии

$$s_x^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{m(n-1)} \quad (\text{IV},8)$$

где  $\bar{x}_i$  — среднее значение для  $i$ -той пробы;  $x_{ij}$  —  $j$ -тое измерение для  $i$ -той пробы.

Если для ряда измерений каждой пробы сместить начало отсчета, представив  $x_{ij} = a_i + u_{ij}$ , дисперсию можно вычислять по следующему уравнению:

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n u_{ij}^2 - \frac{\sum_{i=1}^m (u_i)^2}{n}}{m(n-1)} \quad (\text{IV,9})$$

где  $u_i = \sum_{j=1}^n u_{ij}$  — сумма всех величин  $u_{ij}$  для  $i$ -той пробы.

В качестве примера рассмотрим расчет дисперсии по текущим значениям интенсивности дифракционного пика 002 хризотил-асбеста в асбестоцементных материалах. В данном случае интересно влияние текстуры на интенсивность аналитического пика. Всего было исследовано 8 проб при  $n = 4$  для каждой пробы.

Концентрация асбеста изменялась в пределах 9—20%. Результаты измерений удобно поместить в следующую таблицу (табл. 17).

Таблица 17

Интенсивность дифракционного пика 002 асбеста в пробах асбестоцемента, имп/сек

№ измерения	№ пробы $i$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	220	210	135	140	120	105	115	85
2	220	190	145	150	120	120	95	90
3	230	200	145	145	115	110	100	95
4	220	200	130	155	110	105	105	90
$a_i$	220	200	145	150	120	110	100	90

Дисперсию рассчитывают по уравнению (IV,9). Расчет можно упростить, сместив начало отсчета в каждом столбце  $m$  в точку  $a_i$ .

Для величин  $u_{ij} = x_{ij} - a_i$  получим следующую таблицу (табл. 18).

Таблица 18

Величины  $u_{ij}$  для расчета дисперсии

№ измерения	№ пробы $i$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	10	-10	-10	0	-5	15	-5
2	0	-10	0	0	0	10	-5	0
3	10	0	0	-5	-5	0	0	5
4	0	0	-15	5	-10	-5	5	0
$u_i$	10	0	-25	-10	-15	0	15	0

Величина дисперсии будет равна

$$s_x^2 = \frac{10^2 + 10^2 + 10^2 + 10^2 + 15^2 + 10^2 + 5^2 + 5^2 + 5^2 + 10^2 + 5^2 + 5^2 + 15^2 + 5^2 + 5^2 + 5^2 + 5^2}{8 \cdot 3} - \frac{10^2 + 25^2 + 10^2 + 15^2 + 15^2}{4 \cdot 8 \cdot 3} = 40.$$

Величина  $s_x \approx 6,3$  имп/сек. Коэффициент вариации  $v_x$  изменялся в пределах 3—6%, что в рассматриваемом случае оказалось вполне удовлетворительным.

### Определение области рассеяния результатов

Положим сначала, что определение концентрации фазы производится по одному измерению. Если известна дисперсия генеральной совокупности  $\sigma$ , можно высказать определенные соображения о степени близости полученного результата  $x_i$  к истинному значению  $\mu$ . Действительно, вероятность того, что результат анализа попадает в интервал  $(\mu \pm a)$  равна

$$P = \int_{\mu-a}^{\mu+a} \Phi(x) dx,$$

где  $\Phi(x)$  — функция Гаусса. Величину  $P$  называют статистической уверенностью. Если, например,  $a = \sigma$ , то  $P = 68,3\%$ . Обычно пользуются статистической уверенностью  $P = 95\%$  ( $a = 1,96\sigma$ ) или  $P = 99\%$  ( $a = 2,58\sigma$ ). Таким образом, если отдельный результат анализа  $x_i$ , то с достоверностью в 99% можно записать, что  $\mu = x_i \pm 2,58\sigma$ . Чаще дисперсия генеральной совокупности неизвестна, а известна выборочная дисперсия  $s_x^2$ . Неточное знание истинной дисперсии учитывается коэффициентом Стьюдента  $t$  (см. приложение 4), величина которого определяется статистической уверенностью  $P$  (или уровнем значимости  $p = 1 - P$ ) и числом степеней свободы при определении выборочной дисперсии

$$\mu = x_i \pm t(P; f) s_x. \quad (IV,10)$$

Если  $f = 3$ , то при  $P = 99\%$   $\mu = x_i \pm 6s_x$ , т. е. область рассеяния будет равна  $\pm 6s_x$  вместо  $\pm 2,58\sigma$ , при достаточно большом  $f$  (практически при  $f > 20$ ). Если воспроизводится  $n$  параллельных измерений, область рассеяния среднего результата уменьшается в  $\sqrt{n}$  раз

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t(P; f) s_x}{\sqrt{n}}. \quad (IV,11)$$

Область рассеяния среднего результата особенно уменьшается при переходе от  $n = 1$  к  $n = 2$  и значительно медленнее при дальнейшем росте числа параллельных определений. Поэтому более четырех параллельных измерений проводят в особых случаях. Заметим,

что область рассеяния (при заданной статистической уверенности) можно сузить, если достаточно точно определить дисперсию, т. е. при большом числе степеней свободы.

Для приведенного в табл. 16 примера средняя квадратичная ошибка  $s_x = 0,3\%$ , число степеней свободы  $f = n - 1 = 4$  и при  $P = 95\%$  коэффициент Стьюдента  $t = 2,78$ . Доверительный интервал для среднего значения концентрации

$$\Delta c = \pm \frac{2,78 \cdot 0,3}{\sqrt{5}} \approx \pm 0,3\%.$$

Результат анализа можно записать:  $c = (6,9 \pm 0,3)\%$ .

### Сравнение двух квадратичных ошибок

Эта задача возникает, если нужно сравнить воспроизводимость двух методов. Положим, что каждый из них характеризуется выборочными дисперсиями  $s_1^2$  (число степеней свободы  $f_1$ ) и  $s_2^2$  (число степеней свободы  $f_2$ ). Необходимо проверить гипотезу о равенстве двух генеральных дисперсий  $\sigma_1^2$  и  $\sigma_2^2$ . Рассмотрим сначала случай, когда информация позволяет заключить, что дисперсия  $\sigma_1^2$  не может быть меньше  $\sigma_2^2$ . Тогда нуль-гипотеза ( $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ ) будет отброшена с достоверностью  $P = 1 - p$ , если выполняется неравенство

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} > F_p(f_1; f_2), \quad (\text{IV},12)$$

где  $F_p$  — значение критерия Фишера при уровне значимости  $p$  и числе степеней свободы  $f_1$  и  $f_2$  ( $f_1$  соответствует большей выборочной дисперсии). Таблица значений  $F$ -критерия приведена в приложении 5.

Условием (IV,12) мы, в частности, пользовались при оценке влияния нестабильности дифрактометра (см. главу II). При сравнении воспроизводимости двух методов анализа часто нельзя заведомо оценить соотношение генеральных дисперсий. В этом случае нужно прибегать к двусторонним доверительным пределам, и равенство  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$  отвергается с достоверностью  $P = 1 - p$ , если выполняется условие

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} > F_{p/2}(f_1; f_2), \quad (\text{IV},13)$$

где  $s_1^2$  — большая выборочная дисперсия.

В табл. 19 с помощью  $F$ -критерия сопоставляются данные о воспроизводимости двух методов анализа: метода с экспериментальным определением массового коэффициента поглощения (1) и метода разбавления (2). И в том и в другом случае число степеней свободы при определении дисперсий  $f_1 = f_2 = 8$ .

Таким образом,  $s_2^2/s_1^2 > F_{0,01}(8,8)$  и, исходя из неравенства (IV,13), с достоверностью 98% мы можем утверждать, что воспроизводимость метода разбавления в данном случае хуже, чем метода с экспериментальным определением массового коэффициента поглощения.

## Сравнение воспроизводимости двух методов анализа при помощи F-критерия

№ пробы	$c_1, \%$	$c_2, \%$	$c_i - \bar{c}_1$	$(c_i - \bar{c}_1)^2$	$c_i - \bar{c}_2$	$(c_i - \bar{c}_2)^2$	Оценка значимости расхождений
1	60,6	61,5	0,8	0,64	2,1	4,1	$s_1^2 = \frac{5,48}{8} = 0,69$
2	60,8	57,5	1,0	1,00	1,9	3,61	
3	59,3	55,4	0,5	0,25	4,0	16,00	$s_2^2 = \frac{47,48}{8} \approx 6,0$
4	60,8	59,4	1,0	1,00	0,0	0,00	
5	59,5	56,5	0,3	0,09	2,9	8,41	$\frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{6,0}{0,69} = 8,7$
6	58,8	60,2	1,0	1,00	0,8	0,64	
7	59,3	61,5	0,5	0,25	2,1	4,41	
8	58,8	62,4	1,0	1,00	3,0	9,0	$F_{0,05}(8,8) = 3,45$
9	60,3	60,4	0,5	0,25	1,0	1,0	$F_{0,01}(8,8) = 6,0$
				$\Sigma = 5,48$		$\Sigma = 47,48$	

## Сравнение найденного среднего значения с истинным

При известном истинном значении измеряемой величины  $\mu$  может быть выполнено сравнение ее с найденным средним значением ( $\bar{x}$ ). Этот случай встречается, например, при анализе шифрованных проб, стандартных смесей и т. п. Сравнение выполняется с помощью коэффициента Стьюдента

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s_x}{\sqrt{n}}} \quad (\text{IV}, 14)$$

Если значение  $t$ , рассчитанное по формуле (IV,14), по абсолютной величине меньше табличного значения для 5%-ного уровня значимости, то сравниваемые результаты ( $\bar{x}$  и  $\mu$ ) считаются одинаковыми. Когда  $t$  превосходит табличное значение для 1%-ного уровня значимости, сравниваемые величины считаются различными. Для случая  $t_{0,05} < t_{\text{расч}} < t_{0,01}$  необходимы дополнительные исследования.

В рассмотренном примере (табл. 16) истинное содержание кварца в пробе равно 7,0%. Требуется сопоставить найденное среднее с истинным. Воспользуемся уравнением (IV.14)

$$t = \frac{1 - 7,0 + 6,9}{0,27} \sqrt{5} = 0,83,$$

$$t_{\text{расч}} < t_{0,05}(4) = 2,78.$$

Следовательно, средний из пяти измерений результат  $c = 6,9\%$  и истинное значение  $c = 7,0\%$  при воспроизводимости  $s = 0,27\%$  отличаются незначимо.

## Сравнение средних результатов двух методов анализа

В аналитической практике довольно часто приходится сравнивать результаты анализа различными методами — рентгеновским и химическим или рентгеновским и петрографическим, двумя различными рентгеновскими методами и т. д. Задача заключается в оценке значимости расхождений между результатами, полученными при использовании сравниваемых методов. Положим, что при анализе одной пробы первым методом получен ряд значений  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , а вторым методом —  $y_1, y_2, \dots, y_n$  и дисперсии  $s_x^2$  и  $s_y^2$  значимо не различаются. Вычисляется среднее взвешенное двух дисперсий.

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_x^2 + (n_2 - 1)s_y^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (\text{IV}, 15)$$

и величина критерия  $t$

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{s^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (\text{IV}, 16)$$

Число степеней свободы  $f$  равно  $n_1 + n_2 - 2$ .

Если вычисленное по уравнению (IV,16) значение  $t$  меньше табличного для 5%-ного уровня значимости, то можно считать, что генеральные средние  $\mu_1$  и  $\mu_2$  различаются незначимо и, наоборот, если вычисленная величина  $t$  больше табличного для 1%-ного уровня значимости, расхождение генеральных средних значимо.

В качестве примера сопоставим результаты определения кварца методом с экспериментальным определением массового коэффициента поглощения (I) и методом добавок (II). Результаты анализа одной и той же пробы следующие:

I — 6,9%, 6,5%, 7,2%, 7,0%, 7,1%;  $\bar{c}_1 = 6,9\%$ ;  $s_1 = 0,27$ ;  $n_1 = 5$ .

II — 7,5%, 7,3%, 7,3%, 7,6%, 7,3%;  $\bar{c}_2 = 7,4\%$ ;  $s_2 = 0,14$ ;  $n_2 = 5$ .

Используя критерий Фишера, сравним две дисперсии

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0,075}{0,020} = 3,75; F_{0,05}(4,4) = 6,4.$$

С достоверностью 90% дисперсии различаются незначимо. Величина

$$\bar{s}^2 = \frac{4 \times 0,073 + 4 \times 0,020}{8} = 0,04 \text{ и } t = \frac{7,4 - 6,9}{\sqrt{0,04}} \sqrt{\frac{5}{2}} = 3,96.$$

Табличное значение  $t_{0,05}(4) = 2,78$ .

Сопоставляя рассчитанное и табличное значения коэффициента  $t$  видим, что  $t_{\text{расч}} > t_{0,05}(4)$ . Это означает, что расхождение сравниваемых средних ( $c_1 = 6,9\%$ ,  $c_2 = 7,4\%$ ) нельзя признать случайным (они значимы для 5%-ного уровня значимости). В этом случае, увеличив выборку, следует убедиться, что вывод справедлив для более высокого уровня значимости. Тщательно проанализировав ход анализа, необходимо выявить возможные источники ошибок и исклю-

чить их. Наиболее вероятным источником систематической ошибки в рассматриваемых методах является процесс добавки определяемой фазы в пробу.

Сравнение двух аналитических методов можно проводить по результатам текущих анализов. Допустим, что мы имеем следующие результаты:

№ пробы	I метод	II метод	Разности
1	$x_1$	$y_1$	$d_1 = x_1 - y_1$
2	$x_2$	$y_2$	$d_2 = x_2 - y_2$
.	.	.	.
.	.	.	.
$n$	$x_n$	$y_n$	$d_n = x_n - y_n$

Если оба метода приводят к одинаковым результатам, то при достаточно большом числе измерений должно получиться  $\sum_{i=1}^n d_i = 0$ . На практике при небольшом числе измерений проверяют значимость отличия экспериментально найденной суммы  $\sum_{i=1}^n d_i$  от нуля с помощью  $t$  критерия по формулам (IV,17) и (IV,18)

$$s_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n d_i\right)^2}{n}}{n-1}, \quad (\text{IV,17})$$

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{s_d}. \quad (\text{IV,18})$$

Рассмотрим в качестве примера результаты количественного определения кварца рентгеновским, минералогическим и химическим методами [57]. С помощью  $t$ -критерия сопоставим эти три аналитических метода (табл. 20)

$$s_{d_1} = 1,2; \quad t_1 = \frac{2,9 \cdot \sqrt{9}}{1,2} = 7,3; \quad t_{0,05}(9) = 2,26. \quad t_1 > t_{0,05}(9).$$

Имеется значимое расхождение.

$s_{d_2} = 3,42; \quad t_2 = \frac{0,8 \cdot \sqrt{9}}{3,42} = 1; \quad t_2 < t_{0,05}(9)$ . Систематические расхождения отсутствуют.

$$s_{d_3} = 3,83; \quad t_3 = \frac{3,5 \cdot \sqrt{8}}{3,83} = 2,63; \quad t_{0,05}(8) = 2,31. \quad t_3 > t_{0,05}(8).$$

Имеется значимое расхождение.

Сравнение результатов рентгеновского ( $c_1$ ),  
минералогического ( $c_2$ ) и химического ( $c_3$ ) методов

№ пробы	$c_1, \%$	$c_2, \%$	$c_3, \%$	$d_1 = c_1 - c_2$	$d_2 = c_1 - c_3$	$d_3 = c_2 - c_3$
1	68,7	67,0	70,5	+1,7	-1,8	-3,5
2	38,6	36,0	35,5	+2,6	+3,1	+0,5
3	68,5	64,0	68,0	+4,5	+0,5	-4,0
4	12,1	—	15,2	—	-3,1	—
5	30,6	28,0	30,2	+2,6	+0,4	-2,2
6	27,5	24,0	29,8	+3,5	-2,3	-5,8
7	37,6	34,0	45,7	+3,6	-8,1	-11,7
8	74,9	70,8	73,0	+4,1	+1,9	-2,2
9	46,6	45,0	—	+1,6	—	—
10	22,8	21,0	20,4	+1,8	+2,4	+0,6
Среднее				+2,9	-0,8	-3,5

Оценка значимости расхождений с помощью  $t$ -критерия показала, что расхождения между минералогическим и химическим методами не носят случайного характера, а обусловлены систематическими погрешностями.

Итак, при обработке результатов измерений необходимо правильно вычислить и оценить погрешности. Неправильная оценка их может привести к неверному истолкованию результатов анализа. Случайная ошибка должна быть охарактеризована доверительным интервалом с указанием статистической уверенности (надежности) и числа измерений.

При разработке новых методов или при применении известных методов анализа в новых условиях, к новым, специфическим объектам необходимо специальное планирование эксперимента. Обработка полученных данных проводится с помощью методов дисперсионного анализа [66].

## § 2. ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА АНАЛИЗА

### Ошибки качественного анализа

В широко распространенном методе полного анализа  $n$ -фазной системы предполагается, что анализируются все фазы, т. е.  $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ . Вследствие ошибок качественного анализа в исследуемом образце могут быть выявлены не все  $n$  фаз, а лишь  $m < n$ . Тогда, исходя из

уравнений (I,21) и (I,22), для истинного и измеренного содержаний некоторой  $i$ -той фазы можно записать

$$(c_i)_{\text{ист}} = \frac{\sum_{i=1}^m c_i}{1 + \sum_{r \neq i} S_{ri}/\beta_{ri}}; \quad (c_i)_{\text{изм}} = \frac{1}{1 + \sum_{r \neq i} S_{ri}/\beta_{ri}}, \quad (\text{IV},19)$$

где

$$\sum_{i=1}^m c_i < 1.$$

Относительная погрешность определения концентрации равна

$$\frac{\Delta c_i}{(c_i)_{\text{ист}}} = \frac{1 - \sum_{i=1}^m c_i}{\sum_{i=1}^m c_i}. \quad (\text{IV},20)$$

Если содержание неучтенных фаз в исследуемой пробе зависит от содержания идентифицированных фаз, то рассматриваемая погрешность будет систематической, а в обратном случае — случайной.

Чувствительность определения кристаллических фаз обычно довольно высока и редко хуже 1%. Поэтому наиболее вероятной причиной ошибок качественного анализа является присутствие в пробе заметных количеств аморфного вещества. Чувствительность определения аморфной фазы значительно ниже, чем кристаллических, и первая может быть трудноразличимой даже при концентрации 10%. В этом случае  $\sum c_i = 0,9$  и относительная погрешность  $\frac{\Delta c_i}{c_i} = 11\%$ . т. е. весьма значительна. Поэтому полному количественному анализу должен предшествовать самый тщательный качественный анализ.

Интересный критерий полноты учета всех фаз в полном количественном анализе  $n$ -фазной системы предложил А. И. Заславский [31]. Исходя из уравнения (I,5), можно записать следующее выражение для относительных интенсивностей дифракционных линий определяемых фаз:

$$J_i = \frac{J_i}{J_{i,0}} = \frac{\mu_i^* c_i}{\sum_{i=1}^n \mu_i^* c_i},$$

где  $J_{i,0}$  — интенсивность аналитического пика в чистой  $i$ -той фазе.

Произведя суммирование по всем  $n$  фазам, получим следующее условие:

$$\sum_{i=1}^n J_i = 1. \quad (\text{IV},24)$$

Если выявлены только  $m$  фаз ( $m < n$ ), то  $\sum_{i=1}^m J_i < 1$  и условие (IV,21) может служить качественным критерием полноты учета всех фаз. Эффективность критерия наибольшая в том случае, если массовые коэффициенты поглощения необнаруженных и обнаруженных фаз не очень сильно отличаются. Действительно, исходя из уравнения (I,5)

$$\sum J_i = \frac{\sum_{i=1}^m \mu_i^* c_i}{\sum_{i=1}^n \mu_i^* c_i} = \frac{\sum_{i=1}^m \mu_i^* c_i}{\sum_{i=1}^m \mu_i^* c_i + \sum_{i=m+1}^n \mu_i^* c_i}.$$

Если  $\mu_i^* \ll \mu_i^*$ , то  $\sum_{i=1}^m J_i \approx 1$  даже в том случае, когда  $\sum_{i=m+1}^n c_i$  составляет заметную величину, и, наоборот, если  $\mu_i^* \gg \mu_i^*$ , то  $\sum J_i < 1$  в том случае, когда  $\sum_{i=m+1}^n c_i$  мала. Таким образом в обоих случаях ( $\mu_i \ll \mu_i^*$  и  $\mu_i \gg \mu_i^*$ ) критерий становится неэффективным. Если в процессе анализа для ряда проб обнаруживается выходящее за рамки допустимых погрешностей отклонение  $\sum_{i=1}^m J_i$  от единицы, то проверку правильности анализа можно провести одним из методов, при которых условие  $\sum_{i=1}^n c_i = 1$  не обязательно. Это метод внутреннего стандарта или метод независимого определения величины массового коэффициента поглощения.

Ошибка, связанная с неполным учетом всех имеющихся в образце фаз, не влияет на определение отношения концентраций двух фаз по уравнению (I,26).

### Неточный учет поглощения рентгеновских лучей в образце

Ошибки являются прежде всего следствием того, что при выводе (I,14) и (I,5) был сделан ряд допущений. С достаточным основанием можно считать, что концентрация  $c_i$ , рассчитываемая по уравнению (I,5), отличается от правильной не более чем на 10%, если соблюдается условие  $|\mu_i - \bar{\mu}|d < 0,01$ , где  $\mu_i$  и  $\bar{\mu}$  — соответственно линейные коэффициенты поглощения фазы и смеси. Если разность  $|\mu_i - \bar{\mu}| > 100 \text{ см}^{-1}$ , то приведенное условие определяет, по-видимому, наиболее жесткие требования к дисперсности пробы. Для легкой фазы в тяжелой вмещающей среде неучет микропоглощения ведет к систематическому завышению, а для тяжелых фаз — к занижению определяемых концентраций. Величина ошибки, кроме того, зависит и от концентрации определяемой фазы, так как разность  $\mu_i - \bar{\mu}$

является функцией концентрации  $c_i$ . Заметные отклонения от зависимости, выражаемой уравнением (I,5), выявляются легче при графических методах с построением линейного градуировочного графика, и труднее, если используются чисто аналитические варианты. В последнем случае справедливость зависимости выявляется при оценке результатов анализа искусственных смесей или проб известного состава.

Второй источник ошибок в определении концентраций — это погрешности расчета или измерения величины массового коэффициента поглощения. Погрешность расчетных величин определяется главным образом погрешностями табличных значений  $\mu^*$  для элементов, так как химический состав пробы может быть известен достаточно точно. Правильность рассчитанных и измеренных значений  $\mu^*$  лежит в пределах 3—10% относительных. Примерно такой же будет и погрешность определения концентрации фаз.

### Наложение дифракционных пиков

Неточный учет наложений дифракционных пиков приводит к систематическим ошибкам в измерении интенсивности аналитического пика и завышению концентрации определяемой фазы. Отсутствие наложений на аналитический пик может быть проверено следующим образом [40]. На дифрактограмме исследуемой пробы выбираются несколько сильных пиков определяемой фазы, в том числе и аналитический. Отношения интенсивностей пиков  $J_i/J_j$  сравниваются с соответствующими отношениями  $J_{i0}/J_{j0}$ , полученными на дифрактограмме чистой фазы ( $J_i$  — интенсивность аналитического пика). Равенство этих отношений  $J_{i0}/J_{j0} = J_i/J_j$  является довольно хорошим показателем отсутствия наложений на дифракционные пики определяемой фазы, хотя существует возможность наложений и на пик с номером  $j$ . Если не удастся выделить аналитический пик, свободный от наложений, то следует выбрать соответствующий метод анализа (§ 2 главы I). Анализ будет тем более точным, чем слабее наложения. Поэтому часто в качестве аналитического предпочтительно выбрать более слабый, но свободный от наложения дифракционный пик. Если наложения все же имеются, то особенно важным становится выбор способа измерения интенсивности дифракционных пиков. Доля, вносимая в интенсивность аналитического пика фазы  $j$ , налагающимся пиком  $i$ -той фазы, согласно уравнению (I,15), равна  $a_{ij} \cdot J_{ii}/J_{ij}$ . Величина коэффициента  $a_{ij}$  в случае измерения интегральной интенсивности  $(a_{ij})_{\text{инт}}$  будет большей, чем в случае измерения интенсивности в максимуме  $(a_{ij})_{\text{макс}}$ , причем нередко величина  $(a_{ij})_{\text{макс}} = 0$ , а  $(a_{ij})_{\text{инт}} > 0$ . С другой стороны, величина  $(a_{ij})_{\text{макс}}$  очень чувствительна к изменениям параметров ячейки  $i$ -той фазы, структурным дефектам и т. д. Поэтому измерение интенсивности в максимуме целесообразно тогда, когда это обеспечивает либо отсутствие, либо малую степень

наложения. Если доля налагающегося пика составляет половину или более интенсивности пика определяемой фазы, то несомненно предпочтительны измерения интегральной интенсивности.

### Кристаллохимические различия определяемых фаз в исследуемых пробах и эталонах

Подавляющее число методов фазового анализа основано на сравнении интенсивности аналитических пиков в исследуемом образце и эталоне или чистой фазе. Чистые фазы специально синтезируются или отбираются из природных образований. В обоих случаях трудно ожидать полной кристаллохимической идентичности определяемых фаз в эталонах и исследуемых образцах, так как характер и концентрация дефектов структуры для кристаллов, полученных в различных условиях, неодинаковы. Правда, кристаллические несовершенства часто вызывают лишь эффекты второго порядка в явлениях дифракции рентгеновских лучей по сравнению с дифракцией на бездефектной структуре, если речь идет о рассеянии порошками. Этим и определяется возможность проведения количественного анализа, хотя погрешности, вносимые кристаллохимическими различиями, могут быть довольно большими.

Анализируемые природные соединения в основном являются фазами переменного состава, в которых строгая периодичность идеальной структуры нарушается вследствие беспорядка замещения. Три фактора оказывают влияние на интенсивность дифракционных отражений этих веществ: 1) различная рассеивающая способность атомов-заместителей или дополнительное рассеяние внедрившимися атомами, 2) статические искажения кристаллической решетки и 3) изменения массового коэффициента поглощения рентгеновских лучей. Величина эффекта зависит от большого числа параметров: концентрации и атомного радиуса примесных атомов, угла рассеяния и т. д. Поэтому можно дать лишь приблизительную его оценку и общие рекомендации. Положим, что атомы сорта  $A$  с координатами  $x_i; y_i; z_i$  и атомным множителем  $f_A$  замещаются атомами сорта  $B$  с атомным множителем  $f_B$ . Тогда структурная амплитуда отражения  $hkl$  будет равна

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^m [\chi f_A + (1 - \chi) f_B] e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)} + \sum_{r=m+1}^n f_r e^{2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)}, \quad (\text{IV}, 22)$$

где  $n$  — общее число атомов в элементарной ячейке;  $m$  — число атомов  $A$  в элементарной ячейке;  $\chi$  — доля замещенных атомов.

Интенсивность дифракционного пика пропорциональна  $|F_{hkl}|^2$  и определяется уравнением (I,1).

Если рассеивающие способности атомов-заместителей близки ( $f_A \approx f_B$ ), то изменения амплитуды рассеяния, а следовательно, и интенсивности в результате замещения будут незначительными. Рассмотрим с этой точки зрения некоторые типичные замещения.

1. MgSi  $\rightleftharpoons$  AlAl.      4. LiFe  $\rightleftharpoons$  MgMg.
2. Si       $\rightleftharpoons$  LiAl.      5. NaAl  $\rightleftharpoons$  CaMg.      (IV,23)
3. NaSi  $\rightleftharpoons$  LiAl.      6. Mg  $\rightleftharpoons$  Fe.

В первом и втором случаях не следует ожидать существенных изменений интенсивности при изоморфном замещении, так как

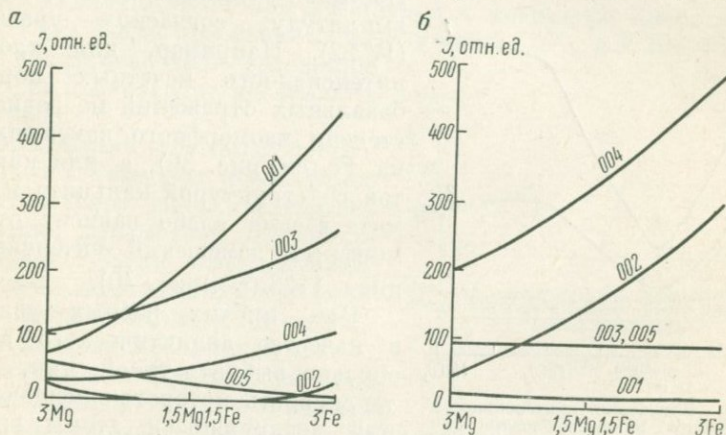


Рис. 39. Зависимость интенсивности отражения 001 от состава октаэдрического слоя [69].

а — триоктаэдрическая слюда; б — хлорит

$f_{Mg} \approx f_{Si} \approx f_{Al}$ , а  $f_{Li} \ll f_{Al}$ . Вторая из приведенных схем осуществляется, в частности, в твердых растворах состава  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \times mSiO_2$  на основе кититоподобной структуры  $\beta$ -сподумена. Стехиометрический состав  $\beta$ -сподумена соответствует  $m = 4$ . Нами была измерена интенсивность ряда дифракционных пиков для составов с параметром  $m$ , равным 4; 5; 6 и 7 (весовое содержание  $SiO_2$  в образцах изменялось от 64 до 82%). Отклонения величины интенсивности от среднего для четырех составов не превышали 3% и частично были связаны с несколько различным содержанием этой фазы в исследованных образцах.

При осуществлении последующих схем (IV,23) и значительной концентрации примесных атомов изменения интенсивности дифракционных линий могут быть значительными. Результаты расчета интенсивности по уравнениям (I,1) и (IV,22) для некоторых слоистых силикатов и карбонатов приведены на рисунках 39 и 40 [69; 210]. При полном замещении Mg на Fe интенсивность некоторых базальных отражений изменяется почти в 5 раз. Столь же резкие изменения

интенсивности наблюдаются для самого сильного пика карбонатов ( $10\bar{1}4$ ) при замещениях  $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Fe}$ . Отмечается более чем двукратное ослабление основных пиков ортоклаза и микроклина при выносе калия [124].

Таких примеров можно привести достаточно много, но при этом следует отметить следующие обстоятельства: 1) заметные изменения интенсивности могут наблюдаться при значительных концентрациях твердого раствора, превышающих, по крайней мере, 5—10%; 2) эффект изменения интенсивности неодинаков для разных дифракционных пиков и определяется величиной вклада, вносимого замещающимися атомами в структурную амплитуду согласно уравнению (IV,22). Например, для хлоритов интенсивность нечетных порядков базальных отражений не зависит от степени изоморфного замещения Mg на Fe (см. рис. 39), а для карбонатов со структурой кальцита и доломита весьма слабо зависит от изоморфных замещений интенсивность пика  $11\bar{2}3$  (см. рис. 40).

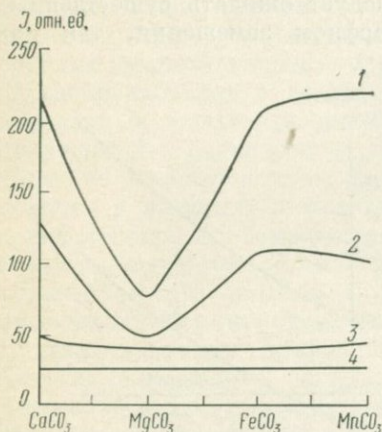


Рис. 40. Изменение интенсивности дифракционных пиков карбонатов при изоморфных замещениях [210].

1 и 2 — пик  $[10\bar{1}4]$ ; 3 и 4 — пик  $[11\bar{2}3]$ ;  
1 и 3 — излучение  $\text{CuK}\alpha$ ; 2 и 4 — излучение  $\text{FeK}\alpha$ .

При прочих равных условиях в качестве аналитического целесообразно выбрать такой пик, в интенсивность которого замещающиеся или внедрившиеся атомы вносили бы минимальный вклад. Для этого необходимо по уравнению (IV,22) рассчитать величины  $F$ , а затем и  $(F)^2$  в зависимости от доли замещенных атомов  $\chi$  для ряда дифракционных пиков. Конечно, такой расчет возможен для минералов с известной структурой. Большая часть кристаллов обладает центром симметрии, для них  $F$  — действительное число и расчет упрощается. Но даже для самых сложных случаев этот расчет легко производится при помощи ЭВМ.

Структурные позиции, занятые примесными атомами, являются центрами наибольших статических искажений структуры. Если  $u$  — смещение атома из положения равновесия, то степень искажения структуры можно характеризовать величиной среднеквадратичного смещения  $\sqrt{\bar{u}^2}$ . Величина этого смещения равна [25]

$$\bar{u}^2 = \gamma \chi (\Delta R)^2, \quad (\text{IV},24)$$

где  $\chi$  — концентрация примесных атомов;  $\Delta R$  — разность ионных радиусов атомов-заместителей;  $\gamma$  — числовой коэффициент.

По аналогии с влиянием динамических (тепловых) смещений изменение интенсивности в случае статических смещений выразится следующим образом:

$$J = J_0 e^{-2M}, \quad (IV,25)$$

где

$$M = 8\pi^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} \frac{\bar{u}^2}{3}.$$

Из (IV,25) следует, что наименее заметным будет влияние статических искажений на интенсивность линий под малыми углами  $\theta$ . Это обстоятельство нужно учитывать при выборе аналитических линий. Величина  $\sqrt{\bar{u}^2}$  при комнатной температуре имеет порядок  $0,1 \text{ \AA}$  [25]. Тогда при съемке на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\theta$   $10\text{--}15^\circ$  изменение интенсивности по уравнению (IV,25) не превосходит нескольких процентов.

Образование твердого раствора обычно приводит к смещению аналитического пика вследствие изменений параметров элементарной ячейки. Если относительные изменения параметров неодинаковы, то величина смещения определяется не только величиной угла  $\theta$ , но и индексами отражающей плоскости. Если же при этом аналитический пик представляет собой наложение нескольких отражений, то такой разновеликий сдвиг вызовет не только смещение пика, но и его размытие или даже разделение на два или несколько компонентов, хотя суммарная интегральная интенсивность может остаться неизменной. Возможное смещение или размытие аналитического пика необходимо учитывать особенно строго, если измерения интегральной интенсивности производятся при помощи неподвижного счетчика с широкой щелью.

Наконец, примесные атомы могут стабилизировать определенные полиморфные модификации исследуемой фазы. Если при этом не изменяется основной мотив структуры, то можно ожидать, что интенсивность дифракционных пиков, особенно под сравнительно малыми углами  $\theta$ , останется приблизительно постоянной. Приведем два примера подобных превращений.

1. *Полиморфные превращения трехкальциевого силиката  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .* При комнатной температуре это соединение является триклинным и при повышении температуры последовательно наблюдаются переходы его в моноклинную и тригональную формы. Добавка 1—2%  $\text{MgO}$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стабилизирует при комнатной температуре высокотемпературную моноклинную форму (рис. 41). При этом существенно изменяется интенсивность в максимуме дифракционного пика, но интегральная интенсивность практически не изменяется, что следует из таблицы [60].

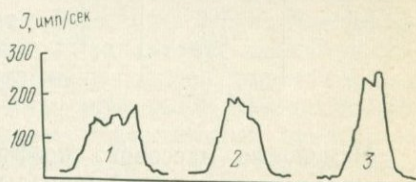


Рис. 41. Зависимость формы аналитического пика соединения  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  от добавки  $\text{MgO}$  [60].

1 — без добавки; 2 — 1%  $\text{MgO}$ ; 3 — 2%  $\text{MgO}$

2. Переход кордиерит ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) — индиалит. При комнатной температуре в ряде случаев может стабилизироваться высокотемпературная гексагональная модификация — индиалит — отличающаяся от ромбического кордиерита неупорядоченным расположением Al и Mg. При этом происходит изменение формы ряда рефлексов (рис. 42), но интегральная интенсивность изменяется незначительно.

Интенсивность дифракционных пиков  $620+620+040$   $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  при полиморфных превращениях

Добавка MgO, %	Интенсивность (относительные единицы)	
	в максимуме	интегральная
1	148	102
2	171	97

Интенсивность дифракционных пиков  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  при полиморфных превращениях

№ пробы	hkl			
	(202)		(211)	
	$J_{\text{макс}}$	$J_{\text{инт}}$	$J_{\text{макс}}$	$J_{\text{инт}}$
	1	100	100	100
2	94	100	93	101
3	87	102	90	99

Изменение массового коэффициента поглощения в результате изоморфных замещений может вызвать заметные ошибки, если для сравнения или расчета постоянных коэффициентов используются

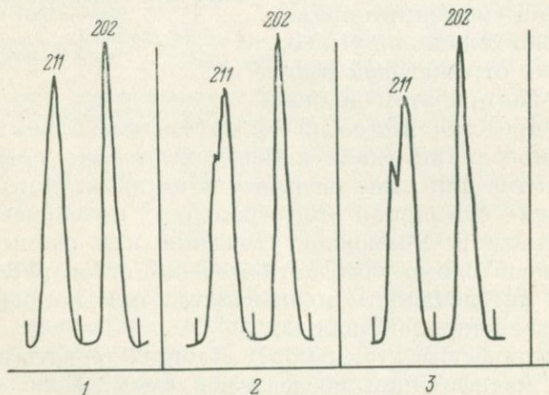


Рис. 42. Изменение формы дифракционных пиков 211 и 202 при переходе от индиалита к кордиериту.

1 — гексагональная фаза; 2 и 3 — ромбические фазы с различной степенью упорядоченности

чистые фазы стехиометрического состава. Например, для определения коэффициентов  $\beta_i$  или  $\beta_{ri}$  по уравнению (I,26) необходимо либо рассчитать, либо измерить массовые коэффициенты поглощений чистых фаз  $\mu_i^*$ . Если в расчете не учитываются изоморфные замещения, которые могут существенно изменить величину  $\mu^*$ , то неизбежны ошибки определения коэффициентов  $\beta_{ri}$  и далее концентраций фаз  $c_i$ . Очевидно, что этот эффект будет совершенно одинаковым

для разных дифракционных пиков, и для того, чтобы его учесть, необходимо хотя бы приблизительно знать химический состав определяемых фаз. Довольно часто это можно сделать, используя связь между концентрацией твердого раствора и параметрами элементарной ячейки.

Таким образом, значение химического состава и структуры определяемой фазы помогает во многих случаях оценить возможные изменения интенсивности, вызываемые беспорядком замещения, выбрать аналитические пики и рассчитать соответствующие поправки. Значительно труднее оценить влияние структурных дефектов — беспорядка смещения. Это влияние может быть весьма значительным. Достаточно вспомнить разницу рассеивающей способности идеального и мозаичного кристаллов. Большое число примеров можно найти среди минералов. В неупорядоченном каолините вследствие беспорядочных смещений слоев вдоль оси  $b$  на величину  $nb/3$  ослабляются или полностью исчезают отражения с  $k \neq 3$ . На дифрактограммах ряда глинистых минералов (галлуазит, монтмориллонит) вследствие беспорядочного наложения слоев вместо общих рефлексов  $hkl$  обнаруживаются полосы двумерной дифракции  $hk$ . В то же время интенсивность базальных отражений не зависит от структурных нарушений такого рода. Некоторые структурные нарушения приводят к размытию дифракционного пика, но этот эффект несуществен, если измеряется интегральная интенсивность. Учитывая трудности количественной оценки влияния структурных дефектов, рекомендуется выделить чистые фазы, структурно близкие к анализируемому, выбрать аналитический пик, интенсивность которого наименее подвержена влиянию дефектов структуры, и использовать безэталонные методы количественного анализа.

Трудно дать количественную оценку возможной погрешности анализа, которая вызывается кристаллохимическими различиями определяемых фаз и фаз, применяемых для сравнения. Однако при правильном выборе эталона сравнения, аналитического пика и методики измерения интенсивности эта погрешность может быть доведена до уровня, не превышающего 5—10% относительных.

### § 3. ПОГРЕШНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С ПОДГОТОВКОЙ ОБРАЗЦА

#### Ошибка пробоотбора

В главе III было показано, что облучаемый объем может быть очень малым, особенно при длинноволновом излучении. Если частицы, составляющие образец, достаточно крупные, то можно встретиться со значительной концентрационной неоднородностью анализируемых проб. Рассмотрим для оценки эффекта двухфазную систему, состоящую из частиц одинаковых размеров. Положим, что каждая частица является однофазной, а относительное число частиц первой фазы в исходном материале  $p$  и второй фазы  $q$  ( $p + q = 1$ ). Если в облучаемом объеме приготовленного препарата содержится  $n$

частиц, то вероятность встретить в рассматриваемом объеме  $m$  частиц первой фазы задается биномиальным распределением

$$\mathcal{P}(m) = C_n^m p^m (1-p)^{n-m}, \quad (\text{IV}, 26)$$

где

$$C_n^m = \frac{n(n-1) \dots (n-m+1)}{m!}.$$

Математическое ожидание величины  $m$

$$\bar{m} = \mathcal{P}n, \quad (\text{IV}, 27)$$

а дисперсия

$$\sigma^2 = npq. \quad (\text{IV}, 28)$$

Положим, что плотности первой и второй фаз соответственно  $\rho_1$  и  $\rho_2$ . Тогда весовая концентрация первой фазы в облучаемом объеме

$$c = \frac{m\rho_1}{m\rho_1 + (n-m)\rho_2}. \quad (\text{IV}, 29)$$

Отклонение концентрации от среднего значения

$$\Delta c = \frac{\partial c}{\partial m} \Delta m = \frac{\Delta m}{n\rho^2} \rho_1\rho_2, \quad (\text{IV}, 30)$$

где  $\rho = [m\rho_1 + (n-m)\rho_2] \cdot \frac{1}{n}$  — плотность образца.

Величину  $\Delta m$  можно оценить среднеквадратичным отклонением по уравнению (IV, 28). Тогда

$$\Delta c = \frac{\rho_1\rho_2}{\rho^2} \sqrt{\frac{p(1-p)}{n}} \quad (\text{IV}, 31)$$

и коэффициент вариации

$$v_c = \frac{\Delta c}{c_0} = \frac{\rho_1\rho_2}{\rho^2 c_0} \sqrt{\frac{p(1-p)}{n}} = \frac{\rho_2 [\rho_2 + p(\rho_1 - \rho_2)]}{\rho^2} \sqrt{\frac{1-p}{pn}}, \quad (\text{IV}, 32)$$

где  $c_0 = \frac{p\rho_1}{\rho_2 + p(\rho_1 - \rho_2)}$  — истинная концентрация первой фазы.

Если  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ , то коэффициент вариации  $v_c$  равен

$$v_c \approx \sqrt{\frac{1-p}{pn}} = \sqrt{\frac{1-c_0}{c_0 n}}. \quad (\text{IV}, 33)$$

Для малых концентраций можно считать, что  $\rho \approx \rho_2$  и  $c_0 \approx \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot p$ . Тогда

$$v_c \approx \sqrt{\frac{1}{pn}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2 c_0 n}}. \quad (\text{IV}, 34)$$

Коэффициент вариации будет наибольшим в случае распределения малых количеств тяжелой фазы в легком заполнителе. Оценим, в качестве примера ошибку пробоотбора при анализе содержания магнетита в серпентиновых породах. В этом случае  $\rho_1 \approx 5,2 \text{ г/см}^3$ ,

$\rho_2 \approx 2,6 \text{ г/см}^3$ . Эффективная масса пробы  $G_{\text{эф}} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ г}$  (см. табл. 7). Так как содержание магнетита мало ( $c_1 \approx 0,05$ ), то  $m \ll n$ . Положим далее, что частицы имеют линейные размеры  $\sim 50 \text{ мкм}$ . Масса одной частицы вмещающей среды  $g \approx 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ , а число частиц в эффективном объеме  $n \approx 10^5$ . Величина  $p = \rho_2/\rho_1 \cdot c = 0,025$ . Тогда, исходя из уравнения (IV,32), получим для коэффициента вариации  $v_c = 2\%$ . Эта погрешность в рассматриваемом случае оказалась несущественной. Для тяжелых сред число кристалликов в эффективном объеме может быть значительно меньше, чем в рассмотренном примере. Однако при умеренном измельчении рассмотренная концентрационная неоднородность может быть снижена до незначимой величины.

### Флуктуация числа отражающих кристалликов

Рассмотрим сначала однофазный образец. Концентрационной неоднородности в данном случае не будет и  $v_c = 0$  согласно уравнению (IV,28). Однако в создании рентгеновского отражения участвуют не все  $N$ -кристалликов, находящихся в облучаемом объеме, а лишь те из них, отражающая плоскость которых приблизительно параллельна поверхности образца. Если предположить, что все ориентации кристалликов в образце равновероятны, то в совокупности препаратов, приготовленных из одного и того же образца, число правильно ориентированных кристалликов подчиняется распределению Пуассона. Обозначим среднее число отражающих кристалликов  $N_0$ . Учитывая, что для распределения Пуассона дисперсия равна среднему значению случайной величины, коэффициент вариации числа отражающих кристалликов, а следовательно, коэффициент вариации интенсивности отражения будет равен

$$v = \frac{1}{\sqrt{N_0}}. \quad (\text{IV},35)$$

Величина  $N_0$  обычно составляет небольшую долю  $w$  общего числа кристалликов в облучаемом объеме  $N$

$$N_0 = wN. \quad (\text{IV},36)$$

Совершенно аналогично коэффициент вариации для интенсивности отражения  $i$ -той фазы равен

$$v = \frac{1}{\sqrt{m_i}}, \quad (\text{IV},37)$$

где  $m_i$  — среднее число отражающих кристалликов  $i$ -той фазы в облучаемом объеме.

Обычно величина  $w \ll 1$ , поэтому погрешность, определяемая уравнением (IV,36), значительно превосходит концентрационную неоднородность, определяемую, например, уравнением (IV,32).

Определим долю правильно ориентированных кристалликов  $w$ . Вследствие конечных вертикальных размеров фокального пятна  $H_f$

и щели счетчика  $H_c$  рентгеновские лучи отражаются не только от вертикальных плоскостей (нормали к отражающей плоскости параллельны экваториальной плоскости), но и от наклонных плоскостей (нормали составляют с экваториальной плоскостью углы  $\pm \Delta\beta/2$ ). Величину угла вычисляют по формуле [36]

$$\Delta\beta = \frac{H_f + H_c}{2R_r \sin \theta}.$$

Аналогично отражающие плоскости имеют некоторую свободу поворота вокруг вертикальной оси так, что нормали к ним лежат внутри небольшого угла  $\Delta\alpha$  в экваториальной плоскости

$$\Delta\alpha = \frac{b_f + b_c}{2R_r} + \kappa,$$

где  $\kappa$  — угол мозаичности.

Таким образом, нормали к отражающим плоскостям образуют на сфере нормалей полосу с угловой шириной  $\Delta\alpha$  и угловой высотой  $\Delta\beta$ . Если  $M_{hkl}$  — множитель повторяемости, то величину  $w$  можно определить следующим образом:

$$w = \frac{\Delta\alpha \Delta\beta}{4\pi} M_{hkl}. \quad (\text{IV}, 38)$$

Облучаемый объем образца определяется уравнением (III,3). Объем, занимаемый  $i$ -той фазой с концентрацией  $c_i$ , будет равен

$$c_i \frac{\rho}{\rho_i} V_{\text{эф}} = c_i \frac{\rho}{\rho_i} \frac{2U_0}{\mu} = c_i \frac{2U_0}{\rho_i \mu^*}.$$

Если средний объем кристалликов  $\bar{V}$ , то число кристалликов  $m_i$  в облучаемом объеме равно

$$m_i = \frac{1}{\bar{V}} \cdot c_i \frac{2U_0}{\rho_i \mu^*}. \quad (\text{IV}, 39)$$

Тогда, согласно уравнениям (IV,37) и (IV,38), для коэффициента вариации при измерении интенсивности получим, что

$$v = \frac{8R \sqrt{\bar{V}}}{\sqrt{\frac{2Uc_i}{\rho_i \mu^*} M_{hkl} \frac{(H_f + H_c)(b_f + b_c + 2R_r \kappa)}{\sin \theta}}}. \quad (\text{IV}, 40)$$

На рис. 43 приведены кривые зависимости  $v$  от линейных размеров кристалликов для пика под углом  $2\theta = 30^\circ$ . Дифрактометр ДРОН-1,  $U_0 = 1 \text{ см}^2$ ;  $b_f \approx b_c \approx 0,25 \text{ мм}$ ;  $\kappa = 5'$ , используется система двух щелей Соллера с расходимостью  $\delta = 2,5^\circ$ . В первом приближении полагаем, что это эквивалентно дифрактометру с  $H_f = H_c = R_r \delta = 8 \text{ мм}$ . Полагаем, что  $M_{hkl} = 8$  и  $c_i = 1$ . Для того чтобы погрешность измерения интенсивности не превышала 2%, размеры кристалликов не должны быть больше 1—5 мкм. При содержании фазы

меньшем 100% приведенные на рис. 43 величины  $v$  нужно умножить на  $c^{-1/2}$ . Указанные требования к измельчению препарата являются очень жесткими, но они могут быть снижены, если увеличить число кристалликов, участвующих в отражении. Для этого следует увеличить облучаемый объем образца или увеличить допустимые отклонения нормали к отражающей плоскости. В первом случае обычно увеличиваются инструментальные искажения дифракционного пика; во втором — эффект достигается путем вращения образца в собственной плоскости, вращения образца вокруг наклонной оси, колебаний образца около главной оси гониометра [36]. Наиболее просто вращать образец в собственной плоскости (приставки ГП-2 и ГП-4 к гониометрам ГУР-4 и ГУР-5). При этом погрешность измерения интенсивности по сравнению с неподвижным образцом уменьшается в  $z$  раз

$$z = \sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{\frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha}}{0,75 + 0,5 \ln \frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha}}} \quad (\text{IV}, 41)$$

Для приведенных выше условий  $z = 4$  и  $v$  меньше 2%, если размеры кристалликов не более 10 мкм для тяжелых ( $\text{UO}_2$ ) и 25 мкм для легких ( $\text{SiO}_2$ ) веществ.

Из формулы (IV,40) следует, что при прочих равных условиях в качестве аналитического предпочтительней выбрать пик под меньшим углом  $\theta$ , являющийся отражением от плоскости с большим множителем повторяемости. При правильном выборе аналитического пика, необходимой степени измельчения и условий измерения погрешность, определяемая статистикой ориентаций кристалликов, может быть снижена до 1—3%. Методика экспериментальной оценки этой погрешности подробно изложена в главе III.

### Преимущественная ориентация кристалликов определяемой фазы

Образование текстуры довольно частое явление при изготовлении плоских образцов для рентгеновского дифрактометра, если образец содержит кристаллики неизометричной формы. Этот эффект обычно наблюдается, если кристаллы определяемой фазы имеют совершенную спайность по одной плоскости (слюды, глинистые минералы, портландит и т. д.). При этих обстоятельствах интенсивность рентгеновского отражения от фазы, склонной к образованию

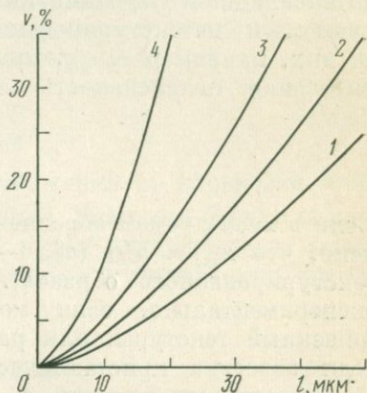


Рис. 43. Зависимость погрешности измерения интенсивности от размеров кристалликов в случае неподвижного образца.

1 —  $\alpha\text{-SiO}_2$  ( $\rho_i \mu^* \approx 100 \text{ см}^{-1}$ ); 2 —  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\rho_i \mu^* \approx 210 \text{ см}^{-1}$ ); 3 —  $\text{TiO}_2$  ( $\rho_i \mu^* \approx 530 \text{ см}^{-1}$ ); 4 —  $\text{UO}_2$  ( $\rho_i \mu^* \approx 3100 \text{ см}^{-1}$ )

текстуры, будет определяться не только ее содержанием, но и степенью преимущественной ориентации. С другой стороны, преимущественная ориентация не всегда будет воспроизводиться для образцов с различным содержанием определяемой фазы. В результате образование текстуры может в ряде случаев вообще исключить проведение количественного анализа. В главе III были рассмотрены специальные методы препарирования, предотвращающие или снижающие преимущественную ориентацию кристалликов. Достаточность этих приемов проверяется сопоставлением относительных интенсивностей дифракционных пиков анализируемой фазы в исследуемом и нетекстурированном образцах. Интенсивность одного из них, например  $J_{h_0k_0l_0}$ , принимается за 100 единиц. Тогда относительная интенсивность

$$a_{hkl} = \frac{J_{hkl}}{J_{h_0k_0l_0}} \cdot 100.$$

Если в исследуемом образце текстура не образуется, то совершенно ясно, что  $a_{hkl} = a_{hhl}^0$  ( $a_{hhl}^0$  — относительные интенсивности для нетекстурированного образца). Величины  $a_{hkl}^0$  могут быть получены экспериментально, если можно приготовить образец, заведомо лишенный текстуры, или рассчитаны с помощью уравнения (I,1), если известна кристаллическая структура анализируемой фазы. В совокупности величин  $a_{hkl}$  обязательно должны быть включены относительные интенсивности отражения от системы плоскостей, по которой проходит спайность, а также от плоскостей  $h_i k_i l_i$ , составляющих различные углы  $\varphi_i > 0$  с плоскостью спайности. Существенное расхождение значений  $a_{hkl}$  и  $a_{hkl}^0$  служит убедительным доказательством образования текстуры. Сопоставляя величины  $a_{hkl}$  и  $a_{hkl}^0$  обычно нетрудно определить плоскость  $h_0 k_0 l_0$ , преимущественно ориентирующуюся параллельно поверхности образца. Другими характерными проявлениями образующейся текстуры являются резкое снижение воспроизводимости измерений интенсивности пиков при перенабивке образцов и значительные расхождения между рассчитанными и истинными значениями концентрации при измерениях на смесях известного состава. Если текстура надежно обнаруживается, то необходимо изменить способ препарирования, а если этого недостаточно, то следует использовать некоторые дополнительные приемы.

Единственным особым направлением при изготовлении плоских образцов является нормаль к поверхности образца. Поэтому обычно образуется осевая текстура с осью текстуры, нормальной к поверхности образца. Полное представление о текстуре дает сечение полюсной фигуры плоскостью, содержащей ось текстуры. Степень текстуры можно характеризовать функцией распределения ориентировок

$$P(\varphi) = \frac{\chi(\varphi)}{\chi_0(\varphi)}, \quad (\text{IV}, 42)$$

где  $\chi(\varphi)$  и  $\chi_0(\varphi)$  — плотности полюсной фигуры для текстурированного образца и образца без текстуры;  $\varphi$  — угол между осью текстуры и исследуемым направлением.

Экспериментальное определение функции  $P(\varphi)$  — обычная задача при исследовании преимущественных ориентировок. Наиболее удобен для этого метод наклона [84]. Изменение угла  $\varphi$  происходит путем поворота (наклона) образца вокруг оси — пересечения плоскости образца с экваториальной плоскостью гониометра. Другой путь — измерение плотности «обратной» полюсной фигуры [32]. Положим, что параллельно поверхности образца преимущественно ориентируется плоскость  $(h_0k_0l_0)$  и что  $\varphi_i$  — угол между некоторой плоскостью  $(h_i k_i l_i)$  и  $(h_0 k_0 l_0)$ . Тогда можно записать

$$P(\varphi_i) = \frac{J_{h_i k_i l_i}}{J_{h_0 k_0 l_0}^0}, \quad (IV,43)$$

где  $J_{h_i k_i l_i}$  и  $J_{h_0 k_0 l_0}^0$  — интенсивности отражения от плоскости  $h_i k_i l_i$  в текстурированном и изотропном образцах. Значения  $P(\varphi)$  для произвольного угла  $\varphi$  можно определить путем интерполяции между ближайшими  $P(\varphi_i)$ . Функция  $P(\varphi)$  должна удовлетворять следующему условию нормировки:

$$\int_0^{\pi/2} P(\varphi) \sin \varphi d\varphi = 1 \quad (IV,44)$$

(полагаем, что плоскости  $(h_0 k_0 l_0)$  и плоскость  $(h_m k_m l_m)$  с  $\varphi_m = \pi/2$  не эквивалентны). Появление множителя  $\sin \varphi$  в подынтегральном выражении связано с тем, что в нетекстурированном образце число нормалей, составляющих угол  $\varphi$  с осью текстуры, пропорционально  $\sin \varphi$ . Если в исследуемом текстурированном образце содержание фазы  $c_i$ , то, исходя из изложенного выше и учитывая выражения (I,5) и (IV,44), для определения  $c_i$  можно записать следующее уравнение:

$$c_i = \frac{\mu_i^*}{\mu_i^{*0}} \int_0^{\pi/2} P(\varphi) \sin \varphi d\varphi. \quad (IV,45)$$

Масштаб величины  $P(\varphi)$  устанавливается таким, чтобы для чистой фазы выполнялась нормировка по уравнению (IV,44). Таким образом, задача сводится к вычислению интеграла в уравнении (IV,45). Для этого можно сначала определить функцию  $P(\varphi)$ , например методом наклона, а уже затем рассчитать интеграл в уравнении (IV,45) каким-либо приближенным методом.

Предложен и ряд способов автоматического интегрирования, которые осуществляются путем регистрации суммарной интенсивности при непрерывном изменении ориентации образца [44, 184]. Если наклон образца происходит с постоянной скоростью, то не будет учитываться множитель  $\sin \varphi$  в уравнении (IV,45) (в этом случае время нахождения различных кристалликов в отражающем

положении будет неодинаковым). Поправка производится путем либо непрерывного введения ослабляющего фильтра переменной толщины, либо непрерывного изменения скорости наклона [44, 125]. В последнем случае скорость  $V(\varphi) = V_0/\sin \varphi$ , где  $V_0$  — постоянная величина. Отсюда

$$\cos \varphi = V_0 t,$$

т. е.  $\cos \varphi$  изменяется линейно со временем. Существенным недостатком рассмотренного метода является неизбежная дефокусировка при наклоне образца. Для того чтобы избежать ее, высоту освещенной части образца снижают до 1—2 мм, что уменьшает светосилу. Однако и в этом случае пики сильно размываются, если  $\varphi > 50^\circ$ . Поэтому эта методика применима для измерения интенсивности сильных дифракционных пиков, не имеющих близких соседей.

Функцию  $P(\varphi)$  можно построить, используя равенство (IV,43). Для этого необходимо измерить интенсивности отражений от ряда плоскостей  $(h_i k_i l_i)$ , составляющих с плоскостью  $(h_0 k_0 l_0)$  различные углы  $\varphi_i$  в интервале от 0 до  $\pi/2$ . Затем интеграл в выражении (IV,45) можно вычислить каким-либо приближенным методом. Однако необходимость измерения интенсивности большого числа пиков (кстати, такая возможность далеко не всегда есть) существенно ограничивает применимость такой методики. Очень заманчиво аппроксимировать  $P(\varphi)$  известной функцией, а затем расчет интеграла в выражении (IV,45) произвести аналитически. Если в качестве аппроксимирующей взять функцию Гаусса  $P_0 e^{-\varphi^2/2\sigma^2}$  или функцию периодического распределения  $Q_0 e^{\omega \cos 2\varphi}$  [224], то для определения параметров этих функций  $P_0$  и  $\sigma$  или  $Q_0$  и  $\omega$  достаточно измерить интенсивность двух дифракционных пиков, одним из которых может быть  $h_0 k_0 l_0$ .

Значения интеграла  $\int_0^{\pi/2} P(\varphi) \sin \varphi d\varphi$  для двух этих аппроксимаций значительно расходятся — на 40% при  $P(0) = 5$  и  $\sim 20\%$  при  $P(0) = 2$ . Так как до настоящего времени нет достаточно убедительных доказательств справедливости какой-либо определенной аппроксимации, подобный расчетный метод остается лишь перспективным.

Для не очень сильной текстуры ( $P(0) < 3-4$ ) справедливы некоторые упрощенные приемы. Функция  $P(\varphi)$  — непрерывная и изменяется от некоторого значения  $P(0) > 1$  до  $P(\pi/2) < 1$ . Из условия нормировки следует, что для каждого образца найдется такой угол  $\varphi_1$ , что  $P(\varphi_1) = 1$ . Если величина угла  $\varphi_1$  не будет сильно изменяться при изменении степени текстуры, то отражение от плоскости  $(h_1 k_1 l_1)$ , составляющей с плоскостью  $(h_0 k_0 l_0)$  угол, близкий к  $\varphi_1$ , удобно выбрать в качестве аналитического. Соответствующий расчет был проведен для аппроксимации  $P(\varphi)$  различными функциями: дисперсионной  $\frac{P_0}{1 + \beta^2 \varphi^2}$ ; Гаусса  $P_0 e^{-\varphi^2/2\sigma^2}$  и перио-

дической  $Q_0 e^{\omega \cos 2\varphi}$ . Оказалось, что оптимальная величина угла  $\varphi_1$  лежит в пределах от  $45$  до  $55^\circ$ . Этот вывод подтверждается при изменениях интенсивности дифракционных пиков порландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (табл. 24). Плоскость (001) ориентируется параллельно поверхности образца, а оптимальной является плоскость (101), составляющая с плоскостью (001) угол  $\varphi_1$  равный  $57^\circ$ . Различная степень текстуры достигалась путем изменения давления прессования при препарировании (образцы I—III).

Таким образом, в качестве аналитического для текстурированных образцов предпочтительно использовать отражение от плоскости  $h_1k_1l_1$ , составляющей угол  $45$ — $55^\circ$  с плоскостью, которая преимущественно ориентируется параллельно поверхности образца. Однако равенство  $J_{h_1k_1l_1} = J_{h_0k_0l_0}^0$  можно рассматривать лишь как нулевое приближение, справедливое при не очень сильной текстуре. В общем случае можно записать

$$J_{h_1k_1l_1}^0 = J_{h_1k_1l_1} + \delta, \quad (\text{IV}, 46)$$

где поправка  $\delta$  зависит от степени текстуры, а  $J_{h_1k_1l_1}^0$  — интенсивность отражения от плоскости  $h_1k_1l_1$  в нетекстурированном образце.

В нетекстурированном образце отношение интенсивностей  $J_{h_0k_0l_0}^0/J_{h_1k_1l_1}^0$  является постоянной величиной. Можно далее предположить, что в первом приближении величина поправки  $\delta$  пропорциональна интенсивности отражения от плоскости  $h_0k_0l_0$ , преимущественно ориентирующейся параллельно поверхности образца. Тогда уравнение (IV,46) можно записать в следующем виде:

$$J_{h_0k_0l_0}^0 = A J_{h_1k_1l_1} + B J_{h_0k_0l_0}, \quad (\text{IV}, 47)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные величины.

Постоянные  $A$  и  $B$  предлагается определять [104; 140] путем съемки ряда образцов с различной степенью текстуры, которые можно получить, применяя различную технику препарирования. Величины  $A$  и  $B$  рассчитываются методом наименьших квадратов как параметры линейного уравнения регрессии  $J_{h_0k_0l_0}^0/J_{h_1k_1l_1}^0 = f(J_{h_1k_1l_1}/J_{h_0k_0l_0})$ . В исследуемых образцах определяются интенсивности отражения от двух плоскостей  $h_0k_0l_0$  и  $h_1k_1l_1$ , а затем, зная постоянные  $A$  и  $B$ , можно по уравнению (IV,47) рассчитать интенсивность  $J_{h_0k_0l_0}^0$  в нетекстурированном образце. По величинам  $J_{h_0k_0l_0}^0$  затем вычисляются неизвестные концентрации. Этот метод дал удовлетворительные результаты на смесях, содержащих  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Таблица 24

Интенсивность дифракционных пиков  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при различной степени текстуры, имп/сек

$hkl$	Образец		
	I	II	III
(001)	450	570	840
(101)	780	790	740
(100)	220	220	175

С помощью известных экспериментальных или расчетных приемов чаще всего удается разработать удовлетворительную методику анализа фаз, склонных к образованию текстуры. Характерны, например, результаты, полученные при разработке методики анализа содержания хризотил-асбеста в асбестоцементе. Интервал возможных концентраций хризотил-асбеста 10—20%. В результате достаточно тонкого измельчения пробы и «задней» набивки кюветы коэффициент вариации для интенсивности пика 002 при перенабивках образца был снижен до 5—8%. По ряду искусственных смесей

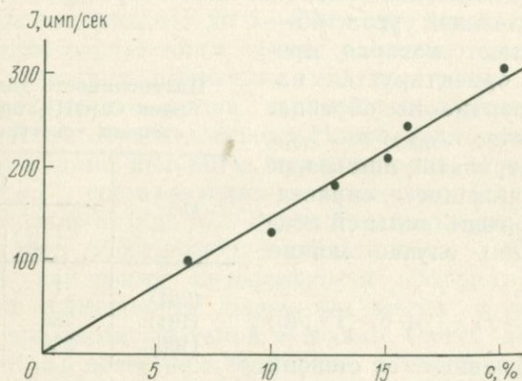


Рис. 44. Градуировочный график для определения содержания асбеста в асбестоцементных материалах

был построен градуировочный график в координатах  $J_i - c_i$  (внешним стандартом служил порошок кварца). Экспериментальные точки соответствуют линейной зависимости (рис. 44), а это достаточно убедительное доказательство правильности методики.

#### § 4. АППАРАТУРНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ

##### Статистика счета

Эту погрешность легко рассчитать по формулам, приведенным в главе III. Из выражений (III,19) и (III,20) следует, что коэффициент вариации измерения интенсивности снижается при увеличении интенсивности дифракционного пика даже в том случае, когда относительный уровень фона остается постоянным (см. рис. 32). Если же при максимально возможной светосиле дифрактометра ошибка статистики счета все же слишком велика, то можно ее уменьшить, увеличивая время измерения (или постоянную времени интенсиметра). Таким образом, величину  $v_J$  можно выбрать такой, чтобы она не вносила существенного вклада в общую погрешность анализа.

## Нестабильность дифрактометра

Кратковременная нестабильность является источником случайных погрешностей в измерении интенсивности. Положим, что кратковременная интенсивность и, следовательно, относительная погрешность измерения скорости счета  $J$  равна  $\Delta$  (см. главу II). Абсолютная погрешность  $s = J\Delta$ . Обычно измеряется интенсивность дифракционного пика  $J_{\text{п}} = J - J_{\text{ф}}$ , где  $J$  — суммарная интенсивность, а  $J_{\text{ф}}$  — интенсивность фона. Очевидно, что относительная погрешность измерения величины  $J_{\text{п}}$  будет равна

$$v_{\text{нест}} = \frac{V(\Delta)^2 + (J_{\text{ф}}\Delta)^2}{J_{\text{п}}} = \Delta \sqrt{1 + 2K_{\text{ф}} + 2K_{\text{ф}}^2}. \quad (\text{IV}, 48)$$

Величину  $v_{\text{нест}}$  можно снизить за счет хорошей стабилизации дифрактометра и уменьшения относительного уровня фона. Величина  $\Delta$  обычно не превышает 1% и при  $K_{\text{ф}} < 1$  погрешность  $v_{\text{нест}}$  не слишком важна. Однако для очень слабых пиков ( $K_{\text{ф}} \gg 1$ ) величина  $v_{\text{нест}}$  определяет чувствительность метода [85].

Длительная нестабильность (дрейф) является источником небольших систематических ошибок, если не вносятся соответствующие поправки. В неблагоприятных условиях дрейф может достигать нескольких процентов за рабочий день и соответственно такой же будет относительная погрешность измерения скорости счета на пике. Дрейф, превышающий несколько процентов, можно заметить и внести соответствующую поправку, если несколько раз в день измерять интенсивность отражения от контрольного образца (см. главу II). Влияние дрейфа практически исключается в тех методах анализа, когда для аналитического расчета концентраций или построения градуировочного графика используется отношение интенсивностей двух дифракционных пиков, измерения которых были разделены малым промежутком времени.

## Мертвое время счетчика

После регистрации рентгеновского кванта счетчик некоторое время оказывается нечувствительным к последующим квантам. При достаточно большом времени нечувствительности (мертвом времени) истинная скорость счета существенно отличается от измеренной. В первом приближении справедливо следующее уравнение:

$$J_0 = \frac{J}{1 - J\tau}, \quad (\text{IV}, 49)$$

где  $J_0$  — истинная скорость счета;  $J$  — измеренная скорость счета;  $\tau$  — мертвое время счетчика.

Относительные потери скорости счета

$$\frac{J_0 - J}{J_0} = J\tau. \quad (\text{IV}, 50)$$

Выражение (IV,50) справедливо с точностью до  $1/2 (J\tau)^2$ . Просчеты особенно велики в счетчике Гейгера. Так, при  $\tau = 2 \cdot 10^{-4}$  сек и  $J = 500$  имп/сек относительные потери по уравнению (IV,49) составляют 10% с точностью до 0,5%.

Если измеряется интегральная интенсивность, то просчеты в разных точках профиля пика будут различными. Тогда истинное суммарное число импульсов, накопленных в пересчетной схеме, равно

$$N_{\Sigma} = \frac{(N_{\Sigma})_{\text{изм}}}{1 - R (N_{\Sigma})_{\text{изм}} \tau / t}, \quad (\text{IV},51)$$

где  $(N_{\Sigma})_{\text{изм}}$  — измеренное число импульсов;  $t$  — время измерения;  $R$  — фактор формы, равный

$$R = \frac{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} [J(2\theta)]^2 d2\theta}{\left[ \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} J(2\theta) d2\theta \right]^2} \cdot \frac{(2\theta_2 - 2\theta_1)}{\eta}.$$

Для пика треугольной формы из (IV,51) следует

$$N_{\Sigma} = \frac{(N_{\Sigma})_{\text{изм}}}{1 - 0,67 J_{\text{макс}} \tau}, \quad (\text{IV},52)$$

где  $J_{\text{макс}}$  — скорость счета в максимуме.

Чем выше уровень фона, тем ближе к прямоугольной функция  $J(2\theta)$  описывающая изменение суммарной (пика и фона) скорости счета. Соответственно для слабых пиков на сильном фоне коэффициент при  $J_{\text{макс}} \tau$  в формуле (IV,52) приближается к единице. Для того чтобы избежать ошибок измерения связанных с просчетами счетчика Гейгера, необходимо либо ограничить максимальный уровень скорости счета, либо вводить поправку на просчет. Например, при проведении количественных анализов изверженных пород [227] условия съемки подбирались таким образом, чтобы максимальная интенсивность аналитического пика (в данном случае пик 100 кварца) не превышала 280 имп/сек (использовался счетчик Гейгера). Этот путь пригоден в тех случаях, когда можно ограничиться точностью измерения интенсивности порядка 5—10%. В противном случае в значения интенсивностей необходимо вводить поправки.

Рассмотрим простой экспериментальный метод определения мертвого времени счетчика (метод сложения двух источников). Источниками служат два отверстия в пластинке, перекрывающей первичный пучок. Измеряются скорости счета при первом открытом отверстии  $J_1$ , втором открытом отверстии  $J_2$  и обоих открытых отверстиях  $J_3$ . Тогда

$$\tau = \frac{J_1 + J_2 - J_3}{2J_1 J_2}. \quad (\text{IV},53)$$

Скорость счета  $J_3$  должна быть в области заметных просчетов ( $J_3 \geq 500$  имп/сек для счетчика Гейгера).

Если не делать никаких предположений о механизме возникновения мертвого времени, то величину поправки на просчет можно определить экспериментально методом одной фольги [87].

Для сцинтилляционного счетчика СРС-1-0 потери счета не превышают 1,5% при скорости счета 10 000 имп/сек. Так как интенсивность дифракционных пиков поликристаллов, зарегистрированных на дифрактометрах ДРОН-1 или ДРОН-0,5, редко превышает 10 000 имп/сек, то потерями счета в сцинтилляционных детекторах обычно пренебрегают. При использовании мощностей рентгеновских трубок с вращающимся анодом, мертвое время счетчика или поправки на просчет определять совершенно необходимо, как и в любом случае при работе со счетчиком Гейгера [42].

### Нелинейность интенсиметра

Шкала интенсиметра нелинейна и отклонения от линейности для всей шкалы могут достигать нескольких процентов. Проверку линейности можно осуществить следующим образом. Одновременно измеряется интенсивность дифракционного пика при помощи интенсиметра  $J_n$  и пересчетной схемы  $J_c$ , а затем можно построить градуировочную кривую  $J_n = f(J_c)$ . Однако обычно достаточно так отрегулировать интенсиметр, чтобы соблюдалось равенство  $J_n = J_c$  для интенсивности, соответствующей половине шкалы. При этом погрешность нелинейности на концах шкалы редко превышает 1%.

### § 5. ОЦЕНКА ПОРОГА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИЗА

Под этим термином мы будем понимать то минимальное содержание фазы  $c_m$ , которое можно определить с некоторой, достаточно высокой, степенью достоверности. Положим, что при отсутствии в образце анализируемой фазы (такая проба называется «холостой») средняя интенсивность в области аналитического пика  $J_n = J - J_\phi = 0$ , а дисперсия равна  $\sigma_0^2$ . Концентрация определяемой фазы

$$c = f(J - J_\phi), \quad (\text{IV}, 54)$$

где  $J$  — суммарная интенсивность аналитического пика и фона и  $J_\phi$  — интенсивность фона. Сам факт измерения интенсивности  $J_n > 0$  не может служить достаточным основанием для утверждения о присутствии в образце анализируемой фазы, если разность  $J - J_\phi$  сравнима с величиной  $\sigma_0$ . В этом случае можно допустить ошибки двойного рода: а) принять ложный сигнал за истинный и б) принять истинный сигнал за ложный. Если  $P(J_n)$  — распределение плотности вероятности для величин  $J_n$  в холостой пробе, а измеренная величина интенсивности  $J_n = J_{n1}$ , то вероятность ошибки первого

рода  $\alpha = \int_{J_{n1}}^{\infty} P(J_n) dJ$ . Если положить

$$J_{n1} = 3\sigma_0, \quad (\text{IV}, 55)$$

то в случае нормального распределения  $J_{\Pi}$  вероятность ошибки первого рода при  $J_{\Pi} > J_{\Pi 1}$  будет меньше 0,3%. Однако концентрацию  $c_1$ , соответствующую согласно (IV,54) уровню сигнала  $J_{\Pi 1}$ , нельзя считать порогом чувствительности, так как достоверность ее обнаружения недостаточна. Если  $\sigma_{c1} \approx \sigma_0$ , то примерно в половине случаев измеренная интенсивность  $J_{\Pi}$  будет меньше  $J_{\Pi 1}$  и соответственно в половине случаев гипотеза о наличии в образце анализируемой фазы будет отвергнута. Если для ошибки второго рода принять вероятность 0,3% (т. е. надежность обнаружения фазы 99,7%), то критическое значение сигнала будет равно

$$J_{\Pi m} = J_{\Pi 1} + 3\sigma_{c1} = 6\sigma_0, \quad (\text{IV},56)$$

а порог чувствительности устанавливается в соответствии с уравнением (IV,54)  $c_m = f(J_{\Pi m})$ . Среди множества значений концентраций  $0 < c < 1$  кроме порога чувствительности  $c_m$  можно отметить величину концентрации  $c_k$ , начиная с которой можно вести количественные определения. Коэффициент вариации при определении  $c_k$  не превышает, например, 10—15%. Тогда всю область концентраций можно разбить на три участка:  $0 < c \leq c_m$  — область ненадежного обнаружения;  $c_m < c \leq c_k$  — область гарантированного обнаружения и полуколичественного анализа;  $c_k < c \leq 1$  — область количественного анализа.

Полученные здесь соотношения можно доказать более строго [52; 225]. Несомненный интерес представляет оценка порога чувствительности. При малых содержаниях фазы  $J \approx J_{\Phi}$ ;  $K_{\Phi} \gg 1$  и из (III,16) и (IV,48) следует, что средние квадратичные ошибки, вызванные статистикой счета и нестабильностью аппаратуры, равны

$$\text{соответственно } \sqrt{2 \frac{J_{\Phi}}{t}} \text{ и } \sqrt{2} \cdot \Delta \cdot J_{\Phi}. \text{ Тогда}$$

$$\sigma_0 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{J_{\Phi}}{t} + \Delta^2 J_{\Phi}^2}. \quad (\text{IV},57)$$

Увеличение времени измерения приводит к снижению величины  $\sigma_0$ , но в практической работе время измерения имеет смысл увеличивать до тех пор, пока ошибки нестабильности и статистики счета не сравняются (при условии, что величина нестабильности не зависит от времени). Тогда оптимальное время измерения слабых пиков из уравнения (IV,57)

$$t = \frac{1}{\Delta^2 J_{\Phi}}. \quad (\text{IV},58)$$

Предположим, что время измерения настолько велико, что  $\frac{J_{\Phi}}{t} \ll \Delta^2 J_{\Phi}^2$ . Тогда величина  $\sigma_0$ , а следовательно, и порог чувствительности будут определяться исключительно нестабильностью дифрактометра. Согласно уравнению (IV,56) интенсивность, соответствующая порогу чувствительности  $J_{\Pi m} = 6\sqrt{2}J_{\Phi}\Delta$ . Положим, что вблизи  $J_{\Pi m}$  зависимость концентрации от интенсивности выражается линейным

уравнением  $c = \frac{1}{a} J_{пм}$  ( $1/a$  — угловой коэффициент). Тогда порог чувствительности

$$c_m = \frac{6\sqrt{2}}{a} \Delta J_{\phi}. \quad (IV,59)$$

Порог чувствительности будет тем ниже, чем выше при заданной концентрации и прочих равных условиях интенсивность аналитического пика. Если регистрация дифракционной картины ведется в оптимальных условиях, то интенсивность аналитического пика, а следовательно, и чувствительность анализа будут определяться структурой определяемой фазы и характеристикой вмещающей среды. Порог чувствительности будет ниже для высокосимметричных фаз с большой отражательной способностью атомных плоскостей и большим множителем повторяемости (величины  $|F_{hkl}|^2$  и  $M_{hkl}$  в уравнении I,1), а также при анализе тяжелой фазы в легкой вмещающей среде. Последнее условие хорошо видно из кривых рис. 4. Таким образом, порог чувствительности таких минералов, как кубические периклаз или каменная соль, должен быть несомненно ниже, чем, например, для низкосимметричных полевых шпатов.

Оценки по уравнению (IV,59) приводят к заключению о вполне удовлетворительной чувствительности анализа. Например, в довольно неблагоприятном случае определения периклаза в портландцементе  $a = 75$  имп/сек на 1% MgO;  $J_{\phi} = 420$  имп/сек; при уровне нестабильности  $\Delta = 0,007$  порог чувствительности  $c_m = 0,3\%$ . Практически достигаемая чувствительность довольно хорошо согласуется с расчетными оценками. Например, чувствительность определения платины на глиноземном носителе оказалась порядка 0,01% [191]. В случае анализа содержания рутила чувствительность составляет примерно 0,1% (рис. 45). Довольно высокая чувствительность (порядка 0,1—0,5%) отмечается в работе Д. Бардоши [2].

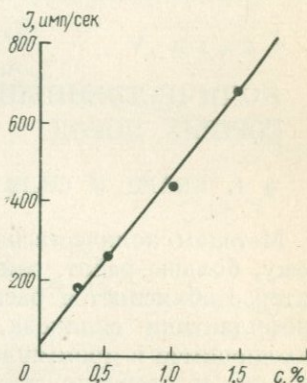


Рис. 45. Градуировочный график для определения малых содержаний рутила в стеклокристаллических материалах

## Глава V

### КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

#### § 1. КВАРЦ И СИЛИКАТЫ

Методам количественного анализа кварца посвящено, по-видимому, больше работ, чем анализу любого другого минерала. Такой интерес объясняется распространенностью минерала и разработкой профилактики силикоза, вызываемого тонкодисперсным кварцем, находящимся в промышленных пылях. В то же время методы химического и особенно петрографического анализов таких объектов трудны. Статья Г. Кларка и Д. Рейнольдса [117] явилась первой работой, посвященной рентгеновскому количественному определению кварца в промышленных пылях. Использовалась фотографическая регистрация, экспозиции составляли 1—6 ч, порог чувствительности — около 4%. Особенно большие перспективы открылись для количественного рентгеновского анализа кварца, когда стала возможной ионизационная регистрация рентгеновских лучей. Первой, по-видимому, была работа Х. Карла [115], который для определения кварца в различных вмещающих средах на дифрактометре со счетчиком Гейгера экспериментально построил серию кривых  $J = f(c)$  при  $\mu^* = \text{const}$ .

Следующий важный шаг в развитии рентгеновской методики анализа кварца был сделан в 1948—1953 гг. Л. Александером и Х. Клугом [97; 164; 165], которые показали, что поглощающая способность фаз и их число в смеси определяет вид аналитической кривой  $J_i = f(c_i)$ . Они рассмотрели, как методические факторы влияют на результаты анализа.

Кварц относится к наиболее хорошо окристаллизованным минералам с практически постоянным химическим составом, поэтому выбор чистой фазы для определения неизвестных коэффициентов и составления эталонных смесей прост. Но вследствие совершенной структуры довольно заметно для частиц  $> 30$  мкм проявляется эффект экстинкции, приводящий к снижению интенсивности. С другой стороны, в результате чрезмерного измельчения на поверхности частиц образуется значительный слой аморфного материала и интен-

сивность дифракционных пиков снова снижается. Е. Нисканен [190] показал, что интенсивность отражения непрерывно уменьшается при увеличении времени измельчения в шаровой мельнице после достижения максимума в результате обработки в течение 1 мин (рис. 46). Если объектом анализа служит витающая рудничная или заводская пыль, то обычно не требуется дополнительного измельчения образца.

Для разработки методики анализа кварца в горных породах прежде всего необходимо решить вопросы измельчения. Для измельчения предпочтительно механическое оборудование, позволяющее воспроизводить процесс; методика подбора оптимального времени измельчения изложена в главе II и иллюстрируется рис. 26. В работе Е. Нисканена время измельчения выбрано равным 4 мин, размеры кристалликов кварца при этом 5—10 мкм. Измельчение, а также вращение образца в собственной плоскости повышают воспроизводимость измерений интенсивности (табл. 22).

Содержание кварца определяется в осадочных породах. Мас-совый коэффициент поглощения измерялся методом прохождения. Неизвестная концентрация рассчитывалась по уравнению (1,35), а неизвестный коэффициент  $\beta_z$  определялся путем съемки либо чистого кварца, либо искусственной смеси, содержащей 55,5% кварца, 40% каолинита и 4,5% кальцита.

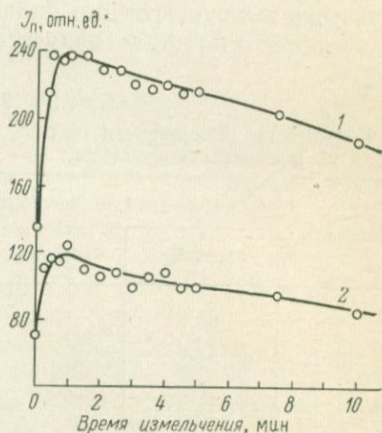


Рис. 46. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов 4,26Å (1) и 1,81Å (2) кварца от времени измельчения [190].

Таблица 22

Воспроизводимость измерений интенсивности пика кварца ( $d = 1,81\text{Å}$ )

Образец	Коэффициент вариации, %			
	Порода		Кварц	
	-325 меш	доизмель- ченная	-325 меш	доизмель- ченный
Неподвижный . . . . .	9,1	4,3	28,1	6,3
Вращающийся . . . . .	7,2	3,6	17,2	2,0

Из сопоставления данных рентгеновского и химического анализов установлено, что расхождение результатов наименьшее, если стандартом служила указанная кварц — каолинит — кальцитовая

искусственная смесь. Например, анализировался природный образец, содержащий по данным химического анализа 62% кварца. Если в качестве стандарта брали искусственную смесь, рентгеновское определение дает 60%, если чистый кварц — 70%. Такое большое расхождение результатов автор объясняет различием размеров частиц кварца в чистой фазе и во вмещающей каолиновой среде и различием коэффициентов поглощения определяемой фазы и среднего коэффициента поглощения для всего образца. В результате, для некоторых анализируемых образцов величина  $|\mu_{\text{SiO}_2} - \bar{\mu}| d$  оказывается существенно большей 0,01. Отсюда ясны преимущества в качестве стандарта искусственной смеси, состав которой близок к составу анализируемых образцов.

Таблица 23

Результаты определения кварца в искусственных смесях

№ смеси	Содержание кварца, %	
	истинное	найденное
1	66,7	65,4
2	50,0	50,4
3	33,3	31,2
4	16,7	15,9

Для оценки правильности определений были проанализированы четыре искусственные смеси (табл. 23).

Е. Нисканен не сообщает число измерений, поэтому нет возможности оценить значимость расхождений между найденным средним значением и истинным, хотя по абсолютной величине расхождения невелики.

Определение кварца в промышленных пылях чаще всего осуществляется методом внутреннего стандарта, хотя в некоторых работах массовый коэффициент поглощения определяется экспериментально. В зависимости от возможных наложений выбирают аналитические отражения  $10\bar{1}1$  ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ );  $10\bar{1}0$  ( $d = 4,25 \text{ \AA}$ ) и  $11\bar{2}2$  ( $d = 1,82 \text{ \AA}$ ). Удовлетворительные результаты получаются при измерении интенсивности в максимуме. В настоящее время опубликован ряд работ [83; 116; 161; 214; 217; 226], которые дают представление об исследованиях, выполненных в этой области.

В качестве внутреннего стандарта предлагают флюорит (отражение  $111$ ,  $d = 3,16 \text{ \AA}$ ) [116]. Аналитический пик кварца  $10\bar{1}1$ . Общая навеска при приготовлении искусственных смесей была 2,5 г. Каждый образец содержал 0,5 г флюорита. Средний размер частиц — около 5 мкм. По серии стандартных смесей была построена калибровочная кривая (рис. 47). На искусственных смесях установлено, что для области концентраций 10—90% расхождения между действительными и найденными концентрациями кварца менее 2%.

Результаты рентгеновского и химического анализа кварца в горных породах довольно хорошо согласуются. Один пример был приведен в § 1 главы IV (табл. 20). Методом внутреннего стандарта анализировался кварц в талькитах. Расхождения результатов рентгеновского и химического методов лежат в пределах 1—3% и статистически незначимы. Петрографический метод дает систематически

заниженные результаты из-за трудности обнаружения под микроскопом тонкодисперсного кварца.

Разработаны методики определения кварца в различных вмещающих средах: в осадочных породах [8; 135], в керамических материалах [157], материалах на основе портландцементного вяжущего [37]. Авторы предлагают анализировать кварц методом внутреннего стандарта.

Для определения кварца в глинах [152] использовался метод добавок. И. Леви [173] анализировал кварц в глинистых и песчаных породах. Содержащийся в пробах кальцит определялся химическим методом,  $\frac{J_{SiO_2}}{J_{CaF_2}}$  а затем служил в качестве внутреннего стандарта для определения кварца.

В ряде работ рассматривается методика фазового анализа смеси полиморфных модификаций кремнезема, кварца, кристобалита и тридимита [147; 162; 183]. Так как массовые коэффициенты всех фаз равны, то интенсивность дифракционного пика связана с содержанием фазы простой зависимостью (I,36). Некоторые трудности возникают из-за наложений, если в качестве аналитических взяты самые сильные пики кристобалита 101 ( $d = 4,04 \text{ \AA}$ ) и тридимита 200 ( $d = 4,31 \text{ \AA}$ ). Аналитический пик кварца  $10\bar{1}1$  свободен от наложений, что позволяет справиться с задачей без особых осложнений [147].

Силикаты образуют большое число разнообразных соединений, часто весьма сложного и к тому же переменного состава. Частота, с которой эти минералы встречаются в горных породах, будет очевидна, если учесть распространенность кремния в земной коре. Трудности анализа связаны главным образом с изоморфизмом и структурными несовершенствами и в меньшей степени с внешними факторами — образованием текстуры, дисперсностью и т. п. Удовлетворительная воспроизводимость измерений интенсивности была получена при различных способах препарирования: осаждением порошка из водной суспензии [19], «задней» набивке порошковой кюветы [227]. Несмотря на довольно неблагоприятные условия регистрации в последней работе (максимальная интенсивность 400 имп/сек; большая скорость движения счетчика — 2 град/мин), воспроизводимость измерений интенсивности кварца и полевых шпатов составляла 2—4% и лишь немногим превышала коэффициент вариации, определяемый статистикой счета и только для мусковита воспроизводимость ухудшалась и достигала 9%.

На дифрактограммах полевых шпатов может наблюдаться усиление отражений от плоскости спайности вследствие преимущественной ориентации кристалликов. В этом случае рекомендуется для

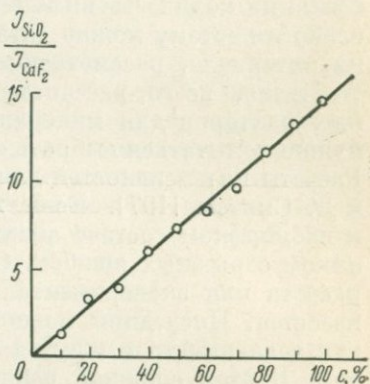


Рис. 47. Градуировочный график для определения кварца в промышленных пылях

больших концентраций вместо самого сильного отражения 002 ( $d = 3,19 \text{ \AA}$  для альбита и  $3,24 \text{ \AA}$  для микроклина) использовать в качестве аналитического отражения 201 ( $d = 4,04 \text{ \AA}$  для альбита и  $4,21 \text{ \AA}$  для микроклина), оставив отражения 002 для проб с концентрацией полевых шпатов меньше 5% [227].

Изоморфные замещения в силикатах разнообразны и часто приводят к изменению интенсивности отражений вследствие различно рассеивающей способности атомов-заместителей. Примеров очень много: форстерит-фаялит, альбит-анортит и т. д. Влияние изоморфизма на количественные определения силикатов исследовано очень слабо и поэтому можно дать лишь общие рекомендации, основанные на материале, рассмотренном в главе IV.

Прежде всего, рассчитав величины интенсивностей или структурных факторов для минералов с различной степенью изоморфизма, нужно попытаться выбрать отражения, инвариантные к изоморфизму. Расчеты интенсивностей для полевых шпатов выполнены И. Боргом и Д. Смитом [407]. Если же такого отражения нет, то разница в изоморфном составе анализируемых и чистых фаз служит источником серьезных ошибок. Соответствующие поправки вносят путем расчета или экспериментальным образом, если изоморфный состав известен. Последний можно определить экспериментально, используя зависимость между параметрами элементарной ячейки и составом. В этой сложной цепочке проверены лишь отдельные звенья, а в целом она не опробирована, хотя вся процедура кажется вполне реальной. Другой путь — безэталонные методы.

Переходя к выбору метода анализа, нужно учесть, что обычно требуется провести полный анализ горной породы. Наиболее рациональным является метод полного анализа  $n$ -фазной системы. Погрешность метода, даже в случае пропуска фаз с концентрацией в несколько процентов, по-видимому, остается в данном случае удовлетворительной. Чаще прибегают к графическим способам, а градуировочные графики строятся на основе бинарных смесей.

В работе Г. Оталора, Х. Хейса и Е. Ярошевича [195] приведено несколько десятков графиков для пар силикатов, включая кварц, альбит, анортит, диопсид, кристобалит, оливин, энстатит, нефелин, санидин и т. д. Графики строятся в координатах  $\frac{J}{J_1 + J_2} = f(c_1)$ , где индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам бинарной смеси [108; 195]. В § 4 этой главы будет показана целесообразность построения линейных графиков в соответствии с уравнением (I,30). По оценкам Д. Тэтлока [227] довольно часто изменение массового коэффициента поглощения связано с колебаниями содержания железа в породе. Для матрицы, без учета железа, величина  $\mu^*$  отклоняется от среднего значения не более чем на 5—10%. Поэтому при малом содержании железа можно предположить, что  $\mu^* = \text{const}$ , если не предъявлять особенно высоких требований к правильности анализа. Если же содержание железа значительно, то соответственно возрастает интенсивность фона на рентгенограмме.

По ряду эталонных смесей с различным содержанием железа была построена серия градуировочных графиков, в которых учитывается не только интенсивность аналитического пика, но и интенсивность фона и, по сути, производится учет изменений массового коэффициента поглощения образца. Условие  $\mu^* = \text{const}$  использовалось в работах [110; 196] по количественному анализу плагиоклазов, кварца, адуляра, альбита и мусковита. Правильность рассмотренных методов проверялась путем анализа искусственных смесей, а также сопоставлением химического состава ряда образцов, полученного путем прямого химического анализа и расчетом — по данным рентгеновского фазового анализа. Приводимая авторами погрешность составляет, по крайней мере, 10% относительных. Известны и работы, в которых анализ выполнялся методом внутреннего стандарта: определение талька [57], полевых шпатов [179], анализ вулканических пород [110]. Для двухфазных систем (например, конечных членов изоморфных рядов альбит — анортит, санидин — барьерит, микроклин — анортит и т. д.) предлагается абсорбционный метод анализа [181; 202]. Массовый коэффициент исследуемого образца определяется уравнением

$$\mu^* = \mu_1^* c_1 + \mu_2^* c_2,$$

которое совместно с условием  $c_1 + c_2 = 1$  легко разрешается относительно  $c_1$  или  $c_2$ .

Не имея возможности привести детальный разбор, отметим несколько работ по количественному анализу важных технических продуктов — портландцемента и стеклокристаллических материалов и керамики, основу которых слагают силикаты [12; 46; 102; 157; 200].

## § 2. ОКИСЛЫ И СУЛЬФИДЫ

Важной задачей является анализ окислов железа в железосодержащих рудах. Массовые коэффициенты поглощения основных минералов: гематита, магнетита, гётита, маггемита, а также кварца на излучениях  $\text{CoK}_\alpha$  и  $\text{FeK}_\alpha$  довольно близки (приложения 2 и 3). Это позволяет значительно упростить методику в тех случаях, когда требования к правильности и точности анализа не очень высоки (§ 3 главы I). Количественный анализ трехфазной системы гематит — гётит — кварц приведен в работе Р. Шомейкера и Д. Гарриса [220]. Аналитический пик гётита 110 ( $d = 4,18 \text{ \AA}$ ), а для гематита наиболее удачным оказался пик 123 ( $d = 1,69 \text{ \AA}$ ), так как интенсивность другого сильного пика гематита 112 ( $d = 2,69 \text{ \AA}$ ) зависит от соотношения кварц — гётит. Трехфазная система магнетит — гематит — гётит анализирована И. В. Михеевой и Л. В. Петровой [64]. Решение было графическим, а градуировочные графики строились по искусственным двух- и трехкомпонентным смесям. Съемка проводилась на излучении  $\text{FeK}_\alpha$ , детектор — счетчик Гейгера. Интересны оценки чувствительности: 2—3% магнетита, 5% гематита и 5—10%

гётита. Можно ожидать существенного роста чувствительности при переходе к сцинтиляционному детектору. Аналогичный метод построения серии градуировочных кривых  $J_i - f(C_i)$  описан А. Илларионовым [41]. Е. О. Швайковская составила для определения магнетита и гематита таблицу гомологических пар. Ошибка определения составила 10% [91].

В тех случаях, когда нужно анализировать одну или несколько фаз, а вмещающая среда имеет переменный химический состав, обычно работают по методу внутреннего стандарта. Например, для анализа гематита внутренним стандартом служил  $\text{CaF}_2$  [98]. Для учета возможных наложений были выбраны три аналитических

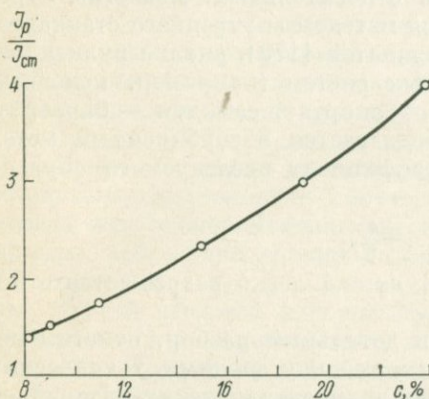


Рис. 48. Градуировочный график для определения рутила в рutilосодержащих песках [113]

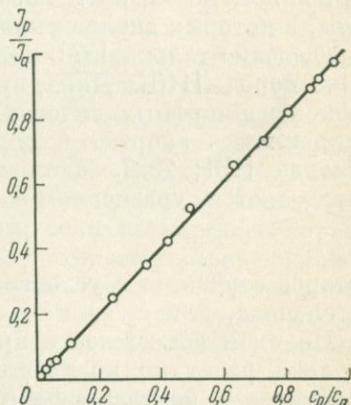


Рис. 49. Градуировочный график для определения соотношения рутил — анатаз [222]

пика 102, 104 и 110. Градуировочные графики строились в координатах

$$J_{фл}/J_{104} = f(c_{фл}/c_{гем}) \text{ и } \frac{J_{фл}}{J_{102} + J_{110}} = f(c_{фл}/c_{гем}).$$

Экспериментально установлено, что равенство  $J_{104} = J_{102} + J_{110}$  достаточно хорошо выполняется и градуировочные кривые практически совпадают. Методика характеризуется правильностью 3% абсолютных при содержании гематита 40%.

Количественный рентгеновский фазовый анализ применяется для определения полиморфных модификаций окислов титана в смесях и при исследованиях рутилосодержащих россыпных месторождений. Определение рутила в песках Моана (Южная Австралия) осуществлялось методом внутреннего стандарта [113]. Для построения градуировочного графика (рис. 48) были приготовлены пять искусственных смесей из рутила,  $\text{MgO}$  и  $\text{NaF}$ . Содержание рутила в этих смесях составляло 9; 11; 15; 19 и 25 вес. %, содержание  $\text{NaF}$  — 250 мг на 1 г смеси рутила и  $\text{MgO}$ . После тщательного перемешивания и доистирания материала в механической агатовой ступке изго-

тавливались таблетки для рентгеновского анализа. Измерялась интенсивность в максимумах дифракционных пиков 110 рутила ( $d = 3,25 \text{ \AA}$ ) и 200  $\text{NaF}$  ( $d = 2,32 \text{ \AA}$ ). Результаты определения рутила по данной методике были сопоставлены с результатами химического анализа (табл. 24).

Таблица 24

Результаты определения рутила в пробах рутилсодержащих песков

№ пробы	$c_1$	$c_2$	$\Delta = c_1 - c_2$	$\Delta^2$	Оценка значимости расхождений
1	17,8	16,9	+0,90	0,81	$s = 1,2$ $t = \frac{0,09\sqrt{6}}{1,2} = 0,2$ $t_{0,95}(5) = 2,57$ Систематические расхождения отсутствуют
2	20,0	19,2	+0,80	0,64	
3	20,2	21,4	-1,20	1,44	
4	20,0	21,6	-1,60	2,56	
5	16,4	15,9	+0,50	0,25	
6	20,0	18,9	+1,10	1,21	
			$\bar{\Delta} = 0,09$	$\sum \Delta^2 = 6,91$	

Расхождения химических  $c_2$  и рентгеновских  $c_1$  данных обусловлены случайными ошибками. Среднее отклонение  $\Delta$  для концентраций 15—20% составляет 1,2% абсолютных.

Р. Спarr и Х. Мейерс [223] анализировали смесь рутил — анатаз. Крупность частиц не превышала 1 мкм. Аналитические пики для рутила 110 и для анатаза 101. По полученным значениям отношений интенсивностей строился аналитический график для определения анатаза (рис. 49). Аналитически эта зависимость имеет вид

$$c_a = \frac{1}{1 + \beta J_p / J_a},$$

где  $J_p$ ,  $J_a$  — интенсивности аналитических пиков рутила и анатаза;  $\beta$  — константа.

Нетрудно видеть, что приведенное выше уравнение аналогично уравнению (I,29).

Упрощенная методика для определения соотношения рутил — анатаз в двухфазных пробах описана В. С. Мамаевым и Л. А. Юзвак [61]. Авторы разбили всю область концентраций на три участка и по графикам  $J_a/J_p = f(c_a)$  проводили оценку состава двухфазных смесей. Определялись интегральные интенсивности, чтобы уменьшить влияние дисперсности анализируемого порошка.

Задача анализа смеси полиморфных модификаций решается для ряда веществ:  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{PbO}_2$  [82]; кубической и моноклинной модификаций  $\text{ZrO}_2$  [130]. В обоих случаях строился градуировочный график следующего вида:

$$\lg(J_1/J_2) = f(c_1).$$

Заметим, что построение графика в полулогарифмическом масштабе ничем не оправдано. Линейные градуировочные графики для двухфазных систем должны строиться в соответствии с уравнениями (I,29) и (I,30).

Большой практический интерес представляет количественная оценка состава бокситов и продуктов их технологической переработки. Критический обзор существующих методов рентгеновского количественного фазового анализа бокситов сделан Д. Бардоши [2]. Для этой цели предложено несколько рентгеновских методик [2; 20; 105]. Определялись основные бокситовые минералы: гиббсит ( $d = 4,83 \text{ \AA}$ ), бёмит ( $d = 6,11 \text{ \AA}$ ), диаспор ( $d = 3,98 \text{ \AA}$ ), корунд ( $d = 2,08 \text{ \AA}$  или  $1,60 \text{ \AA}$ ). В методике, разработанной Бардоши, приводится полный анализ  $n$ -фазной системы с расчетом концентраций по уравнению, аналогичному (I,22). Величины  $\beta_i$  и соответственно  $\beta_{r_i}$  оказались практически постоянными для минералов, отобранных из различных месторождений Венгрии. Исключением явились только глинистые минералы, для которых величины  $\beta_{r_i}$  колебались в пределах 5—10%. При рассмотрении бокситов из более широкого круга месторождений (бокситы СССР, Франции, Греции, Югославии) различия коэффициентов достигают 20%. Если в пробах возможно присутствие аморфной фазы, то предлагается определять кристаллические фазы методом внутреннего стандарта, а концентрацию аморфной фазы — как разность между единицей и суммой концентраций кристаллических фаз. В работе Д. Бардоши достигнута высокая чувствительность: для глинистых минералов 2—3%; корунда, диаспора, бёмита, гиббсита 0,5%; кварца 0,2%; рутила и анатаза 0,1% (при «среднем» содержании железа в пробе).

В продуктах технологического производства глиноземного сырья значительное внимание уделяется оценке содержания  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Из-за мелкодисперсного состояния и присутствия других алюминийсодержащих минералов химический и петрографический анализ этих продуктов затруднен. В этом случае рентгеновский анализ дает хорошие результаты. Б. З. Левин [56] предложил вариант метода внутреннего стандарта для определения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На искусственных смесях с различным, но известным содержанием корунда и с добавкой 10 вес. % стандарта  $\text{NH}_4\text{Br}$  был построен градуировочный график  $J_{\text{Al}_2\text{O}_3} / J_{\text{NH}_4\text{Br}} = f(c)$  (рис. 50); аналитические пики у корунда  $d = 1,599 \text{ \AA}$ , у эталона  $d = 1,653 \text{ \AA}$ . Проверка разработанной методики проведена на пробах корундовых бокситов Обуховского месторождения. Сопоставление рентгеновских и химических данных анализа этих проб показало отсутствие систематических погрешностей; среднее абсолютное отклонение равно 2,5% для области концентраций 15—45%.

Аналогичная методика предложена для определения корунда в электролите [4]. В качестве аналитического пика корунда использован рефлекс  $d = 2,54 \text{ \AA}$ . Среднеквадратичная ошибка составляла  $\sim 0,4\%$ .

Довольно сложной задачей является количественный анализ медно-никелевых сульфидных руд. Основными фазами являются пирротин  $\text{FeS}$ , халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , пентландит  $(\text{NiFe})_9\text{S}_8$ , кубанит  $\text{CuF}_2\text{S}_2$ , миллерит  $\text{NiS}$ . Многофазность, наличие у пирротина и халькопирита полиморфных модификаций, а также многочисленные наложения пиков требуют тщательной отработки методики. Здесь можно пойти двумя путями: либо выбрать несколько аналитических пиков анализируемой фазы и определить условия, при которых можно пренебречь наложениями, либо применить общий метод анализа с налагающимися пиками (см. главу I). Несколько упрощает методу приблизительное равенство массовых коэффициентов поглощения, определяемых фаз, если съемка ведется на излучениях  $\text{CoK}_\alpha$  или  $\text{FeK}_\alpha$ . Неизвестные концентрации можно рассчитать по системе уравнений (1, 18). И. А. Будько [7] избрала первый путь. Содержание халькопирита  $c_x$  определялось по пику средней интенсивности ( $d = 1,590 \text{ \AA}$ ) в том случае, если концентрация  $c_x > 20\%$ . Если же  $c_x < 5\%$ , то необходимо использовать самый сильный пик 112 ( $d = 3,03 \text{ \AA}$ ), но при условии, что содержание пентландита меньше  $10\%$ . Отношение содержаний кубической и тетрагональной модификаций халькопирита пропорционально отношению интенсивностей пиков с межплоскостными расстояниями  $1,869$  и  $1,854 \text{ \AA}$ . Мешающей фазой является кубанит и его содержание не должно превосходить  $20\%$ . Отклонения от результатов химического и петрографического анализов для контрольных проб составляют  $2-3\%$ . Однако при работе по этой методике необходимо оценивать содержание всех фаз, а поэтому кажется целесообразным применить общий метод полного анализа многофазной системы с наложениями пиков. Первая попытка в этом направлении сделана для двух- и трехфазных систем сульфидов [93].

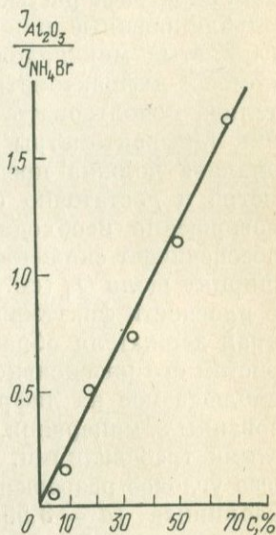


Рис. 50. Градуировочный график для определения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [56]

### § 3. ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ

Глинистые минералы — один из наиболее сложных объектов количественного анализа. Специфические трудности определяются морфологией кристаллов, особенностями их структуры, широким спектром изоморфных замещений, структурными дефектами и большим разнообразием полиморфных модификаций. Дифрактограммы глинистых минералов обычно содержат большое число слабых и асимметрично размытых дифракционных пиков, часто под сравнительно малыми углами, и несут следы четко выраженной

преимущественной ориентации частиц. По-видимому, единственным благоприятным фактором является отсутствие эффекта микропоглощения вследствие малости размеров частиц. Однако при этом возможны эффекты двумерной дифракции, в связи с чем возникают трудности при оценке интенсивности дифракционных пиков.

Вопросы количественного анализа семей глинистых минералов довольно подробно изложены в статье Г. Бриндли [69]. В настоящем параграфе рассмотрены результаты работ по развитию методики, опубликованные в последнее десятилетие. Количественный анализ глинистых минералов, за редкими исключениями, проводится при помощи дифрактометров. Учитывая сложность объекта, предпочтительно использовать в качестве детектора сцинтилляционный счетчик (дифрактометры ДРОН-0,5 и ДРОН-1). Разработке методики анализа должна предшествовать тщательная юстировка дифрактометра и достаточно строгий выбор режима съемки. Прежде всего совершенно необходимо установить антирассеивающую щель, что обеспечивает снижение фона в области малых углов. Важно выбрать ширину щели  $Q_1$  (см. рис. 15), ограничивающей расходимость пучка в плоскости фокусирования так, чтобы первичный пучок не омывал края держателя образца. Характерное изменение фона с заметным ростом его интенсивности к малым углам рассеяния, довольно часто наблюдаемое на дифрактограммах даже очень хорошо окристаллизованных минералов, является следствием пренебрежения двумя этими требованиями. В ряде случаев необходимо достаточно хорошее угловое разрешение дифракционных пиков, например пиков 002 каолинита ( $d = 3,55-3,56$ ) и 004 хлорита ( $d = 3,50-3,51 \text{ \AA}$ ). Тогда целесообразно строго следовать рекомендациям по выбору оптимальных геометрических параметров съемки (см. табл. 9 и 10).

Частицы глинистых минералов, вследствие их морфологии, в большей или меньшей степени ориентируются параллельно поверхности препарата. В результате при съемке «на отражение» существенно увеличивается интенсивность базальных отражений 001 и ослабляются отражения общего типа. Образование текстуры может быть и не столь существенно (увеличение интенсивности аналитических базальных отражений может повысить чувствительность анализа), но важна воспроизводимость текстурных параметров. Необходимо, чтобы для анализируемого минерала степень текстуры оставалась постоянной или же изменялась в приемлемых границах в интервале реально изменяющихся концентраций. Это требование (методика приготовления препаратов должна ему удовлетворять) довольно сложное, так как текстура может воспроизводиться при одной, например, средней концентрации минерала и существенно снижаться при значительном уменьшении концентрации.

Другое требование к методике препарирования — достаточно высокая производительность, так как количественному анализу обычно подвергается большое число образцов. Существуют следующие способы препарирования: осаждение из водной суспензии или нанесение концентрированной суспензии на стеклянную пластинку

[15; 141; 143; 209], боковая упаковка держателя иногда в сочетании с разбавлением пробы легким наполнителем [23; 189] и получение неориентированных препаратов путем распыления или смешивания с термопластичной связкой. Метод прессования мало пригоден, так как степень текстуры будет зависеть от усилия прессования.

Наиболее распространен метод осаждения на пластинку или фильтр, поскольку он прост и требует малого количества пробы. Условие «бесконечно толстого» образца для базальных отражений 001 выполняется при толщине осажденного слоя 50—100 мкм и необходимая масса вещества составляет 50—100 мг. Однако исследования Гиббса [141] показали, что при осаждении частиц из разбавленных суспензий, особенно в центрифуге, наблюдается отчетливая сегрегация минералов. Этот эффект объясняется значительной разницей в размерах частиц глинистых минералов (например, монтмориллонита и каолинита) и соответственно скоростей их осаждения. В результате, верхние слои препарата, полученного осаждением, обогащаются монтмориллонитом, что проявляется в увеличении отношения интенсивностей пиков  $17 \text{ \AA}$  (монтмориллонит) и  $7 \text{ \AA}$  (каолинит). Гиббс предлагает два следующих способа: нанесение мазка на поверхность пластинки или вакуум-фильтрацию концентрированной суспензии. Способы получения неориентированных препаратов требуют значительно большего количества материала, чем способы осаждения, их использование в настоящее время ограничено.

Воспроизводимость препарирования прежде всего проверяется путем оценки воспроизводимости измерений интенсивности аналитических пиков при повторных приготовлениях («перенабивках») препарата из одного образца. Если этот опыт удовлетворителен, т. е. для каждого из образцов воспроизводимость при «перенабивках» достаточно высока, то пригодность метода препарирования окончательно устанавливается анализом искусственных смесей минералов. Наиболее наглядны и удобны для этого графические методы. Методику препарирования можно считать удовлетворительной если для искусственных смесей окажутся справедливыми уравнения (I,25); (I,30) и (I,35). Таких исследований выполнено достаточно много и погрешность определения не превышала 10%, а нередко и 5% относительных [15; 79; 229]. Таким образом, неизометричность кристалликов глинистых минералов осложняет препарирование и понижает точность анализа, но не исключает возможность его проведения.

Неизмеримо сложнее вопрос о выборе чистых фаз, необходимых для определения постоянных коэффициентов в уравнениях или для построения градуировочных графиков. Изменчивость интенсивности отражений глинистых минералов хорошо известна и вызывается, кроме отмеченных дисперсности и текстуры, еще и структурными нарушениями и изоморфизмом.

Примеры влияния широко распространенного замещения  $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Fe}$  на интенсивность базальных рефлексов хлорита и триоктаэдрических слюд приводились в главе IV. Для иллита при увеличе-

нии числа атомов Fe на ячейку с 1 до 2 структурный фактор  $|F|_{0,01}^2$  увеличивается на 70%,  $|F|_{0,03}^2$  — на 27% и  $|F|_{0,05}^2$  уменьшается на 27%. При таком же замещении в монтмориллоните величина  $|F|_{0,01}^2$  увеличивается на 24% [54]. Изоморфный состав определяемой фазы в исследуемом образце и чистой фазе может быть различным. Если этот состав известен, а также известна кристаллическая структура минерала, то можно внести соответствующие поправки. Такая поправка представляет собой множитель интенсивности вида  $\frac{\rho_i \mu_i^*}{|F|_{iN_i}^2}$ , где  $\rho_i$  — плотность минерала,  $N_i$  — число элементарных ячеек в единице объема,  $|F|_{iN_i}^2$  — структурный фактор, рассчитываемый на основе известного изоморфного состава. Величину  $\rho_i$  можно рассчитать, зная параметры элементарной ячейки и ее содержание.

Таблица 25

Отношение структурных амплитуд базальных отражений для хлоритов \*

$y$	$\frac{F_{002}}{F_{001}}$	$\frac{F_{002}}{F_{003}}$	$\frac{F_{004}}{F_{002}}$	$\frac{F_{004}}{F_{003}}$
0	1,86	0,75	1,95	1,45
1	2,32	0,93	1,73	1,60
2	2,77	1,11	1,57	1,75
3	3,22	1,29	1,46	1,89
4	3,64	1,45	1,39	2,02
5	4,09	1,64	1,32	2,16
6	4,55	1,82	1,27	2,31

\* Предполагается, что атомы железа равномерно распределены между тальковым и бруситовым слоями.

Из предыдущего ясно, что интенсивность различных базальных отражений изменяется избирательно в зависимости от степени замещения Mg ↔ Fe. Исследуя отношения интенсивностей базальных отражений, можно в довольно редких благоприятных случаях установить изоморфный состав. Согласно уравнению (I,1), отношение интенсивностей двух базальных отражений равно

$$\frac{J_{001}}{J_{002}} = \frac{|F|_{001}^2}{|F|_{002}^2} \cdot \frac{(LP)_1}{(LP)_2},$$

где  $(LP)_1$  и  $(LP)_2$  — угловые множители интенсивности.

Величины отношений  $F_{001}/F_{002}$  для хлоритов состава  $Mg_{6-y}Fe_yAl_x(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$  приведены в табл. 25 [22]. По данным табл. 25 можно определить число замещенных атомов железа, а затем и структурную амплитуду.

Такая же методика используется для определения изоморфного состава слюдястых минералов [137]. Следует отметить ограниченную применимость рассмотренного метода к сложным смесям, так как далеко не всегда можно выделить достаточное число свободных от наложений базальных отражений.

Столь же, если не в большей степени, существенно влияние на интенсивность отражений дефектов структуры. Характерны результаты измерений на каолиновых минералах, имеющих наиболее стабильные состав и структуру. Для хорошо окристаллизованных образцов, рентгенограмма которых содержит отражения с  $k \neq 3$ , интенсивность отражений образцов различного происхождения изменяется незначительно, на 2—3% [23]. Но если рассмотреть плохо

окристаллизованные разности, то колебания интенсивности (особенно для базальных отражений) резко увеличиваются. Например, для каолинитов, выделенных из почв, колебания интенсивности пика 002 достигают 200% [231]. Резкие колебания интенсивности базальных отражений наблюдаются для гидрослюд, монтмориллонитов и хлоритов различного происхождения, хотя интенсивность отражений 060 более стабильна [24]. Совершенно очевидна невозможность подбора чистых фаз, пригодных для расчета необходимых коэффициентов или построения градуировочных графиков при анализе образцов различных месторождений. В каждом конкретном случае чистые фазы должны выбираться с учетом состава и структурных особенностей анализируемых материалов.

Оптимальным решением является выделение мономинеральных фракций из анализируемых образцов [79; 142]. В этом отношении перспективна работа Р. Гиббса [142]. Предварительное обогащение мономинеральными фазами достигалось путем разделения пробы на узкие фракции по крупности центрифугированием (фракции  $< 2$  мкм) и гравитационным осаждением (фракции  $> 2$  мкм). Минералы переводились в Na-формы путем обработки в 1 н. растворе NaCl. Практически весь монтмориллонит был сосредоточен во фракции  $< 0,5$  мкм и выделялся многократным центрифугированием суспензии в 15%-ном водном растворе этилового спирта. Na-монтмориллонит образует комплексы с меньшим удельным весом, чем иллит и каолинит, также присутствующие во фракции  $< 0,5$  мкм. Каолинит извлекался из фракции 0,5—4 мкм, слюда из фракции 1—4 мкм и хлорит 2—5 мкм. Разделение этих минералов производилось центрифугированием суспензии в тяжелой жидкости с учетом разной плотности минералов: 2,6—2,8 г/см<sup>3</sup> для каолинита; 2,8—3,0 г/см<sup>3</sup> для слюды и 3,05—3 г/см<sup>3</sup> для хлорита.

Дифрактограммы исходного образца и фракции подтверждают хорошее качество сепарации (рис. 51).

Искусственные смеси, необходимые для построения градуировочных графиков, готовились из мономинеральных фракций глинистых минералов, кварца и плагиоклаза. Р. Гиббс оценивает правильность анализа 10% относительных. И. Н. Ушатинский, Б. К. Килимник и С. И. Овчинников [79] выделяли монтмориллонит и каолинит отмучиванием в воде, а хлорит отделяли с помощью магнитного сепаратора.

Если качественный состав проб установлен достаточно точно и имеются чистые фазы, количественный анализ целесообразно проводить по какому-либо из методов полного анализа  $n$ -фазной системы. В качестве аналитических обычно служат базальные отражения: 001 монтмориллонита и иллита; 001 или 002 каолинита; 002 или 004 хлорита. Расчет концентраций ведется по уравнениям аналогичным (I,22), а постоянные  $\beta_{ri}$  определяются путем съемки смесей известного состава [15; 187]. В некоторых случаях прибегают к графическому методу решения с построением линейных градуировочных графиков, соответствующих уравнению (I,25). Используются бинарные

смеси каолинит — монтмориллонит, каолинит — иллит и монтмориллонит — иллит и др. Для расчета концентраций к найденным отношениям концентраций определяемых фаз добавляется условие  $\sum c_i = 1$  [229].

Если в пробе одновременно присутствуют хлорит и каолинит, то анализ осложняется из-за наложений сильных базальных отражений минералов. Использование свободного от наложений пика хлорита 4,7 Å ведет к заметной потере чувствительности и точности.

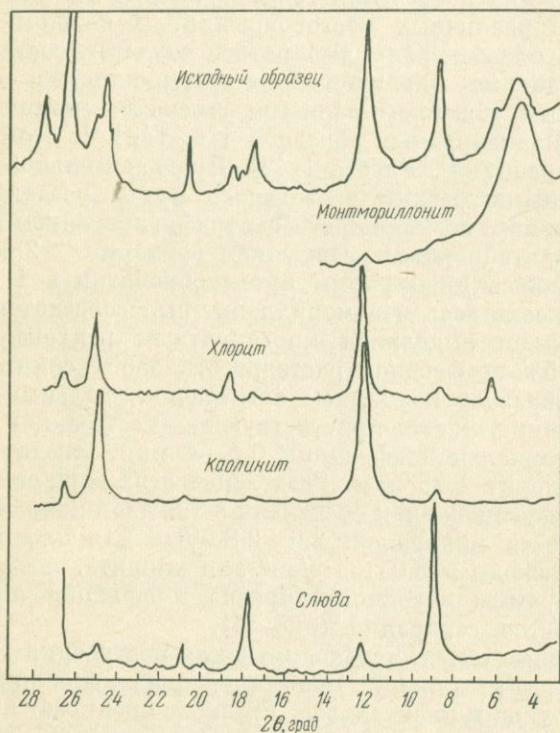


Рис. 51. Дифрактограммы исходного образца и выделенных глинистых минералов [142].

Но все же, исследуя отношение интенсивностей частично налагающихся пиков каолинита (3,51 Å) и хлорита (3,58 Å), Р. Гиббс [142] получил удовлетворительную градуировочную кривую (рис. 52).

Если суммарная концентрация определяемых минералов заведомо отличается от 100% (например, при весьма вероятном и значительном содержании аморфной составляющей), работают либо по методу внутреннего стандарта, либо по методу прямого определения величины массового коэффициента поглощения. В последнем случае целесообразно вести съемку на излучении  $\text{CoK}\alpha_1$ , так как при значительных колебаниях содержания железа в образцах, колебания

величины  $\mu^*$  будут меньшими, чем на излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Отдать предпочтение одному из этих методов трудно, так как по точности они примерно одинаковы. Но метод внутреннего стандарта более трудоемкий и не всегда возможен из-за сложности подбора материала стандарта [192].

Обратимся к случаю, когда невозможно выделить представительные чистые фазы. Соответствующие методы анализа изложены в § 6 главы I. В свете сказанного они кажутся наиболее привлекательными, особенно метод смешивания, предложенный Муром [180], и метод разделения, предложенный Дрицем и Салынем [72; 129]. Оба метода были разработаны применительно к анализу глинистых минералов. Для совершенствования последнего особенно благоприятно нынешнее интенсивное развитие методов сепарации глинистых минералов, в частности методов электрофоретического переноса [127; 197]. При этом трудно добиться полного разделения минералов, но легко получают образцы, обогащенные одним минералом, т. е. именно такие, которые нужны при работе по методу Дрица и Салыня.

Если ограничиться приблизительными полуколичественными оценками, то можно применить расчетные методы. Предполагается, что анализируемые фазы обладают некоторой идеальной структурой. Выражение (I,66) для коэффициента  $\beta$  можно представить в следующем виде:

$$\beta_{ir} = (LP)_{ir} \cdot R_{ir},$$

где  $(LP)_{ir}$  — отношение угловых множителей для аналитических пиков двух фаз;  $R_{ir}$  — множитель, определяемый только составом и структурой определяемых фаз и равный

$$R_{ir} = \frac{M_i N_{i0r}^2 | F |^2}{M_r N_{r0i}^2 | F |^2}.$$

М. Б. Куцыковичем и Ю. С. Дьяконовым [54] рассчитаны величины  $R_{ir}$  для разных пар дифракционных пиков иллита, каолинита, хлорита и монтмориллонита.

В качестве аналитических рекомендуются отражения, интенсивность которых в меньшей степени зависит от изоморфных замещений — для хлорита 004 и для иллита 003 или 005. Погрешность анализа для двухфазной смеси при концентрации фаз 20—80% оценивается в 10—20% относительных. Ошибка может быть снижена, если учитывается состав хлорита и слюды. Некоторые усовершенствования, суть которых сводится к использованию нескольких

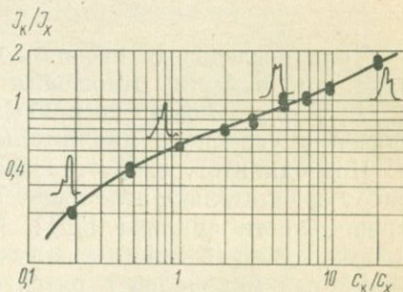


Рис. 52. Градуировочный график для определения отношения концентраций каолинита и хлорита [142].

аналитических пиков для каждого минерала и учету степени преимущественной ориентации, предложены Г. А. Кринами [50]. Необходимость учета текстуры в расчетном методе вытекает из следующего. В зависимости от степени текстуры изменяется выражение для углового множителя интенсивности  $LP$ , причем крайние значения для поликристаллического образца с хаотической ориентацией кристаллов

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

и для монокристалла

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}.$$

Если исследовать несколько порядков отражений одного минерала, то, измерив отношения интенсивностей разных порядков  $J_{l_1}/J_{l_2} = \beta_{l_1 l_2}$ , можно по приведенной формуле определить истинное значение условного множителя  $LP$ .

Подводя итог, следует сказать, что приводимые в большинстве работ сравнительно небольшие погрешности нельзя считать оценкой правильности анализа [204]. В настоящее время с уверенностью можно говорить лишь о полуколичественных оценках содержания глинистых минералов в смеси. Можно наметить следующие основные направления исследований, которые могут привести к разработке удовлетворительной количественной методики: стандартизация выбора аналитических пиков и способов измерения интенсивности; использование в качестве эталонных чистых фаз, выделенных из исследуемых образцов; применение безэталонных методов анализа.

#### § 4. КАРБОНАТЫ

Количественный анализ карбонатов может осложниться двумя факторами — изоморфными замещениями и образованием текстуры при препарировании. Изоморфизм в ряду карбонатов со структурой кальцита  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3 - \text{MnCO}_3$  хорошо известен, причем магнезит — сидерит и сидерит — родохрозит могут образовывать непрерывные ряды твердых растворов. Замещение Ca на Mg обычно наблюдается в биогенных кальцитах современных осадков. Концентрация  $\text{MgCO}_3$  достигает 15—20% [234; 210]. Менее значительны изоморфные замещения в древних осадках и обычны в карбонатах гидротермального и метаморфического происхождения. Ж. Вебером и Ф. Смитом [234] и Б. Г. Эренбургом [94] наблюдались дублетные или даже триплетные пики  $10\bar{1}4$ , что объясняется образованием двух или трех фаз с разной концентрацией твердого раствора.

В главе IV было показано, как изменяется интенсивность самого сильного пика  $10\bar{1}4$  минералов со структурой кальцита при изоморфных замещениях (см. рис. 40). Например, растворение  $\text{MgCO}_3$  в кальците или  $\text{FeCO}_3$  в магнезите в количестве 50% молекулярных

приводит к увеличению интенсивности пика  $10\bar{1}4$  от 40 до 75%, что практически исключает возможность количественного анализа. Но интенсивность пика  $11\bar{2}3$  в тех же условиях практически постоянна.

Аналогичные закономерности наблюдаются для твердых растворов на основе доломита. Поэтому для анализа твердых растворов в качестве аналитического необходимо использовать пик  $11\bar{2}3$ , хотя его интенсивность составляет примерно  $\frac{1}{5}$  интенсивности самого сильного пика  $10\bar{1}4$  и это приводит к снижению чувствительности и точности анализа. Чувствительность определения кальцита в кальцит-доломитовой смеси по пику  $11\bar{2}3$  составляет 8% [210]. Однако эта цифра, вероятно, завышена в несколько раз [210]. Если концентрация карбонатов мала, то предлагается следующий путь: измеряется интенсивность пика  $10\bar{1}4$ , а затем вносится поправка, найденная по графику рис. 40. Состав карбоната определяется на основе известной зависимости между концентрацией твердого раствора и межплоскостным расстоянием  $10\bar{1}4$ .

При исследовании карбонатных пород довольно часто приходится анализировать двухфазные системы кальцит — доломит, арагонит — кальцит, кальцит — кварц и т. д. Наиболее употребительны графические методы, а градуировочные графики строятся по ряду искусственных смесей. Некоторые исследования предлагают градуировочную зависимость следующего вида [123; 146; 228]:

$$\frac{J_1}{J_1 + J_2} = f(c_1),$$

где  $J_1$ ;  $J_2$  — интенсивности аналитических пиков первой и второй фаз. Нетрудно видеть, что эта зависимость нелинейная. Действительно, исходя из уравнения (I,30), можно записать

$$\frac{J_1}{J_1 + J_2} = \frac{\beta_1 c_1}{\beta_1 c_1 + \beta_2 (1 - c_1)}.$$

Использование нелинейной зависимости осложняет построение градуировочного графика, требует приготовления большого числа эталонных смесей, затрудняет статистическую обработку результатов измерений. Гораздо удобнее строить линейный градуировочный график согласно уравнению (I,30). Покажем это на примере работы Т. Дэвиса и П. Хупера [123], в которой анализировалась двухфазная система кальцит — арагонит. Измерялась интегральная интенсивность отражений  $10\bar{1}4$  кальцита и  $(111)$  и  $(021)$  арагонита. Для построения линейного графика необходимо определить величину коэффициента  $\beta_{12}$ . Так как график, определяемый по уравнению (I,30), проходит через начало координат, то угловой коэффициент линии регрессии определяется следующим уравнением [66]:

$$\beta_{12} = \sum_{i=1}^n (S_{12})_i \left/ \sum_{i=1}^n \left( \frac{c_1}{1 - c_1} \right)_i \right.,$$

где  $n$  — число эталонных смесей;  $i$  — номер эталонной смеси. Такой линейный график, построенный по данным Т. Дэвиса и П. Хупера [123], приведен на рис. 53 вместе с оригинальным графиком из той же работы.

Столь же необоснованно построение нелинейных градуировочных графиков в координатах  $\lg(J_{1i}/J_2) = f(c_2)$ . Бромбергер и Хейес [112] анализировали трехфазную систему кальцит — доломит — апатит. Измерялась интегральная интенсивность дифракционных пиков  $10\bar{1}4$  кальцита и доломита и 211 апатита. В этом случае было бы есте-

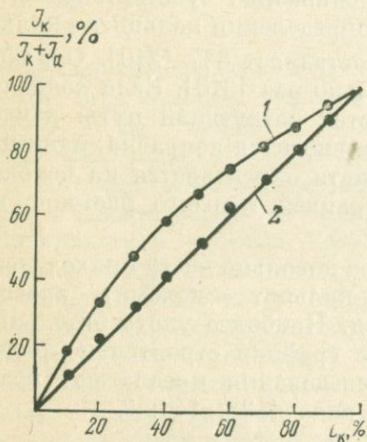


Рис. 53. Градуировочный график для определения фазового состава кальцит-арагонитовой смеси.

1 — график Т. Дэвиса и П. Хупера [123]; 2 — линейный график в соответствии с уравнением (I,30)

ственно строить линейные градуировочные графики в координатах  $c_1/c_2 = f(S_{12})$  согласно уравнению (I,30). Указанная статья является одной из первых работ по количественному определению апатита в карбонатах.

В отличие от двухфазных смесей, анализ многофазных карбонатных пород чаще всего осуществляется методом внутреннего стандарта. Интересны результаты сопоставления трех методов анализа: внутреннего стандарта, графического метода, который использует градуировочные графики вида  $S_{ij} = f(c_j)$ , построенные по большой серии искусственных смесей, и рентгеновского метода в сочетании с химическим [128]. В последнем измерялось положение дифракционных пиков и определялся изоморфный состав кальцита и доломита, а затем, после определения концентрации CaO и MgO, рассчитывалось содержание кальцита и магнезита. Установлена большая точность метода внутреннего стандарта. Этим методом проведен количественный анализ кальцита в глинистых минералах [166], доломита, кальцита, кварца в карбонатных породах [100], карбонатов и кварца в осадочных породах [19]. В качестве внутреннего стандарта во всех случаях использовался флюорит. Отметим чувствительность анализа, полученную в работе З. Н. Горбуновой [19]: кальцит и доломит 2%; арагонит 8%; кварц 0,1%. Детектором служил счетчик Гейгера и, несомненно, можно ожидать существенного повышения чувствительности при работе с более эффективными детекторами. Для проведения количественного анализа карбонатных проб, содержащих кварц, сфалерит, кальцит, галенит, доломит, халькопирит и пирит, внутренним стандартом выбран апатаз  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что в смесях подобного состава галенит может количественно определяться, начиная с концентрации 1%, доломит и сфалерит — 3%, кальцит и кварц — 4%. В заключение приведем

162

сравнительные результаты анализа карбонатных пород (табл. 26), полученные рентгеновским (внутренний стандарт  $\text{CaF}_2$ ) и химическим методами [53].

Таблица 26

Сопоставление результатов рентгеновского  $c_1$  и химического  $c_2$  анализов кальцита

№ образца	$c_1$	$c_2$	$\Delta = c_1 - c_2$	$\Delta^2$	Оценка значимости расхождений
1	90,0	91,0	-1,0	1,00	$s = 1,95$ $t = \frac{0,9\sqrt{7}}{1,95} = 1,2$ $t_{0,95}(6) = 2,45$ Систематические расхождения отсутствуют
2	52,0	55,1	-3,1	9,61	
3	57,0	55,7	+1,3	1,69	
4	40,0	42,6	-2,6	6,76	
5	72,0	71,2	+0,8	0,64	
6	15,0	13,8	+1,2	1,44	
7	76,0	78,7	-2,7	7,29	
			$\bar{\Delta} = -0,9$	$\sum \Delta^2 = 28,4$	

Таким образом, расхождения результатов химического и рентгеновского анализов статистически незначимы.

Таблицы межплоскостных расстояний различных веществ, используемых в рентгеновском количественном фазовом анализе в качестве внутреннего стандарта [70]

Кубическая система, тип NaCl

Соединение	Период решетки	Межплоскостные расстояния для плоскостей (hkl)				
		(200)	(220)	(222)	(400)	(420)
LiF	4,02	2,01	1,42	1,16	1,00	0,90
CdO	4,70	2,35	1,66	1,36	1,17	1,05
CoO	4,79	2,39	1,69	1,38	1,20	1,07
LiCl	5,13	2,56	1,81	1,48	1,28	1,15
SrO	5,15	2,57	1,82	1,49	1,29	1,15
MgS	5,19	2,59	1,83	1,50	1,30	1,16
MnS	5,21	2,60	1,84	1,51	1,30	1,17
KF	5,33	2,66	1,88	1,54	1,33	1,19
LiBr	5,49	2,74	1,94	1,59	1,37	1,23
BaO	5,53	2,76	1,95	1,60	1,38	1,24
NaCl	5,625	2,81	1,99	1,62	1,40	1,26
CaS	5,68	2,84	2,00	1,64	1,42	1,27
NaBr	5,96	2,98	2,10	1,72	1,49	1,34
LiI	6,00	3,00	2,12	1,73	1,50	1,34
KCl	6,28	3,14	2,22	1,81	1,57	1,41
BaS	6,37	3,18	2,25	1,84	1,59	1,43
NaI	6,46	3,23	2,28	1,87	1,61	1,45
KBr	6,59	3,29	2,32	1,90	1,65	1,47
KI	7,05	3,52	2,49	2,04	1,76	1,58

Кубическая система, тип шпинели

Соединение	Период решетки	Межплоскостные расстояния для плоскостей (hkl)					
		311	400	333	440	533	444
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,04	2,43	2,01	1,55	1,42	1,23	1,16
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,06	2,43	2,01	1,56	1,43	1,23	1,17
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,08	2,44	2,02	1,56	1,43	1,23	1,17
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,10	2,45	2,02	1,56	1,43	1,24	1,17
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,12	2,45	2,03	1,57	1,44	1,24	1,17
MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,26	2,50	2,07	1,60	1,46	1,26	1,19
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,32	2,52	2,08	1,60	1,46	1,27	1,20
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,34	2,52	2,08	1,61	1,47	1,27	1,20
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							
Fe(Mg)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,35	2,52	2,09	1,61	1,48	1,27	1,21
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,36	2,52	2,09	1,61	1,48	1,27	1,21
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,39	2,53	2,10	1,61	1,48	1,28	1,21
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,40	2,54	2,10	1,61	1,48	1,28	1,21
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,41	2,54	2,10	1,62	1,49	1,28	1,21
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,44	2,55	2,11	1,63	1,49	1,29	1,22

Соединение	Период решетки	Межплоскостные расстояния для плоскостей (hkl)					
		311	400	333	440	533	444
ZnTiO <sub>4</sub>	8,46	2,56	2,11	1,63	1,49	1,29	1,22
MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,49	2,56	2,12	1,63	1,49	1,29	1,23
FeTiO <sub>4</sub>	8,50	2,57	2,12	1,64	1,50	1,30	1,23
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> } CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> }	8,57	2,59	2,14	1,65	1,51	1,31	1,24
CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,73	2,64	2,18				
Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	9,26	2,80	2,32	1,79	1,64	1,42	1,34
K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub>	12,54	3,79	3,14	2,42	2,22	1,92	1,81
K <sub>2</sub> Hg(CN) <sub>4</sub>	12,76	3,85	3,19	2,46	2,26	1,94	1,84
K <sub>2</sub> Cd(CN) <sub>4</sub>	12,84	3,88	3,21	2,48	2,27	1,96	1,85

## Кубическая система, тип плавикового шпата

Соединение	Период решетки	Межплоскостные расстояния для плоскостей (hkl)					
		(111)	(220)	(311)	(400)	(334)	(224)
Be <sub>2</sub> C	4,33	2,50	1,53	1,305	1,085	1,00	0,885
ZnC <sub>2</sub>	5,08	2,94	1,805	1,53	1,27	1,17	1,04
CdF <sub>2</sub>	5,40	3,12	1,915	1,63	1,35	1,245	1,105
CuF <sub>2</sub>	5,41	3,12	1,915	1,63	1,35	1,245	1,105
CaF <sub>2</sub>	5,45	3,15	1,93	1,645	1,36	1,255	1,11
Li <sub>2</sub> S	5,71	3,30	2,02	1,72	1,43	1,31	1,165
SrF <sub>2</sub>	5,78	3,34	2,04	1,74	1,45	1,33	1,18
β-PbF <sub>2</sub>	5,93	3,43	2,10	1,785	1,48	1,36	1,21
Mg <sub>2</sub> Si	6,39	3,69	2,26	1,925	1,60	1,47	1,305
Na <sub>2</sub> S	6,53	3,78	2,31	1,965	1,63	1,50	1,33
Mg <sub>2</sub> Sr	6,765	3,90	2,39	2,04	1,69	1,55	1,38
Mg <sub>2</sub> Pb	6,84	3,94	2,42	2,06	1,705	1,57	1,39
SrCl <sub>2</sub>	6,98	4,04	2,48	2,11	1,75	1,60	1,42
K <sub>2</sub> S	7,39	4,275	2,61	2,22	1,85	1,70	1,51

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Массовые коэффициенты поглощения минералов на излучениях CuK<sub>α</sub> и FeK<sub>α</sub>

№ п/п	Минерал	Химическая формула	μ *, см <sup>2</sup> /г	
			CuK <sub>α</sub>	FeK <sub>α</sub>
1	Альбит	Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	33,3	64,1
2	Альмандин	Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	129,4	63,9
3	Ангидрид	CaSO <sub>4</sub>	78,1	146,4
4	Анортит	Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	52,2	98,7

№ п/п	Минерал	Химическая формула	ρ *, см <sup>2</sup> /г	
			CuK <sub>α</sub>	FeK <sub>α</sub>
5	Антигорит	Mg <sub>3</sub> [OH]4(Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	29,5	56,5
6	Арсенолит	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,1	113,7
7	Байерит	β-Al[OH]3	24,7	47,6
8	Барит	BaSO <sub>4</sub>	227,3	383,4
9	Бёмит	γ-AlO[OH]	28,7	55,2
10	Брусит	Mg[OH]2	23,9	45,4
11	Бромеллит	BeO	8,6	17,3
12	Бунзенит	NiO	41,5	78,5
13	Висмутин	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	222,8	396,9
14	Волластонит	Ca <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]	79,2	147,8
15	Вюстит	FeO	254,7	62,2
16	Вюрцит	ZnS	69,6	130,7
17	Галенит	PbS	220,4	394,5
18	Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230,4	58,5
19	Гипс	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	64,1	120,4
20	Гидрагиллит	Al[OH]3	24,7	47,6
21	Гюбнерит	MnWO <sub>4</sub>	158,0	211,1
22	Диаспор	HALO <sub>2</sub>	28,7	55,2
23	Диопсид	CaMg(Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	57,7	108,4
24	Доломит	CaMg[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	50,0	93,4
25	Ильменит	FeTiO <sub>3</sub>	187,6	153,7
26	Каменная соль	NaCl	74,6	143,1
27	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	75,5	140,3
28	Касситерит	SnO <sub>2</sub>	211,4	365,3
29	Каолинит	Al <sub>2</sub> [OH]4(Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	30,4	58,7
30	Кварц	SiO <sub>2</sub>	35,3	68,4
31	Клиноэпстатит	Mg <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	32,8	62,8
32	Колумбит	FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	141,4	172,7
33	Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,7	61,0
34	Куприт	Cu <sub>2</sub> O	48,2	90,6
35	Литаргит	PbO	224,6	400,0
36	Магнезит	Mg[CO <sub>3</sub> ]	19,8	37,7
37	Магнетит	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	238,0	59,6
38	Манганозит	MnO	222,8	54,9
39	Молибденит	MoS <sub>2</sub>	134,9	249,3
40	Муилит	3CaO · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,6	62,8
41	Мусковит	KAl <sub>2</sub> [OH]2(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )	42,8	81,9
42	Нефелин	Na(AlSiO <sub>4</sub> )	31,9	61,1
43	Окись вольфрама	WO <sub>3</sub>	138,8	259,0
44	Окись кадмия	CdO	206,4	368,2
45	Окись молибдена	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	133,7	244,2
46	Окись циркония	ZrO <sub>2</sub>	109,2	199,0
47	Ортоклаз	K(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	48,9	93,5
48	Периклаз	MgO	29,5	55,6
49	Пирит	FeS <sub>2</sub>	199,6	127,4
50	Пирроюзит	MnO <sub>2</sub>	184,1	49,5
51	Пирофиллит	Al <sub>2</sub> [OH]2(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	32,8	63,5
52	Пирротин	FeS	239,1	110,1
53	Платнерит	PbO <sub>2</sub>	210,4	375,0
54	Рутил, анатаз	TiO <sub>2</sub>	127,4	236,1

№ п/п	Минерал	Химическая формула	$\mu^*$ , см <sup>2</sup> /г	
			CuK $_{\alpha}$	FeK $_{\alpha}$
55	Сенармонит	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	239,3	406,8
56	Сидерит	FeCO <sub>3</sub>	162,0	46,6
57	Сурик	Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	219,7	391,3
58	Тальк	Mg <sub>3</sub> [OH] <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	32,1	61,7
59	Тенорит	CuO	44,6	84,0
60	Ферберит	FeWO <sub>4</sub>	165,8	212,2
61	Флюорит	CaF <sub>2</sub>	96,8	178,8
62	Форстерит	Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	31,8	60,8
63	Фтор-апатит	Ca <sub>5</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> F	87,3	162,8
64	Халькоширит	CuFeS <sub>2</sub>	148,7	117,5
65	Хризотил	Mg <sub>3</sub> [OH] <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	29,5	51,3
66	Цинкит	ZnO	50,0	92,5
67	Циркон	Zr[SiO <sub>4</sub> ]	84,8	155,9
68	Энстатит	Mg <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	32,8	62,8

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Массовые коэффициенты поглощения  $\mu^*$  для элементов, см<sup>2</sup>/г [62]

Атомный номер	Элемент	Излучение			
		MoK $_{\alpha}$	CuK $_{\alpha}$	CoK $_{\alpha}$	FeK $_{\alpha}$
		0,7107	1,542	1,790	1,937
1	H	0,38	0,46	0,48	0,49
2	He	0,18	0,37	0,52	0,64
3	Li	0,22	0,68	1,13	1,48
4	Be	0,30	1,35	2,42	3,24
5	B	0,45	3,06	4,67	5,80
6	C	0,70	5,50	8,50	10,7
7	N	1,10	8,51	13,6	17,3
8	O	1,50	12,7	20,2	25,2
9	F	1,93	17,5	36,6	33,0
10	Ne	2,67	24,6	37,2	46,0
11	Na	3,36	30,9	46,2	56,9
12	Mg	4,38	40,6	60,0	75,7
13	Al	5,30	48,7	73,4	92,8
14	Si	6,70	60,3	94,1	116
15	P	7,98	73,0	113	141
16	S	10,03	91,3	139	175
17	Cl	11,62	103	158	199
18	Ar	12,55	113	174	217
19	K	16,7	143	218	269
20	Ca	19,8	172	257	317
21	Sr	21,1	185	273	338
22	Ti	23,7	204	304	377
23	V	26,5	227	339	422

Атомный номер	Элемент	Излучение			
		MoK $\alpha$	CuK $\alpha$	CoK $\alpha$	FeK $\alpha$
		0,7107	1,542	1,790	1,937
24	Cr	30,4	259	392	490
25	Mn	33,5	284	431	63,6
26	Fe	38,3	324	59,5	72,8
27	Co	41,6	354	65,9	80,6
28	Ni	47,4	49,3	75,1	93,1
29	Cu	49,7	52,7	79,8	98,8
30	Zn	54,8	59,0	88,5	109
31	Ga	57,3	63,3	94,3	116
32	Ge	63,4	69,4	104	128
33	As	69,5	76,5	115	142
34	Se	74,0	82,8	125	152
35	Br	82,2	92,6	137	169
36	Kr	88,1	100	148	182
37	Rb	94,4	109	161	197
38	Sr	101,1	119	176	214
39	Y	109,9	129	192	235
40	Zr	17,2	143	211	260
41	Nb	18,7	153	225	279
42	Mo	20,2	164	242	299
44	Ru	23,4	185	272	337
45	Rh	25,3	198	293	361
46	Rd	26,7	207	308	376
47	Ag	28,6	223	332	402
48	Cd	29,9	234	352	417
49	In	31,8	252	366	440
50	Sn	33,3	265	382	457
51	Sb	35,3	284	404	482
52	Te	36,1	289	410	488
53	I	39,2	314	442	527
54	Xe	41,3	330	463	552
55	Cs	43,3	347	486	579
56	Ba	45,2	359	501	599
57	La	47,9	378	—	632
58	Ce	52,0	407	549	636
59	Pr	54,5	422	—	624
60	Nd	57,0	437	—	651
62	Sm	62,3	467	—	183
63	Eu	65,9	461	—	193
64	Gd	68,0	470	—	199
65	Tb	71,7	435	—	211
66	Dy	75,0	462	—	220
67	Ho	79,3	128	—	232
68	Er	82,0	133	—	242
69	Tm	86,3	139	—	257
70	Yb	88,7	144	—	265
71	Lu	93,2	151	—	281
72	Hf	96,9	157	—	291
73	Ta	100,7	164	246	305
74	W	105,4	171	258	320
76	Os	112,9	186	278	346

Атомный номер	Элемент	Излучение			
		MoK <sub>α</sub>	CuK <sub>α</sub>	CoK <sub>α</sub>	FeK <sub>α</sub>
		0,7107	1,542	1,790	1,937
77	Ir	117,9	194	292	362
78	Pt	123	205	304	376
79	Au	128	214	317	390
80	Hg	132	223	330	404
81	Tl	136	231	341	416
82	Pb	141	241	354	429
83	Bi	145	253	372	448
86	Rn	159	278	—	476
88	Ra	172	304	433	509
90	Th	143	327	460	536
92	U	153	352	488	566

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Значения  $t$  для различных уровней значимости  
(двусторонний критерий) [66]

Число степеней свободы $f$	Уровень значимости				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62
2	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41
8	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44
12	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,62	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97
18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
20	1,73	2,09	2,53	2,85	3,85
21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
25	1,71	2,06	2,48	2,79	3,73
26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69

Число степеней свободы $f$	Уровень значимости				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46
120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37
$\infty$	1,65	1,96	2,33	2,58	3,29

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Значение F для различных уровней значимости  
(односторонний критерий) [66]

$f_2$	$f_1$									
	1	2	3	4	5	6	8	12	24	$\infty$

Уровень значимости 0,01

1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6106	6234	6366
2	98,5	99,0	99,2	99,3	99,3	99,4	99,3	99,4	99,5	99,5
3	34,1	30,8	29,5	28,7	28,2	27,9	27,5	27,1	26,6	26,1
4	21,2	18,0	16,7	16,0	15,5	15,2	14,8	14,4	13,9	13,5
5	16,3	13,3	12,1	11,4	11,0	10,7	10,3	9,9	9,5	9,0
6	13,7	10,9	9,8	9,2	8,8	8,5	8,1	7,7	7,3	6,9
7	12,3	9,6	8,5	7,9	7,5	7,2	6,8	6,5	6,1	5,7
8	11,3	8,7	7,6	7,0	6,6	6,4	6,0	5,7	5,3	4,9
9	10,6	8,0	7,0	6,4	6,1	5,8	5,5	5,1	4,7	4,3
10	10,0	7,6	6,6	6,0	5,6	5,4	5,1	4,7	4,3	3,9
11	9,7	7,2	6,2	5,7	5,3	5,1	4,7	4,4	4,0	3,6
12	9,3	6,9	6,0	5,4	5,1	4,8	4,5	4,2	3,8	3,4
13	9,1	6,7	5,7	5,2	4,9	4,6	4,3	4,0	3,6	3,2
14	8,9	6,5	5,6	5,0	4,7	4,5	4,1	3,8	3,4	3,0
15	8,7	6,4	5,4	4,9	4,6	4,3	4,0	3,7	3,3	2,9
16	8,5	6,2	5,3	4,8	4,4	4,2	3,9	3,6	3,2	2,8
17	8,4	6,1	5,2	4,7	4,3	4,1	3,8	3,5	3,1	2,7
18	8,3	6,0	5,1	4,6	4,3	4,0	3,7	3,4	3,0	2,6
19	8,2	5,9	5,0	4,5	4,2	3,9	3,6	3,3	2,9	2,5
20	8,1	5,9	4,9	4,4	4,1	3,9	3,6	3,2	2,9	2,4
22	7,9	5,7	4,8	4,3	4,0	3,8	3,5	3,1	2,8	2,3
24	7,8	5,6	4,7	4,2	3,9	3,7	3,3	3,0	2,7	2,2
26	7,7	5,5	4,6	4,1	3,8	3,6	3,3	3,0	2,6	2,1
28	7,6	5,5	4,6	4,1	3,8	3,5	3,2	2,9	2,5	2,1
30	7,6	5,4	4,5	4,0	3,7	3,5	3,2	2,8	2,5	2,0
40	7,3	5,2	4,3	3,8	3,5	3,3	3,0	2,7	2,3	1,8
60	7,1	5,0	4,1	3,7	3,3	3,1	2,8	2,5	2,1	1,6
120	6,9	4,8	4,0	3,5	3,2	3,0	2,7	2,3	2,0	1,4
$\infty$	6,6	4,6	3,8	3,3	3,0	2,8	2,5	2,2	1,8	1,0

$f_2$	$f_1$								
	1	2	3	4	5	6	12	24	$\infty$

## Уровень значимости 0,05

1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
$\infty$	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афонов Н. И. Лабораторная эксцентриковая вибромельница. — «Приборы и техника эксперимента», 1959, № 1, с. 153.
2. Бардоши Д. Метод количественного минералогического анализа бокситов и материалов с помощью рентгеновского дифрактометра. — «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 6, с. 125—139.
3. Бачинская Л. Г., Зевин Л. С. Количественный фазовый анализ товарного хризотил-асбеста. — «Труды НИИасбестцемента», 1973, № 29.
4. Белецкий М. С., Ерусалимский М. И. Дифрактометрическое определение количества глинозема в электролите. — «Завод. лаб.», 1961, т. 27, № 6, с. 702—703.
5. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1957, 518 с.
6. Богданова Г. С., Орлова Е. М., Зевин Л. С. Фазовый состав ситаллов в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ . — «Известия АН СССР. Неорганические минералы», 1965, т. 1, № 11, с. 2009—2013.
7. Будько И. А. Методика количественного рентгеновского анализа халькопирита в медно-никелевых рудах. — «Обогащение руд», 1966, № 3, с. 39—42.
8. Быстриков А. С. К вопросу о количественном определении кварца на дифрактометре УРС-50И. — «Труды НИИСтройкерамики», 1963, вып. 24, с. 133.
9. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., Изд-во АН СССР, 1963, 450 с.
10. Вильсон А. Дж. Влияние положения образца на интенсивность, положение и ширину дифракционной линии в рентгеновском дифрактометре для поликристаллов. — «Кристаллография», 1971, т. 16, № 6, с. 1127—1130.
11. Волков О. С., Хейкер Д. М. Приставка к дифрактометру УРС-50И для фазового анализа. — «Завод. лаб.», 1960, т. 26, № 3, с. 363—364.
12. Волков О. С., Хейкер Д. М. Количественное определение клинкерных минералов при помощи дифрактометра. — «Труды НИИасбестцемента», 1963, № 16, с. 43—55.
13. Герасимов В. Н. К количественному анализу поликомпонентных систем. — «Учен. зап. НИИГеологии Арктики», 1967, № 10, с. 223—226.
14. Герасимов В. Н. К количественному анализу поликомпонентных систем методом дифрактометрии. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1970, № 7, с. 146—149.
15. Герасимов В. Н., Лебедев Г. В., Франк-Каменецкий В. А. О возможности использования дифракции рентгеновских лучей для количественного анализа глинистых поликомпонентных систем. — «Вопросы минералогии осадочных образований», т. 7. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1966, с. 32—47.
16. Гиллер Я. Л. Таблицы межплоскостных расстояний. М., «Недра», 1966, т. I, 362, с., т. II, 359 с.
17. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961, 604 с.

18. Глаголев А. А. Геометрические методы количественного анализа агрегатов под микроскопом. М., Гос. изд-во литературы комитета по делам геологии при СНК СССР, 1941, 263 с.
19. Горбунова З. Н. Рентген-дифрактометрический метод определения карбонатов, кварца и других минералов осадков. — «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 2, с. 125—130.
20. Гуткин Е. С., Скрипко И. Л. Рентгеновский метод определения количественного соотношения моногидратов глинозема в девонских бокситах. — «Советская геология», 1963, № 5, с. 133—138.
21. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969, 222 с.
22. Дриц В. А. О количественном фазовом рентгеновском анализе глинистых минералов. — «Кристаллография», 1961, т. 6, № 4, с. 530—535.
23. Дьяконов Ю. С. О возможности количественного рентгенографического определения каолинита, гидрослюд и монтмориллонитов. — «Рентгенография минерального сырья», 1963, № 3, с. 85—106.
24. Дьяконов Ю. С. О количественном рентгенографическом определении глинистых минералов. — В кн.: Физические методы исследования материалов осадочных пород. М., «Наука», 1966, с. 181—186.
25. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., Изд-во Моск. ун-та, 1961, 501 с.
26. Завьялова Л. Л. Исследование и разработка способов количественного рентгеновского фазового анализа. — Канд. дис. Иркутск, 1970.
27. Завьялова Л. Л., Ивойлов А. С. Влияние размера частиц на результаты количественного фазового анализа. — «Завод. лаб.», 1965, т. 31, № 8, с. 986—989.
28. Завьялова Л. Л., Ивойлов А. С. Использование способов добавок и разбавления в рентгеновском количественном фазовом анализе. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1970, вып. VI, с. 56—61.
29. Завьялова Л. Л., Ивойлов А. С., Васильев Е. К. Способы определения массового коэффициента рентгеновского поглощения. — «Рентгенография минерального сырья», 1964, № 4, с. 190—194.
30. Завьялова Л. Л., Ивойлов А. С., Шаронова А. В. К методике прямого дифракционного количественного анализа алюмокремневых сплавов. — «Завод. лаб.», 1967, т. 38, № 3, с. 303—305.
31. Заславский А. И. Прямой дифрактометрический метод количественного фазового анализа. — В кн.: V Межведомственное совещание по рентгенографии минерального сырья. Тезисы докладов. Киев, 1972, с. 30.
32. Зевин Л. С. Об учете влияния текстуры в количественном фазовом анализе. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1972, № 10, с. 46—50.
33. Зевин Л. С., Малинин Ю. С., Рязин В. П. Сравнение методов определения минералогического состава портландцементного клинкера. — «Техническая информация. Цементная и асбестоцементная промышленность», 1972, № 6, с. 16—20.
34. Зевин Л. С., Уманский М. М., Хейкер Д. М. Геометрические aberrации и оптимальные условия дифрактометрических измерений поликристаллов. — «Кристаллография», 1963, т. 8, № 4, с. 663—673.
35. Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Геометрия съемки в дифрактометре при проведении фазового анализа. — «Труды НИИасбестцемента», 1963, № 16, с. 3—24.
36. Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Методы съемки плоских крупнозернистых образцов в дифрактометре. — «Завод. лаб.», 1963, т. 29, № 2, с. 184—189.
37. Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. — М., Изд-во лит. по строительству, 1965, 362 с.
38. Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Многоканальный дифрактометр для количественного фазового анализа. — «Завод. лаб.», 1967, т. 33, № 12, с. 1576—1580.

39. Зевин Л. С., Щедрих Б. М., Зорина Т. А. Исследование инструментальных аберраций. — В кн.: X совещание по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. М., 1971, с. 74.

40. Ивойлов А. С., Денисова Л. Л. Рентгенографический способ определения кварца в минеральных смесях. — «Завод. лаб.», 1962, т. 28, № 6, с. 700—702.

41. Илларионов А. А. Определение содержания кварца и магнетита в железистых кварцитах методом рентгенографического анализа. — В кн.: 2-я Респ. науч.-техн. конференция по применению физ.-эксперимент. методов анализа рудных смесей. Тезисы докладов. Коммунарск, 1968, с. 27.

42. Иоффе Ю. К. О просчетах интенсивности на установках УРС-50ИМ. — «Завод. лаб.», 1967, т. 33, № 2, с. 250—252.

43. Каган А. С. Определение аморфной фазы по структурно независимым характеристикам рассеяния. — «Завод. лаб.», 1965, т. 31, № 5, с. 573—576.

44. Каган А. С. Об исключении влияния текстуры на интенсивность при рентгенографировании массивных образцов. — «Завод. лаб.», 1961, т. 27, № 6, с. 712—713.

45. К вопросу о стабилизации интенсивности излучения на дифрактометре. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1967, № 1, с. 76—91.

Авт.: Э. В. Суворов, В. В. Зубенко, В. Ф. Козловский, М. М. Уманский.

46. Китайгородский И. И., Павлушкин Н. М., Ходяковская Р. Я. Исследование возможности применения метода количественного рентгеновского анализа к стеклокристаллическим материалам. — «Неорганические материалы», 1966, т. 2, № 4, с. 726—736.

47. Ковалев Г. А. Влияние сухого растирания вещества на характер его дебаеграммы — «Записки Всесоюз. минерал. о-ва», 1957, т. 86, № 3, с. 401—403.

48. Кондратьева В. В. Рентгенографическое определение боратов. — «Недра», 1969, 246 с.

49. Конструкция автоматического дифрактометра для исследования монокристаллов ДАР-1. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1968, № 3, с. 130—144.

Авт.: Д. М. Хейкер, Э. Л. Лубе, А. В. Миренский и др.

50. Кринари Г. А. К методике определения количественного соотношения глинистых минералов в полиминеральных смесях. — В кн.: Физика минералов. Изд-во Казан. ун-та, 1971, вып. III, с. 67—85.

51. Кузнецов Ю. Н., Стахеев Ю. И. Механизация и автоматизация отдельных операций при спектральном анализе руд. — «Науч.-техн. бюлл. Цветная металлургия», 1962, № 5 (202), с. 38—44.

52. Кузнецова А. И. Исследование границ обнаружения элементов-примесей при эмиссионном спектральном анализе горных пород. — Канд. дис., Иркутск, 1970.

53. Куцыкович М. Б. Рентгенографический метод определения карбонатов, кварца и других минералов осадков. — «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 4, с. 141—142.

54. Куцыкович М. Б., Дьяконов Ю. С. Простой полуквантитативный рентгенографический метод определения глинистых минералов. — «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 1, с. 147—152.

55. Лабораторная мешалка. — «Завод. лаб.», 1972, т. 38, № 2, с. 184—185.

Авт.: Л. К. Мазан, В. Ф. Мальцев, В. П. Новак, К. Е. Бирюков.

56. Левин Б. З. Количественное рентгенографическое определение  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ . — «Цветные металлы», 1969, № 6, с. 59—60.

57. Левин Б. З. Возможность количественной оценки содержания  $\alpha$ -кварца и талька рентгенографическим методом. — «Рентгенография минерального сырья», 1970, № 7, с. 138—144.

58. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., «Наука», 1969, 336 с.

59. Лубе Э. Л., Хейкер Д. М. Автоматический рентгеновский дифрактометр с дискретной регистрацией и программным управлением для исследования поликристаллических образцов. — «Кристаллография», 1963, т. 8, № 3, с. 440—445.
60. Малинин Ю. С., Волков О. С., Рязин В. П. Рентгенографические характеристики трехкатионного силиката. — В кн.: Вяжущие материалы Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 80—89.
61. Мамаев В. С., Юзвак Л. А. Количественное определение рутила и анатаза на рентгеновском дифрактометре УРС-50И. — «Науч. труды Всесоюз. науч.-исслед. горнометаллург. ин-та цветной металлургии», 1955, № 9, с. 174.
62. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу, поликристаллов. М., Физматгиз, 1961. 863 с.
63. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957. 867 с.
64. Михеева И. В., Петрова Л. В. Разработка методики экспрессного фазового рентгенометрического анализа окислов и гидроксидов железа. — «Обогащение руд», 1969, № 3 (81), с. 49.
65. Многоканальный рентгеновский дифрактометр ДРПМК-2,0 для количественного фазового анализа поликристаллов. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1972, вып. 10, с. 3—17.  
Авт.: Ю. С. Григорьев, А. А. Евграфов, Л. С. Зевин, Н. И. Комяк и др.
66. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1960, 360 с.
67. Нечволодов А. Б. Количественный анализ методом гомологических пар. — В сб.: Рентгенография в применении к исследованию материалов. М., ОНТИ, 1936, с. 514—516.
68. Погадаева Т. М., Токер Н. И. Диэлектрическая проницаемость как косвенный критерий для определения содержания асбеста в руде. — «Науч. труды ВНИИпроектасбеста», вып. VII, 1968, с. 81—90.
69. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, под ред. Г. Брауна. М., «Мир», 1965. 599 с.
70. Рентгенография в физическом металловедении под ред. Ю. А. Багаряцкого. М., Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1961.
71. Рылов Г. М., Голубева Г. А. Исследование двухкомпонентных смесей глинистых минералов методами рентгенографии и инфракрасной спектроскопии. — В кн.: Количественный анализ минералов и горных пород физическими методами. Новосибирск, Ред.-изд. отдел Сиб. отделения АН СССР, 1965, с. 51—55.
72. Салынь А. Л. К методике рентгеновского количественного фазового анализа глин. — В кн.: V межведомственное совещание по рентгенографии минерального сырья. Тезисы докладов. Киев, 1972, с. 35—57.
73. Сидоренко Г. А. Рентгенографический определитель урановых и ураносодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960, 115 с.
74. Современные методы минералогического исследования. Часть II, М., «Недра», 1969.
75. Соколова М. Ф., Борзов А. С. Трехкассетная фокусирующая рентгеновская камера. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1967, № 1, с. 216—225.
76. Температурная стабилизация диэлектрической проницаемости ситаллов на основе кордиерита. — «Известия АН СССР. Неорганические материалы», 1971, т. 7, № 6, с. 1009—1012.  
Авт.: Г. С. Богданова, Е. М. Орлова, З. Г. Безсмертная и др.
77. Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1960, 346 с.
78. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., «Металлургия», 1969, 496 с.
79. Ушатинский И. Н., Килимник Б. К., Овчинников С. И. Рентгеноструктурный анализ глинистых минералов. — «Труды Зап.-Сиб. НИГНИ», 1970, № 35, с. 27—64.

80. Фазовый химический анализ руд и минералов. М., Изд-во ЛГУ, 1962, 202 с.

81. Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки. М., «Недра», 1972, 160 с.

Авт.: М. Н. Федорова, К. С. Криводубская, Г. Н. Осокина, Т. И. Костоусова.

82. Федорова Н. Н., Агуф И. А. Рентгеновский фазовый анализ смесей модификаций  $PbO_2$  — «Завод. лаб.», 1964, т. 30, № 6, с. 727—728.

83. Фертельмейстер Я. Н., Бабченко И. Л., Дун Д. Л. Рентгенографическое определение кварца в породной и угольной пыли. — «Завод. лаб.», 1955, т. 21, № 6, с. 702—706.

84. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963, 380 с.

85. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Количественный дифрактометрический анализ при малых содержаниях определяемой фазы. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1969, № 4, с. 60—63.

86. Хейкер Д. М., Лубе Э. Л., Андрианова М. Е. Автоматические рентгеновские дифрактометры для монокристаллов. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1970, № 6, с. 193—221.

87. Хейкер Д. М., Мымрин В. А., Яковлев И. И. Методика точных измерений интегральной интенсивности отражений от монокристаллов. — «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», 1967, № 1, с. 39—62.

88. Ходаков Г. С. Основные методы дисперсного анализа порошков. М., Гос. изд-во лит. по строительству, 1968.

89. Худсон Х. Статистика для физиков. М., «Мир», 1967. 238 с.

90. Шапиро М., Курдиновский Ю. Рентгенографическое изучение качества шамотового кирпича. — «Сталь», 1933, № 9, с. 77—83.

91. Швайковская Е. О. Определение процентного содержания окислов железа в их смеси по данным рентгеноструктурного анализа. — «Завод. лаб.», 1956, т. 22, № 3, с. 316—317.

92. Штремель М. А., Капуткина Л. М., Сабсай А. И. Погрешности измерения интенсивности в дифрактометрии. — «Завод. лаб.», 1969, т. 35, № 8, с. 947—954.

93. Экспрессный рентгеновский количественный фазовый анализ сульфидов меди, железа и никеля. — «Завод. лаб.», 1971, т. 37, № 1, с. 34—35. Авт.: А. Г. Бегишев, В. Э. Клец, В. А. Лиопо, А. И. Шкурко.

94. Эренбург Б. Г. Некоторые возможности применения рентгеновского анализа поликристаллов при геологических исследованиях. — «Известия АН СССР. Сер. физ.», 1956, т. 20, № 7, с. 764—769.

95. Эренбург Б. Г. О применении рентгеновского анализа при геологических исследованиях. — «Разведка и охрана недр», 1955, № 1, с. 19—29.

96. Alegre R. Generalisation de la methode d'addition pour l'analyse quantitative par diffraction X. — «Bull. Soc. franc. mineral. et crystallogr.», 1965, v. 88, N 4, p. 569—574.

97. Alexander L., Klug H. P. Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. — «Anal. Chem.», 1948, v. 20, N 10, p. 886—889.

98. Armbruster J. C. Dosage par diffraction X de l'hematite dans les mineraux de fer. — «Bull. Soc. franc. mineral. et crystallogr.», 1963, v. 86, N 2, p. 190—192.

99. ASTM. Powder diffraction file.

100. Baish H. Dean. Quantitative mineralogic analysis of carbonate rocks. «Texas. J. Sci.», 1964, v. 16, N 2, p. 172—180.

101. Berry P. F., Furuta T., Rhodes J. R. Particle size effects in radioisotope X-ray spectrometry. «Advances in X-ray Analysis», 1969, v. 12, p. 612—632.

102. Berger R. L., Frohnsdorff C. J. C., Harris P. H., Johnson P. D. Application of X-ray Diffraction to Routine Mineralogical Analysis of Portland Cement. — «Symposium on the structure of portland cement paste and concrete», Washington, 1966, p. 234—250.

103. Bezjak A. X-ray quantitative analysis of multiphase systems. — «Groat. Chem. Acta», 1961, v. 33, N 4, p. 197—200.
104. Bezjak A., Jelenic I. Correction of preferential crystallite orientation in X-ray quantitative analysis. Quantitative X-ray determination of Ca(OH)<sub>2</sub>. — «Croat. Chem. Acta», 1965, v. 37, N 4, p. 255—264.
105. Bezjak A., Fris-Gacesa T., Uzelac V., Arapovic J. The quantitative X-ray analysis of bauxite I. — «Croat. Chem. Acta», 1962, v. 34, p. 51—63.
106. Bloss F. D., Frenzel G., Robinson P. D. Reducing preferred orientation in diffractometer samples. — «Amer. Miner.», 1967, v. 52, N 7—8, p. 1243—1247.
107. Borg I. Y., Smith D. K. Calculated powder patterns. Part I. Five plagioclases. — «Amer. Mineral», 1968, v. 53, N 9—10, p. 1709—1723; 1969, v. 54, N 1, 2, p. 163.
108. Bradshaw P. M. D. Measurement of the modal composition of a granitic rock powder by point-counting, infra-red spectroscopy and X-ray diffraction. — «Mining Mag.», 1967, v. 36, N 277, p. 94—100.
109. Brehler B. Über die Messung von Massenschwächungskoeffizienten bei der Phasenanalyse mit Zählrohrgoniometer. — «Beiträge zur Miner. und Petrog.», 1957, Bd. 6, N 1, S. 52—58.
110. Bristol C., Calvert Quantitative determination of minerals in some metamorphosed volcanic rocks by X-ray powder diffraction. — «Canad. J. Earth. Sci.», 1968, v. 5, N 2, p. 235—242.
111. Brindley G. W. The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys considered in relation to the determination of crystalline substances by X-ray method. — «Phil. Mag.», 1945, v. 36, p. 347—369.
112. Bromberger S. H., Hayes J. B. Quantitative determination of calcite-dolomite-apatite mixture by X-ray diffraction. — «J. Sedim. Petrol.», 1966, v. 36, N 2, p. 358—361.
113. Buist D. S. The Geiger counter X-ray diffractometer for determining the rutile content of heavy mineral separations of beach sands. — «J. Sedim. Petrol.», 1963, v. 33, N 4, p. 945—947.
114. Bystrom-Asklund A. M. Sample cups and a technique for side ward packing of X-ray diffractometer specimens. — «Amer. Min.», 1966, v. 51, p. 1233—1237.
115. Carl H. P. Quantitative mineral analysis with a recording X-ray diffraction spectrometer. — «Amer. Min.», 1947, v. 32, N 9—10, p. 508—517.
116. Clark G. L., Loranger W. F., Bodnar S. J. Diffraction analysis for silica. — «Anal. Chem.», 1954, v. 26, N 9, p. 1413—1416.
117. Clark G. L., Reynolds D. H. Quantitative analysis of mine dusts by X-ray diffraction method. — «Ind. and Eng. Chem.», 1936, v. 8, N 1, p. 36—40.
118. Cooper M. J. X-ray absorption coefficients for certain metals — «Acta Cryst.», 1965, v. 18, N 4, p. 813.
119. Cooper M. J. The Effects of porosity and impurity on X-ray integrated intensities for powders. — «Phil. Mag.», 1965, v. 11, N 113, p. 969—975.
120. Copeland L. E., Bragg R. H. Preparation of sampls for the Geiger counter diffractometer. — «ASTM. Bulletin», 1958, N 228, p. 56—60.
121. Copeland L. E., Bragg R. H. Quantitative X-ray Diffraction analysis. — «Anal. Chem.», 1958, v. 30, N 2, p. 196—201.
122. Crable J. V. Quantitative determination of chrysotile, amosite and crocidolite by X-ray diffraction. — «Amer. Indust. Hygiene Assoc. Journ.», 1966, v. 27, N 5—6, p. 293—298.
123. Davies T. T. Hooper P. R. The determination of the calcite: aragonite ratio in mollusk shells by X-ray diffraction. — «Miner. Mag.», 1963, v. 33, N 262, p. 608—612.
124. De Mumburum L. E. X-ray diffraction changes by K loss from orthoclase and microcline feldspars. — «Soil Science», 1963, v. 96, N 6, p. 428—430.

125. Desper C. P., Stein P. S. Randomization of orientation of films and fibers. — «Polymer Letters», 1967, v. 5, p. 893—900.
126. Devine S. B., Ferrell R. E., Billings G. K. A quantitative X-ray diffraction technique applied to fine grained sediments of the deep gulf of Mexico. — «J. Sedim. Petr.», 1972, v. 42, N 2, p. 468—475.
127. Drever J. J. The separation of clay minerals by continuous particle electrophoresis. — «Amer. Min.», 1969, v. 54, N 5—6, p. 937—942.
128. Diebold F. E., Lemish J., Hiltrop C. L. Investigation of quantitative techniques for mineral content of carbonate rocks. — «Geol. Soc. Amer. Spec. Paper.», 1963, N 73, p. 82—83.
129. Driz V. A., Salin A. L. On the quantitative phase analysis of clays. — «Intern. Clay Confer. Preprints. Madrid, 1972, p. 577—588.
130. Duwez P., Odell F. Quantitative analysis of cubic and monoclinic zirconia by X-ray diffraction. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1949, v. 32, N 5, p. 180—183.
131. Engelhardt W. Über die Möglichkeit der quantitative Phasen Analyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. — «Z. Kristallogr.», 1955, Bd. 106, s. 430—459.
132. Engelhardt W. Möglichkeiten der quantitativen Röntgenanalyse von Mineralgemischen. — «Geol. Rundschau», 1955, Bd. 43, N 2, s. 568—572.
133. Engelhardt W., Haussühl S. Röntgenographische Phasenanalyse grobkristalliner Gesteine. — «Chemie der Erde», 1960, Bd. 20, s. 155—161.
134. Fauvarque F. Dosage par diffraction X du pyrophosphate de tetrasodique dans le tripolyphosphate de sodium. — «Ind. Chimique», 1954, v. 41, p. 44—45.
135. Fiedler G. Quantitative röntgenographische Phasenanalyse von Mineralien. Teil I. Bestimmung von Quarz, Kaolinit und Montmorillonit. — «Z. für angew. Geol.», 1966, Bd. 12, N 3, s. 130—135.
136. Flörke O. W., Saafeld H. Ein Verfahren zur Herstellung texturfreier Röntgenpulverpräparate. — «Z. Kristallogr.», 1955, Bd. 106, s. 460—466.
137. Franzini M., Schiffino L. On the X-ray determination of the iron-magnesium ratio in biotites. — «Z. Kristallogr.», 1965, Bd. 122, s. 100—107.
138. Frevel L. K. Computation aids for identifying crystalline phases by powder diffraction. — «Anal. Chem.», 1965, v. 37, N 4, p. 471—480.
139. Frost M. T., Whitehead D. G. A numerical control system for an X-ray powder diffractometer. — «J. Phys. E. Scient. Instrum.», 1970, v. 3, N 11, p. 942—944.
140. Gacsa T., Jelenic I. Determination of correction factor for preferential crystallite orientation in quantitative X-ray analysis of calcium hydroxide. — «Croat. Chem. Acta», 1967, v. 39, N 1, p. 59—63.
141. Gibbs R. J. Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting techniques. — «Amer. Min.», 1965, v. 50, N 5—6, p. 741—751.
142. Gibbs R. J. Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analysed. — «Clay Minerals», 1967, v. 7, p. 79—90.
143. Giessen B. C., Cordon G. E. X-ray diffraction. New high-speed technique based on X-ray spectrography. — «Science», 1968, v. 159, p. 973.
144. Gude A. J., Hathaway J. C. A diffractometer mount for small samples. — «Amer. Min.», 1961, v. 46, N 7—8, p. 993—998.
145. Harrison R. J., Paskin A. The effect of granularity on the diffracted intensity in powders. — «Acta Crystallogr.», 1964, v. 17, N 4, p. 325—331.
146. Hiltrop C. L., Lemish J. A method for determination the relative abundance and composition of calcite and dolomite in carbonate rocks. — «Proc. Iowa Acad. Sci.», 1960, v. 67, p. 237—245.
147. Holmquist S. B., Berry T. E., Zweil L. Quantitative X-ray analysis of silica minerals. — «Amer. Ceram. Soc. Bull.», 1958, v. 37, N 7, p. 317—321.

148. H<sup>o</sup>pkins J. I. Low-energy X-ray attenuation measurements for elements of low atomic number. — «J. Appl. Phys.», 1959, v. 30, N 2, p. 185—187.
149. H o s o y a S. Survey of Results for ionic crystals and metallic oxides, carbides and nitrides. — «Acta Crystal.», 1969, v. A25, N 1, p. 243—248.
150. Hughes R. J., Bohor B. Random clay powders prepared by spray-drying. — «Amer. Min.», 1970, v. 55, N 9—10, p. 1780—1786.
151. International Tables for X-ray crystallography. Vol. III, London, 1962.
152. I w a i S., U d a g a w a S. Determination of quartz by a Geiger counter X-ray spectrometer. — «J. Ceram. Assoc. Japan.», 1954, v. 62, N 703, p. 753—757.
153. J a h a n b a g l o o I. C., Z o l t a i T. Quantitative Analysis with calculated X-ray Powders Patterns. — «Anal. Chem.», 1968, v. 40, N 11, p. 1739—1741.
154. J e n ĉ e k L. A., Z a j c A., D r ž a j B. Kvantitativno določanje vsebnosti montmorilonita, kremenata, in kristobalita v nekaterih jugoslovanskih bentonitih z zarki X. — «Rud. metal. zb.», 1968, N 3, s. 287—305.
155. J e n n i n g s L. D. Current status of the I. U. Cr. Powder Intensity Project. — «Acta Cryst.», 1969, v. A25, N 1, p. 217—222.
156. J o h n s o n G. G., V a n d J. V. Computerized multiphase X-ray powder diffraction identification system. — «Advances in X-ray analysis», 1968, v. 11, p. 376.
157. J o h n s o n W., A n d r e w s K. W. Quantitative X-ray examination of aluminosilicates. — «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1962, v. 61, p. 724—752.
158. J u m p e r t z E. A. Die exakte röntgenographische quantitative Gemenge-Analyse. — «Forsch. Miner.», 1965, Bd. 42, N 1, s. 87—112.
159. K a l m a n A. L'italanos modszor több komponensű kristalyos rendszerek kvantitativ röntgendiffracios elemzése. — «Magyar. Kem. folyoirat.», 1965, Bd. 71, N 6, S. 257—260.
160. K a r l a k R. F., B u r n e t t D. S. Quantitative Phase Analysis by X-ray diffraction. — «Anal. Chem.», 1966, v. 38, N 12, p. 183—187.
161. K a y K. Rapid quartz analysis by X-ray spectrometry. — «Amer. Ind. Hygiene Assoc. Annot.», 1950, v. 11, p. 185—194.
162. K e y s e r W. L. de. Quantitative analysis by X-ray diffraction of the phase transformations of silica. — «Silicates industr.», 1951, v. 16, p. 296—299.
163. K i n t e r E. B., D i a m o n d S. A new method for preparation and treatment of oriented-aggregate specimens of soil clays for X-ray diffraction. — «Soil Science», 1956, v. 81, N 2, p. 111—121.
164. K l u g H. P., A l e x a n d e r L., K u m m e r E. X-ray diffraction analysis of crystalline dusts. — «J. Ind. Hygiene and Toxic.», 1948, v. 30, p. 166—171.
165. K l u g H. P. Quantitative analysis of powder mixtures with the Geiger-counter spectrometer. — «Anal. Chem.», 1953, v. 25, N 5, p. 704—708.
166. L e g r a n d C., B e r t r a n d A. Sur la dosage de la calcite dans les mineraux argileux par diffraction des rayons X. — «Bull. Soc. franc. ceram.», 1960, N 47, p. 83—91.
167. L e g r a n d C., T e r t i a n L., T e r t i a n R. Etude des melanges boehmite-hidrargillite. — «Compt. rend.», 1953, v. 236, N 4, p. 392—394.
168. L e r o u x J. Method for finding mass-absorption coefficients by empirical equations and graphs. — «Advances in X-ray Analysis», 1961, v 5, p. 153—160.
169. L e r o u x J., L e n n o x D. H., K a y K. Direct quantitative X-ray analysis by diffraction-absorption technique. — «Anal. Chem.», 1953, v. 25, N 5, p. 741—745.
170. L e r o u x J., M a h m u d M. Influence of goniometric arrangement and absorption in qualitative and quantitative analysis of powders by X-ray diffractometry. — «Applied. Spectr.», 1960, v. 14, N 5, p. 131—134.
171. L e r o u x J., M a h m u d M. Influence of goniometric arrangement and absorption in qualitative and quantitative analysis of powders by X-ray diffractometry. — «Advances in X-ray Analysis.», 1960, v. 3, p. 337—348.

172. Lertz H., Krämer V. Ein Verfahren zur Herstellung texturfreier Röntgen-pulverpräparate von Drehasche. — «Neues Jahrb. Miner. Monat.», 1966, N 2, s. 50—59.
173. Levy I. Quantitative determination of quartz in rocks containing calcite by X-ray diffraction. — «Israel J. Chem.», 1964, v. 2, N 2, p. 71—73.
174. Mack M., Parrish W. Seemann-Bohlin X-ray Diffractometry Comparison of aberrations and intensity with conventional diffractometer. — «Acta Cryst.», 1967, v. 23, N 5, p. 693—700.
175. Mack M., Spielberg N. Statistical factors in X-ray intensity measurements. — «Spectrochim. Acta», 1958, v. 12, N 2—3, p. 169—178.
176. McCreery G. L. Improved mount for powdered specimens used on the Geiger-counter X-ray spectrometer. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1949, v. 32, p. 141—146.
177. Meyer-Golds W. Die experimentellen Grundlagen für Röntgenabsorption Messungen an festen chemischen Verbindungen in Filterpapier. — «Ann. Phys.», 1939, Bd. 36, s. 651—679.
178. Miller W. E., Hill W. E. A method for permanent mounting of powder samples for X-ray diffraction analysis. — «J. Sedim. Petrol.», 1964, v. 34, N 4, p. 848—850.
179. Mitchell W. A. A method for quantitative mineral analysis by X-ray powder diffraction. — «Miner. Mag.», 1960, v. 32, N 249, p. 492—499.
180. Moore C. A. The use of X-ray diffraction for the quantitative analysis of naturally occurring multicomponent mineral systems. — «Southeast. Geol.», 1965, N 3, p. 139—158.
181. Moore A. C. A method for determining mineral compositions by measurement of the mass absorption coefficient. — «Amer. Min.», 1960, v. 54, N 7—8, p. 1180—1189.
182. Moore A. E. Comparison of the results obtained for the compound composition of portland cements by X-ray diffraction, microscopy, and wet chemical methods. — «Analysis of calcareous Materials, S. C. I. Monograph», 1964, N 18, p. 372—386.
183. Morand M., Kichl M. Phase determination in silica bricks. — «Silicates Ind.», 1958, v. 23, p. 248—252.
184. Muller R. L. Volume Fraction analysis of phases in textured alloys. — «Trans. Amer. Soc. for Metals.», 1968, v. 61, N 3, p. 592—597.
185. Naray-Szabo I., Peter E. Einfaches Verfahren zur quantitativen diffraktometrischen Bestimmung von kristallinen Phasen. — «Chimia», 1964, v. 18, N 8, s. 275—277.
186. Naray-Szabo I., Peter E. Eine Röntgenkartei zur quantitativen Bestimmung von kristallinen Phasen mit dem Diffractometer. — «Tschermaks miner. und petrogr. Mitt.», 1965, b. 10, N 1, s. 120—124.
187. Naray-Szabo I., Peter E. Die quantitative Phasenanalyse in der Tonmineralforschung. — «Acta geol. Acad. Scient. Hung.», 1967, b. 11, N 4, s. 347—356.
188. Navias L. Quantitative determination of the development of mullite inferred dyes by an X-ray method. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1925, v. 8, p. 296—302.
189. Niskanen E. Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. — «Amer. Min.», 1964, v. 49, N 5—6, p. 705—714.
190. Niskanen E. Quantitative mineral analysis of kaolin bearing rocks by X-ray diffraction. — «Anal. Chem.», 1964, v. 36, N 7, p. 1268—1270.
191. Nordstrand R. A., Lincoln A. J., Carnevale A. Determination of metallic platinum in platinum-alumina catalysts by X-ray diffraction. — «Anal. Chem.», 1964, v. 36, p. 819—824.
192. Norrish K., Taylor R. M. Quantitative X-ray diffraction analysis. — «Clay-minerals Bull.», 1962, v. 5, N 28, p. 98.
193. Nutter J. C. A non-dispersive on-stream X-ray diffractometer for the cement industry. — «Cement technology», 1972, N 2, p. 55—58.

194. Ohlberg S. M., Strickler D. M. Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1962, v. 45, N 4, p. 120—171.
195. Ojalora G., Heiss H. H., Jarosewich E. Modal analysis of igneous rocks by X-ray diffraction methods with examples from St. Paul's rock and an olivine nodule. — «Amer. J. Sci.», 1969, v. 267, p. 822—840.
196. Overkott E. Petrologische Untersuchungen an Trachyttuffen des Siebengebirges unter besonderer Berücksichtigung der trachytischen Bestandteile. — «Neues Jahrbuch f. Miner.», 1961, Bd 95, N 3, s. 337—369.
197. Park R. G. Electrophoretic separation and fractionation of clay minerals. — «Amer. Min.», v. 1969, v. 54, N 9—10, p. 1473—1476.
198. Parrish W. X-ray and elektron methods of analysis. N.-Y. 1968, p. 1—34.
199. Parrish W., Mack M. Seemann-Bohlin X-ray Diffractometry. I. Instrumentation. — «Acta Cryst.», 1967, v. 23, N 5, 687—692.
200. Peter E. Die quantitative Bestimmung der Klinkermineralien mit dem Diffractometer. — «Cement and concrete research.», 1971, Bd. 1, S. 105—111.
201. Peter E., Kalman A. Quantitative X-ray analysis of crystalline multicomponent system. — «Acta Chim. Acad. Hungr.», 1964, v. 41, N 4, p. 413—422.
202. Peters T. Zur quantitative röntgenographischen Bestimmung von Albit und Kalifeldspar in pelitischen Sedimentfrankonien. — «Schweiz. miner. und petrogr. Mitt.», 1965, Bd. 45, N 1, S. 115—121.
203. Petruk W. The analysis of rockes and ores by X-ray diffractometer. — «Canad. Min.», 1964, v. 8, N 1, p. 68—85.
204. Pierce J. W., Siegel F. R. Quantification in clay mineral studies of sediments and sedimentary rocks. — «J. Sedim. Petr.», 1969, v. 39, N 1, p. 187—193.
205. Polakovic J. Vzorkovnica pre male mnozstva vzorky k röntgenometri. — «Silikaty», 1967, v. 11, N 2, p. 147—152.
206. Quakernaat J. Direct diffractometric quantitative analysis of synthetic clay minerals mixtures with molybdenite as orientation indicator. — «J. Sedim. Petr.», 1970, v. 40, N 1, p. 506—513.
207. Quakernaat J., Gastner M. A sample changer for oriented clay aggregates in X-ray Diffraction. — «J. Sedim. Petr.», 1968, v. 38, N 1, p. 250—253.
208. Rex R. W. Numerical control X-ray powder diffractometry. — «Advances in X-ray Analys.», v. 10, p. 366.
209. Rösch H. Die quantitative röntgenographische Phasenanalyse ein vergleich verschiedener Analysen Verfahren. — «Neues Jahrbuch für Miner. Abhandl.», 1968, Bd. 108, N 3, s. 271—291.
210. Runnels D. D. Errors in X-ray analysis of carbonate deu to solid-solution variation in composition of component mineral. — «J. Sedim. Petr.», 1970, v. 40, N 4, p. 1158—1166.
211. Sagel K. Tabellen zur Rentgenstrukturanalyses. Berlin, 1958.
212. Sanderson B. S., MacCardle L. E. A dual counter X-ray analyzer for the rapid quantitative analysis of two-phase systems. — «Advances in X-ray Analysis», 1966, v. 9, p. 202—207.
213. Savitzky A., Golay J. Smoothing and Differentiation of data by simplified least squares procedures. — «Anal. Chem.», 1964, N 8, p. 1627—1639.
214. Schliephake R. W. Beitrage zur quantitative röntgenographischen Mineralbestimmung in Grubenstahben. — «Bergbau Archiv.», 1958, Bd. 19, N 2, s. 113—128.
215. Schliephake R. W. Verfahren zur routinemäßigen Röntgenographischen Quartzbestimmung in Grubenstauben des Steinkohlenbergbaus. — «Gluckauf.», 1963, Bd. 99, N 2, S. 79—83.
216. Schliephake R. W., Grimberg W. Vorrichtung für die

Messung der Absorption von Röntgenstrahlen in Pulverpräparaten. — «Zeit. für Instr. Kunde.», 1962, Bd. 70, N 12, s. 295—299.

217. Schmelzer L. L. A rapid X-ray diffraction method for the determination of quartz in industrial dusts. — «Amer. Ind. Hygiene Ounpat. Medic.», 1951, v. 3, p. 421—428.

218. Shimazu M. Effect of particle size on absorption of X-ray reflected from mixed powder. General intensity formula. — «Min. Journal.», 1967, v. 5, N 3, p. 180—198.

219. Shimazu M., Hosoya S. Effect of particle size on absorption of X-ray reflected from mixed powder. Extra absorption coefficient. — «Min. Journal.», 1968, v. 5, N 4, p. 239—248.

220. Shoemaker R. S., Harris D. L. Quantitative use of X-ray diffraction for analysis of iron oxides in gogebic tactionite of Wisconsin. — «Mining Engineering», 1955, v. 7, N 5, p. 476—480.

221. Sirota N. N. Survey of Results in the Determination of X-ray Intensities and Structure Factors for Metals, Alloys and Covalent Compounds. — «Acta Cryst.», 1969, v. A25, N 1, p. 223—243.

222. Smolczuk H. G. Grundsätzliche Fragen zur Anwendung der Röntgen-Phasenanalyse in der Zementchemie. — «Zement — Kalk — Gips.», 1961, Bd. 14, N 9, s. 391—399.

223. Spurr R. A., Myers H. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. — «Anal. Chem.», 1957, v. 29, N 5, 760—762.

224. Sturm E., Lodding W. Correction for preferred orientation of plate-like particles in diffractometric powder analysis. — «Acta Cryst.», 1968, v. A24, p. 650—653.

225. Svoboda V., Gerbatsch R. On the definition of limiting values for the detection power. — «Zeit. Analyt. Chemie.», 1968, Bd. 242, N 1, s. 1—12.

226. Talvitie N. A., Brever L. W. Separation and analysis of dust in lung tissue. — «Amer. Ind. Hygiene Assoc. J.», 1962, v. 23, N 1, p. 58—61.

227. Tatlock D. B. Rapid modal analysis of some felsic rocks from calibrated X-ray diffraction patterns. — «Geol. Surv. Bull.», 1966, N 1209, p. 41.

228. Tennant C. B., Berger R. W. X-ray determination of dolomite-calcite ratio of a carbonate rock. — «Amer. Min.», 1957, v. 42, N 1—2, p. 23—29.

229. Theisen A. A., Bellis E. Quantitative analysis of clay mineral mixtures by X-ray diffraction. — «Nature», (Ehgl.), 1964, v. 204, N 4964, p. 1228—1230.

230. Under H. Die quantitative röntgenographische Phasenanalyse von Mineralien. Teil II. Bestimmung von Tonmineralien. — «Zeit. angew. Geol.», 1966, Bd. 12, N 4, s. 197—198.

231. Van der Marel H. W. Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. — «Contrl. Miner. and Petrol.», 1966, v. 12, N 1, p. 96—138.

232. Victoreen J. A. The calculation of X-ray mass absorption coefficients. — «J. Appl. Phys.», 1949, v. 20, p. 1141—1147.

233. Vrgoc K. Rendingenska kvantitativna analiza kvarca. — «Cement» (Югослав.), 1965, N 4, p. 133—137.

234. Weber J. N., Smith F. G. Rapid determination of calcite-dolomite ratios in sedimentary rocks. — «J. Sedim. Petrol.», 1961, v. 31, N 1, p. 130—131.

235. Weiss R. X-ray determination of elektron distributions. Amsterdam, 1966.

# О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<b>Глава I. Методы рентгенографического количественного фазового анализа . . . . .</b>	<b>8</b>
§ 1. Теоретические основы . . . . .	8
§ 2. Полный анализ n-фазной системы . . . . .	14
§ 3. Анализ системы с известным массовым коэффициентом поглощения . . . . .	25
§ 4. Метод внутреннего стандарта . . . . .	29
§ 5. Методы добавок и разбавления . . . . .	32
§ 6. Методы, не требующие использования чистых фаз (безэталоновые методы) . . . . .	37
§ 7. Определение содержания аморфной фазы . . . . .	42
<b>Глава II. Аппаратура для количественного фазового анализа . . . . .</b>	<b>46</b>
§ 1. Рентгеновские камеры и денситометры . . . . .	46
§ 2. Рентгеновские дифрактометры . . . . .	48
§ 3. Специализированные дифрактометры для количественного фазового анализа . . . . .	60
<b>Глава III. Этапы проведения анализа . . . . .</b>	<b>69</b>
§ 1. Качественный фазовый анализ . . . . .	69
§ 2. Выбор метода анализа . . . . .	75
§ 3. Выбор материала внутреннего и внешнего стандартов . . . . .	76
§ 4. Отбор пробы, приготовление искусственных смесей, препарирование . . . . .	79
§ 5. Измерение интенсивности дифракционных пиков . . . . .	88
§ 6. Выбор оптимальных условий работы дифрактометра . . . . .	95
§ 7. Определение массового коэффициента поглощения рентгеновских лучей . . . . .	102
<b>Глава IV. Погрешности количественного фазового анализа . . . . .</b>	<b>109</b>
§ 1. Оценка погрешности результатов анализа . . . . .	109
§ 2. Погрешности метода анализа . . . . .	120
§ 3. Погрешности, связанные с подготовкой образца . . . . .	129
§ 4. Аппаратурные погрешности . . . . .	138
§ 5. Оценка порога чувствительности анализа . . . . .	141

Глава V. Количественный фазовый анализ горных пород . . . . .	144
§ 1. Кварц силикаты . . . . .	144
§ 2. Окислы и сульфиды . . . . .	149
§ 3. Глинистые минералы . . . . .	153
§ 4. Карбонаты . . . . .	160
Приложения . . . . .	164
Список литературы . . . . .	172

*Лев Саулович Зевин; Людмила Львовна Завьялова*

#### КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Редактор издательства А. М. Антокольская.  
Технический редактор А. Г. Иванова.

Обложка художника А. Е. Чучканова.  
Корректор Л. И. Окронгло.

Сдано в набор 14/XI 1973 г. Подписано в печать 28/II 1974 г. Т-04828.  
Формат 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага № 2. Печ. л. 11,5. Уч.-изд. л. 12,43.  
Тираж 2600 экз. Заказ № 651/4261—14. Цена 62 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.  
Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.

62 коп.

1422

НЕДРА · 1974