



Quantitative phase analysis

KVANTITATIVNÍ FÁZOVÁ ANALÝSA

Jaroslav Fiala, Michal Kolega

Nové technologie – Výzkumné centrum, Západočeská univerzita Plzeň, Universitní 22, 306 14 Plzeň

Keywords

quantitative x-ray powder diffraction phase analysis, calibration, internal standards, external standards, Rietveld method, factor analysis, depth inhomogeneity

Abstract

Quantitative determination of the phase abundances in mixtures of crystalline substances belongs to the most important applications of x-ray powder diffraction. The crucial point of this technique consists in the calibration procedures which are described and elucidated in detail in this paper. Another important issue, the uncertainty of the results of the quantitative powder diffraction phase analysis, is discussed thoroughly, too, along with the sources of this uncertainty and the means by which the uncertainty can be reduced.

1. Úvod

O kvantitativní rtg. difrakční fázové analýze najdeme mnoho informací ve zvláštních kapitolách různých souborných publikací, z nichž můžeme zvlášť doporučit knihy [1-3]. Avšak monografie, pojednávající výhradně o rtg. difrakční kvantitativní fázové analýze jsou na světě jenom tři [4-6]. Z nich může sloužit jako mimořádně dobrý průvodce po oblasti rtg. difrakční kvantitativní fázové analýzy zejména poslední Zevinova kniha [6]. U nás vyšly o této problematice dva souborné články v časopise Silikáty [7, 8] a tamtéž se objevil i článek shrnující relevantní názvosloví [9]. Kvantitativní fázové analýze je věnována také 10. kapitola knížky [10], na jejímž vydání se podílela (česká a slovenská) Krystalografická společnost.

2. Intenzita difrakcí

Podíl fáze v analyzované směsi je přímo úměrný intenzitě difrakcí (difrakčních linií) té fáze. Intenzita I_i zvolené difrakční čáry i -té fáze

$$I_i = P_i Q_i T_i w_i \cdot P_i Q_i w_i; \quad i = 1, 2, \dots, l \quad (1)$$

kde

P_i ... přístrojový faktor (mění se od přístroje k přístroji podle detailů experimentálního uspořádání);

Q_i ... faktor daný ideální krystalovou strukturou dané fáze (polohami atomů v základní buňce krystalové struktury i -té fáze a jejich teplotními kmity kolem těchto poloh);

T_i ... faktor daný reálnou strukturou difraktujícího preparátu, tj. tím, jak velké jsou krystalky jednotlivých fází obsažených v preparátu, jaký je jejich tvar, orientace, umístění a nejrůznější odchylky od ideální krystalové struktury;

w_i ... hmotnostní koncentrace i -té fáze v preparátu.

Intenzita zvolené difrakční linie dané (i -té) fáze nezáleží tedy jenom na tom kolik je té fáze ve vzorku (w_i) a jaká je to fáze (a kterou její difrakční linii jsme si zvolili jako analytickou) – Q_i , ale také na tom, jaké se použilo experimentální uspořádání. O tento přístrojový vliv (P_i) je třeba naměřené hodnoty intenzit redukovat, abychom je mohli použít pro výpočet obsahu jednotlivých fází ve zkoumaném preparátu (pro kvantitativní fázovou analýzu toho preparátu). Vliv reálné struktury na intenzitu difrakčních linií (T_i) se často (v první aproximaci) zanedbává. Ve skutečnosti je to však nejdůležitější zdroj chyb (příčina neurčitosti výsledků) kvantitativní fázové analýzy a proto bude tento vliv podrobně diskutován ve zvláštní kapitole.

Chceme-li z naměřených hodnot intenzit difrakčních linií I_i vypočítat hmotnostní koncentrace w_i jednotlivých fází přítomných v analyzovaném preparátu

$$w_i = \frac{I_i}{P_i Q_i T_i} \cdot \frac{I_i}{P_i Q_i}$$

musíme intenzity difrakčních linií I_i redukovat o vliv experimentálního uspořádání P_i a vzít v úvahu o jakou se jedná fázi (a jakou difrakční linii jsme si vybrali pro tu fázi jakožto analytickou) – Q_i . Tomu se říká kalibrace. Kalibrace se provádí různými způsoby, většinou „metodou vnějšího standardu“ nebo „metodou vnitřního standardu“. Teorie difrakce umožňuje kalibraci „obejít“ výpočtem faktorů P_i a Q_i na základě známé struktury určené fáze při zvoleném experimentálním uspořádání. V tom případě se někdy hovoří o „absolutní“ kvantitativní fázové analýze nebo o kalibračních konstantách získaných výpočtem („calculated patterns“).

3. Kalibrace metodou vnějšího standardu

V tomto případě měříme nejen intenzity I_i zvolených linií určených l fází ($i = 1, 2, \dots, l$) analyzovaného vzorku, ale navíc ještě intenzitu I_0 referenční linie nějakého dalšího vzorku, který jsme si vybrali jako standard („vnější standard“). Volba vnějšího standardu a jeho referenční linie není v podstatě ničím omezena; zejména nemusí mít žádnou souvislost se složením a strukturou analyzovaného vzorku. Kromě toho musíme změřit hmotnostní součinitel zeslabení m analyzovaného vzorku. Pro obsah (hmotnostní koncentraci) w_i i -té fáze v analyzovaném vzorku platí

$$w_i = \frac{I_i}{I_0} \cdot m C_i \quad (2)$$

kde C_i je kalibrační konstanta pro i -tou fází (zvolenou linii) a použité experimentální uspořádání.

Kalibrační konstanty C_i ; $i = 1, 2, \dots, l$ pro l fází, jež nás zajímají, můžeme určit ze vzorce (2), pokud máme k dispozici preparáty známého fázového složení. Nemáme-li takové preparáty k dispozici, seženeme si nějaké vzorky (jejichž kvantitativní fázové složení neznáme) o počtu n , které uvažovaných l fází obsahují, a to tak, aby $n > k$, kde $k = l$ je celkový počet různých fází vyskytujících se v těch vzorcích. Potom pro každý z těch n vzorků platí

$$w_1 \quad w_2 \quad \dots \quad w_k \quad 1$$

a tedy

$$\frac{I_1}{I_0} {}_m C_1 \quad \frac{I_2}{I_0} {}_m C_2 \quad \dots \quad \frac{I_k}{I_0} {}_m C_k \quad 1$$

kde I_i resp. C_i ($i = 1, 2, \dots, k$) jsou intenzity zvolených analytických linií resp. kalibrační konstanty těch k fází přítomných ve vzorcích, ${}_m$ je hmotnostní součinitel zeslabení uvažovaného vzorku a I_0 je intenzita referenční linie vnějšího standardu.

Změříme-li pro každý (j -tý; $j = 1, 2, \dots, n$) z těch vzorků jeho hmotnostní součinitel zeslabení ${}_{m1}, {}_{m2}, \dots, {}_{mn}$ a intenzitu I_{ji} zvolené analytické linie každé (i -té; $i = 1, 2, \dots, k$) fáze, dostaneme soustavu n rovnic

$$\begin{aligned} \frac{I_{11}}{I_0} {}_{m1} C_1 \quad \frac{I_{12}}{I_0} {}_{m1} C_2 \quad \dots \quad \frac{I_{1k}}{I_0} {}_{m1} C_k \quad 1 \\ \frac{I_{21}}{I_0} {}_{m2} C_1 \quad \frac{I_{22}}{I_0} {}_{m2} C_2 \quad \dots \quad \frac{I_{2k}}{I_0} {}_{m2} C_k \quad 1 \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{I_{n1}}{I_0} {}_{mn} C_1 \quad \frac{I_{n2}}{I_0} {}_{mn} C_2 \quad \dots \quad \frac{I_{nk}}{I_0} {}_{mn} C_k \quad 1$$

a jejím řešením hledané kalibrační konstanty C_1, C_2, \dots, C_k ($1 < k$). V případě, že máme k dispozici čisté preparáty jednotlivých fází, bude $n = k = l$ a matice soustavy (3) bude diagonální, takže pro kalibrační konstanty dostaneme ze (3) vzorce

$$C_i = \frac{I_0}{I_{ii} {}_{mi}}; \quad i = 1, 2, \dots, l.$$

4. Kalibrace metodou vnitřního standardu

V tomto případě musíme ke každému analyzovanému vzorku přimíchat určitý (hmotnostní) podíl w_0 nějaké další látky, kterou jsme si vybrali jako standard („vnitřní standard“). Volba vnitřního standardu není v podstatě ničím omezená. Omezení je však v tom, že vnitřní standard musíme k analyzovanému vzorku „přimíchat“; analyzovaný vzorek musí být tedy (snadno a beze změny fázového složení) dělitelný: pro kompaktní a těžko nebo problematicky dělitelné vzorky se kalibrační metoda vnitřního standardu nehodí. Na difraktogramu takto modifikovaného analyzovaného vzorku, tj. analyzovaného vzorku, ke

kterému je přidán vnitřní standard, pak měříme nejen intenzity I_i zvolených linií určených l fází ($i = 1, 2, \dots, l$), ale navíc ještě intenzitu I_0 referenční linie přimíchaného vnitřního standardu. Pro obsah (hmotnostní koncentraci) w_i i -té fáze v analyzovaném vzorku platí

$$w_i = \frac{I_i}{I_0} w_0 D_i \quad (4)$$

kde D_i je kalibrační konstanta pro i -tou fází (zvolenou linii) a použité experimentální uspořádání.

Kalibrační konstanty D_i ; $i = 1, 2, \dots, l$ pro l fází jež nás zajímají můžeme určit ze vzorce (4) pokud máme k dispozici preparáty známého fázového složení. Nemáme-li takové preparáty k dispozici, seženeme si nějaké vzorky (jejichž kvantitativní fázové složení neznáme) o počtu n , které uvažovaných l fází obsahují, a to tak aby $n > k$, kde $k = l$ je celkový počet různých fází vyskytujících se v těch vzorcích. Ke každému tomu vzorku přidáme hmotnostní podíl w_0 zvoleného vnitřního standardu. Potom pro každý z těch n vzorků platí

$$w_1 \quad w_2 \quad \dots \quad w_k \quad 1 \quad w_0$$

a tedy

$$\frac{I_1}{I_0} w_0 D_1 \quad \frac{I_2}{I_0} w_0 D_2 \quad \dots \quad \frac{I_k}{I_0} w_0 D_k \quad 1 \quad w_0$$

kde I_i resp. D_i ($i = 1, 2, \dots, k$) jsou intenzity zvolených analytických linií resp. kalibrační konstanty těch k fází přítomných ve vzorcích a I_0 je intenzita referenční linie přimíchaného vnitřního standardu.

Změříme-li pro každý (j -tý; $j = 1, 2, \dots, n$) z těch n vzorků intenzitu I_{ji} zvolené analytické linie každé (i -té; $i = 0, 1, 2, \dots, k$) z $k+1$ fází přítomných ve vzorcích (jako nultou fází označujeme vnitřní standard) dostaneme soustavu n rovnic

$$\begin{aligned} \frac{I_{11}}{I_{10}} w_0 D_1 \quad \frac{I_{12}}{I_{10}} w_0 D_2 \quad \dots \quad \frac{I_{1k}}{I_{10}} w_0 D_k \quad 1 \quad w_0 \\ \frac{I_{21}}{I_{20}} w_0 D_1 \quad \frac{I_{22}}{I_{20}} w_0 D_2 \quad \dots \quad \frac{I_{2k}}{I_{20}} w_0 D_k \quad 1 \quad w_0 \\ \dots \dots \dots \\ \frac{I_{n1}}{I_{n0}} w_0 D_1 \quad \frac{I_{n2}}{I_{n0}} w_0 D_2 \quad \dots \quad \frac{I_{nk}}{I_{n0}} w_0 D_k \quad 1 \quad w_0 \end{aligned} \quad (5)$$

a jejím řešením hledané kalibrační konstanty D_1, D_2, \dots, D_k ($1 < k$). V případě, že máme k dispozici čisté preparáty jednotlivých fází, bude $n = k = l$ a matice soustavy (5) bude diagonální, takže pro kalibrační konstanty dostaneme z (5) vzorce

$$D_i = \frac{I_{i0}}{I_{ii}} \frac{1 - w_0}{w_0}; \quad i = 1, 2, \dots, l$$

5. Výpočet kalibračních konstant na základě známé struktury určených fází

Teorie difrakce rentgenového záření je vypracována tak, že umožňuje vypočítat přístrojový faktor P_i a faktor Q_i daný (ideální) krystalovou strukturou ve vzorci (1), které potřebujeme pro výpočet hmotnostní koncentrace w_i

$$w_i = \frac{I_i}{P_i Q_i}$$

z intenzity I_i zvolené difrakční čáry [11-16, 2]. Tak pro Braggovo-Brentanovo parafokusační uspořádání (pro „klasický“ práškový difraktometr Parrishovy konstrukce [17-20]), nejpolarisované záření CuK a preparát o tloušťce větší než pětinašobek převrácené hodnoty lineárního součinitele zeslabení ve vzorku platí

$$w_i = 3,1 \frac{V^2 \sin^2 \theta \cos^2 2\theta}{H|F|^2} \frac{w_0}{I_0} I_i \quad (6)$$

kde θ je difrakční úhel zvolené (analytické) difrakční linie určené fáze, H její faktor četnosti, F strukturální faktor, V objem základní buňky (jejíž rozměry jsou vyjádřeny v jednotkách 10^{-10} m) krystalové struktury určené fáze, její hustota (v jednotkách gcm^{-3}), I_0 intenzita difrakční linie (113) korundu, který je v analyzovaném vzorku obsažen (například byl do něho přimíchán) ve hmotnostní koncentraci $w_0\%$.

Pro jiná uspořádání nalezneme příslušné vzorce v tabulkách [21-23]. Hodnoty koeficientů (jež slouží jako kalibrační konstanty) ve vztahu

$$w_i = I_i E_i \quad (7)$$

vypočtené na způsob formule (6) při určitém experimentálním uspořádání byly publikovány pro řadu látek [24-31]. Možnost vypočítat kalibrační konstanty na základě známé struktury určených látek je vítaná zejména v případě, že tyto látky nemáme momentálně fyzicky k dispozici. I v tomto případě musel ovšem už dříve někdo difraktogram té látky (jejího monokrystalu) změřit, aby její strukturu určil.

6. Unifikace kalibračních konstant

A už při kvantitativní rtg. difrakční fázové analýze používáme kalibrační konstanty C_i pro metodu vnějšího standardu (2) nebo kalibrační konstanty D_i pro metodu vnitřního standardu (4) či kalibrační konstanty E_i vypočtené na základě známé struktury určených látek (7), platí pro poměry hmotnostních koncentrací w_i/w_j i -té a j -té fáze (látky) přítomné v analyzované směsi analogické vztahy

$$\frac{w_i}{w_j} = \frac{I_i C_i}{I_j C_j} \text{ resp. } \frac{w_i}{w_j} = \frac{I_i D_i}{I_j D_j} \text{ resp. } \frac{w_i}{w_j} = \frac{I_i E_i}{I_j E_j}$$

(kde I_i a I_j jsou intenzity difrakční linie i -té a j -té fáze, jež jsme si vybrali pro provádění kvantitativní fázové analýzy). To znamená, že poměr hmotnostních koncentrací

dvou fází w_i/w_j je úměrný poměru intenzit jejich analytických difrakčních linií I_i/I_j a koeficient této úměrnosti neobsahuje už žádné jiné veličiny než příslušné intenzitní faktory (kalibrační konstanty). Označíme-li je obecně jako B_i ($B_i = C_i$ pro metodu vnějšího standardu, $B_i = D_i$ pro metodu vnitřního standardu a $B_i = E_i$ pro případ, že kalibrační koeficienty určujeme výpočtem na základě známé struktury příslušných fází), pak tedy

$$\frac{w_i}{w_j} = \frac{I_i B_i}{I_j B_j} \quad (8)$$

To umožňuje kalibrační konstanty unifikovat: Zvoleným jednotným způsobem (pomocí vnějšího standardu, pomocí vnitřního standardu nebo výpočtem na základě známé struktury) určíme předem a jednou provždy kalibrační konstanty B_1, B_2, \dots, B_l všech fází, které se budou vyskytovat v analyzovaných vzorcích. A při vlastním rozboru zkoumaného vzorku, který ovšem musí být proveden tím (jednotným) způsobem a v tom experimentálním uspořádání pomocí něhož byly určeny kalibrační konstanty (intenzitní faktory) B_i , pak už nepotřebujeme ani vnější ani vnitřní standard (někdy se mluví o „bezstandardové metodě“); pro hmotnostní podíl w_i i -té fáze ($i = 1, 2, \dots, l$) v tom vzorku dostaneme pomocí vztahu (8) na základě toho, že

$$w_1 + w_2 + \dots + w_l = 1 \quad (9)$$

vzorec

$$w_i = \frac{I_i B_i}{\sum_{j=1}^l I_j B_j} \quad (10)$$

Tento vzorec ovšem platí pouze tehdy, když se ve zkoumaném preparátu nevyskytují jiné fáze než těch l , pro něž jsme během přípravy analytického programu určili kalibrační konstanty B_1, B_2, \dots, B_l a při vlastní analýze změřili intenzity I_1, I_2, \dots, I_l vybraných difrakčních linií.

V případě, že se ve zkoumaném preparátu vyskytují ještě nějaké jiné fáze (např. amorfní složka) a jejich celkový hmotnostní podíl je w_R , platí místo (10) vztah

$$w_i = \frac{I_i B_i}{\sum_{j=1}^l I_j B_j} (1 - w_R) \quad (11)$$

7. Zvláštní postupy

V některých případech se při kvantitativní rtg. difrakční fázové analýze používají zvláštní postupy, „šité na míru“ pro určitý analytický program.

Sem patří například metoda referenčních směsí. V laboratoři se vyrobí (syntetizují) preparáty, jejichž složení vytváří řadu (síť, vícerozměrnou matici), (více nebo méně) hustě pokrývající obor složení vzorků, jež do laboratoře přicházejí v rámci určitého analytického programu. Z těchto vzorků (známého složení) se pořídí referenční difraktogramy. A ty se pak porovnávají

s difraktogramem neznámého vzorku, jemuž se na základě toho přisoudí složení odpovídající té referenční směsi, jejíž difraktogram je difraktogramu analyzovaného vzorku nejvíce podobný. Aby to fungovalo, musí se samozřejmě používat stále jedno a totéž experimentální uspořádání.

Jindy se používá metoda homologických párů. To jsou páry difrakčních linií dvou fází, které jsou v určitém poměru. Když tedy zjistíme, že na difraktogramu analyzovaného vzorku jsou určité dvě čáry zkoumaných fází (přibližně) stejně intenzivní, znamená to, že poměr jejich koncentrací v tom vzorku je (přibližně) rovný odpovídající hodnotě z tabulek homologických párů. I v tomto případě je při analýze neznámého vzorku nutno použít totéž uspořádání, které bylo použito při sestavování příslušné tabulky homologických párů. Předností této metody jest, že vychází z identifikace stejně intenzivních (difrakčních) linií. Je to tedy svým způsobem metoda kompenzační, jež eliminuje nelineárnost odezvy detektoru.

Dalším takovým postupem je metoda přidavku (doping method). Koncentraci w určité fáze v analyzovaném vzorku stanovíme na základě změřené hodnoty intenzity zvolené linie té fáze na difraktogramu analyzovaného vzorku (I), na difraktogramu analyzovaného vzorku, ke kterému jsme přidali hmotnostní zlomek w_1 určované fáze (I_1) a posléze na difraktogramu analyzovaného vzorku, ke kterému jsme přidali hmotnostní zlomek w_2 té fáze (I_2) podle vzorce

$$w = \frac{I/I_2 \cdot I/I_1}{(1-w_1)/w_1 \cdot (I/I_1) \cdot (1-w_2)/w_2 \cdot (I/I_2)}$$

Metoda přidavku je pracná, ale může být výhodná například v případě, že není k dispozici vhodný vnitřní standard. Nehodí se pro analýzy velkých sérií, ale může se vyplatit, když se jedná o přesnou analýzu malého počtu vzorků. Podrobný rozbor šíření chyb ukazuje, že metoda přidavku je efektivní pro analýzy minoritních fází, asi tak do 20% obsahu [6].

Pro střední a vyšší obsahy určované fáze se naopak může dobře uplatnit metoda zředovací (dilution method). Ta spočívá v tom, že analyzovaný vzorek ředíme materiálem, který může být amorfní a v případě, že je krystalický nemusí obsahovat žádnou z fází obsažených v analyzovaném vzorku. Změříme intenzitu zvolené linie určované fáze na difraktogramu analyzovaného vzorku (I) a na difraktogramu zředěného vzorku, který vznikl tak, že jsme k analyzovanému vzorku přidali v % hmotnostních ředidla (I_1). Pro (hmotnostní) koncentraci w určované fáze v analyzovaném vzorku pak platí

$$w = \frac{v}{(1-v)} \cdot \frac{I_1/I_0}{I/I_1}$$

kde resp. v je hmotnostní součinitel zeslabení analyzovaného vzorku resp. ředidla a I_0 je intenzita zvolené linie určované fáze na difraktogramu čistého preparátu této fáze. Samozřejmě, že všechny tři difraktogramy musí být pořízeny při totéž experimentálním uspořádání. Analýza rozptylu ukazuje, že optimální poměr I_1/I_0 jest $I_1/I_0 = 1/3$ [6]. Také zředovací metoda je pracná a její aplikace se vyplatí jenom v určitých zvláštních situacích, když

univerzální techniky vnitřního či vnějšího standardu jsou z toho nebo jiného důvodu v daném konkrétním případě málo účinné.

8. Neurčitost výsledků kvantitativní fázové analýzy

Nejdůležitějším zdrojem chyb (příčinou neurčitosti) kvantitativní rgt. difrakční fázové analýzy je reálná struktura. Ta ovlivňuje intenzitu difraktovaného záření a tento vliv není jednoduché (a někdy dokonce ani možné) od vlivu, který má na intenzitu difrakcí fázové složení, odlišit. Reálnou strukturou rozumíme velikost (velikostní distribuci) krystalků, jejich tvar (tvarovou distribuci), prostorové a směrové rozložení a rozličné strukturální defekty (odchylky od ideální krystalové struktury). Tak už jenom proto, že krystalky jsou velké, dochází k rozptylu naměřených hodnot intenzity difraktovaného záření, což může přesnost výsledků kvantitativní fázové analýzy podstatně snížit. Jsou-li krystalky velké asi 40 nm, bude to představovat zhoršení o 66%, u krystalků velkých 10 nm o 8% a dokonce i v případě, že krystalky jsou velké jenom 1 nm, zhorší to neurčitost výsledků kvantitativní fázové analýzy o nezanedbatelné 1% [32]. Hrubozrnnost zmenšuje přesnost kvantitativní fázové analýzy tím více, čím menší je podíl určované fáze ve vzorku. Jak velký může být vliv reálné struktury na intenzitu difrakčních linií a k jak velké chybě může v důsledku toho dojít při kvantitativní fázové analýze, to ilustrují údaje publikované v práci [33]: pro čtyři různé preparáty kalcitu a difrakční linii (014) změřili autoři této práce takovéto hodnoty kalibračních faktorů: 4,2; 2,0; 2,2 a 4,0 (jestliže by reálná struktura neměla na difrakci vliv, musela by tato čtyři čísla být stejná). Pro dva různé preparáty pyritu a difrakční linii (311) byly naměřeny hodnoty kalibračních faktorů 0,7 a 1,5 a pro tři různé preparáty křemene a difrakční linii (101) byly změřeny hodnoty kalibračních faktorů 2,7; 5,1 a 4,5. Do kalibračních faktorů příslušných fází K_i , jež vyjadřují vztah

$$\frac{K_i}{K_j} = \frac{I_j w_i}{I_i w_j} \quad (12)$$

mezi jejich koncentrací w_i resp. w_j ve zkoumaném vzorku a intenzitou I_i resp. I_j jejich analytické linie, nepřispívají totiž jen kalibrační konstanty B_i resp. B_j z rovnice (8), která platí pouze za předpokladu, že vliv reálné struktury lze zanedbat, ale i faktory reálné struktury T_i resp. T_j z rovnice (1):

$$\frac{K_i}{K_j} = \frac{B_i T_j}{B_j T_i} \quad (13)$$

To, že vliv reálné struktury není možné zanedbat znamená, že faktory reálné struktury T_i se mění od vzorku k vzorku. Faktory K_i v tom případě nejsou konstanty a pro kalibraci při kvantitativní fázové analýze ztrácejí význam.

Nejčastěji používaným opatřením pro vyloučení (nebo alespoň potlačení) vlivu reálné struktury je preparace, kterou se snažíme krystalky analyzovaného

vzorku rozmělnit do velikosti kolem jednoho mikrometru a dosáhnout toho, aby jejich orientace byla zcela náhodná. Přesto, že k tomu účelu byla vyvinuta řada důmyslných postupů [5], nedaří se tímto způsobem vliv reálné struktury eliminovat ve všech případech a se stoprocentní účinností. U některých materiálů se z technických důvodů rozmělnění krystalků nedaří nebo je spojeno s nebezpečím, že při něm dojde k fázovým transformacím, jež složení preparovaného vzorku změní. Často při rozmělnění vzorku dochází k amorfisaci, čímž vznikne systematická chyba, pokud se při kvantitativní fázové analýze použijí unifikované kalibrační konstanty (neurčitost hodnoty w_R ve vzorci (11).

Ta chyba je tím větší, že amorfni fáze vzniká často jako obálka zrn, která oslabuje primární záření pronikající do jejich krystalického jádra, jakož i záření difraktované, které vychází z krystalického jádra zrn skrze jejich amorfni obálku. Vliv amorfni fáze disponované na obálkách zrn je (mnohem) větší než by odpovídalo obsahu amorfni fáze (kdyby byla v preparátu rozložena rovnoměrně).

Výsledkem toho je, že chyba (neurčitost výsledků) rtg. difrakční kvantitativní fázové analýzy je 1 – 10% absolutních (obsahu kterékoli fáze analyzovaného vzorku). Jediná cesta, která slibuje podstatně a plošně zvýšit přesnost určení obsahu jednotlivých fází ve zkoumaném vzorku, vede přes faktorovou analýzu [34], tj. bilineární modelování [35-38].

Z materiálu, jehož fázové složení máme kvantitativně určit, vyrobíme n frakcí (jednou „frakcí“ je původní dodaný vzorek). Tyto preparáty budou mít kvalitativně shodné, kvantitativně však odlišné fázové složení. Pokud se poštěstí, aby i reálná struktura takto připravených frakcí byla shodná, pak kalibrační faktory I fází jež nás zajímají K_i ($i = 1, 2, \dots, l$) budou konstantní a můžeme je určit metodou vnitřního standardu, tj. řešením soustavy rovnic (5), kde I_{ji} je intenzita zvolené analytické linie i -té fáze na difraktogramu j -té frakce ($j = 1, 2, \dots, n$), w_o je hmotnostní podíl zvoleného vnitřního standardu a I_{j0} je intenzita referenční linie vnitřního standardu, přimíchaného k j -té frakci. Hodnoty K_i vypočtené pro jednotlivé fáze $i = 1, 2, \dots, l$ analyzovaného preparátu, které nás zajímají, z rovnic (5) formálně jako D_i , budou ve skutečnosti zahrnovat i vliv reálné struktury T_i (identický pro všechny frakce separované z analyzovaného vzorku), takže pro jiný zkoumaný vzorek a tytéž fáze vyjdou (aplikací téže procedury) jiné hodnoty K_i (viz rovnici (13)) prostě proto, že ten vzorek má jinou reálnou strukturu. Pro každý vzorek, jehož rozbor tímto způsobem provedeme, budou však výsledky kvantitativní fázové analýzy na vliv reálné struktury korigovány. V případě, že zkoumaný vzorek nelze dělit a separovat na různé frakce, je možno ten postup použít v poněkud pozměněné podobě, metodou vnějšího standardu, když se nám podaří sehnat $n-l$ dalších vzorků (neznámého složení ale) stejné paragenese (tedy vzorky, o nichž se dá předpokládat, že budou mít tutéž reálnou strukturu) jako zkoumaný vzorek. Kalibrační faktory l fází K_i ($i = 1, 2, \dots, l$), které nás zajímají ve zkoumaném vzorku pak budou konstantní a můžeme je vypočítat řešením soustavy rovnic (3), kde I_{ji} je intenzita zvolené analytické linie i -té fáze na difraktogramu j -tého vzorku ($j = 1, 2, \dots, n$), m_{ij} je hmotnostní součinitel

zeslabení toho vzorku a I_o je intenzita referenční linie vnějšího standardu. Opět platí, že hodnoty K_i , vypočtené pro jednotlivé fáze zkoumaného vzorku, jež nás zajímají, z rovnic (3) formálně jako C_i , budou ve skutečnosti zahrnovat i vliv reálné struktury T_i . Pokud se nám podaří najít těch doprovodných $n-l$ vzorků tak, aby jejich reálná struktura byla stejná jako je reálná struktura zkoumaného (primárně zadaného) vzorku, pak hodnoty kalibračních faktorů K_i budou korektní. Poznáme to podle toho, že jejich neurčitost odhadnutá řešením soustavy (3) bude malá. Jestliže neurčitost vyjde velká, znamená to, že doprovodné vzorky, které jsme analyzovali spolu s primárně zadaným zkoumaným vzorkem, nemají stejnou reálnou strukturu a hodnoty kalibračních faktorů získaných tímto způsobem nejsou korektní. To, že se vedle hodnot kalibračních faktorů dozvíme i jsou-li správné nebo ne, je velkou předností tohoto postupu kalibrace.

9. Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy

Velká naděje na zpřesnění kvantitativní rtg. difrakční fázové analýzy se vkládala do multivariální kalibrace, tedy toho, že se pro výpočet fázového složení využije mnoho píků [25, 39] a posléze celý „difrakční profil“ („full trace“ nebo „whole-profile pattern“, tj. směrová závislost intenzity difraktovaného záření v širokém intervalu Braggových úhlů s krokem, který je mnohem menší než šířka píku) [40]. Difraktogramy se přitom pojímají jako vektory (body) mnohorozměrného abstraktního „prostoru difrakčních obrazů“ [41-45] daného digitalizací difraktogramu, tak jak je registrován v několika tisících krocích („kanálech“). Ty kanály (směry v nichž je registrována intenzita difraktovaného záření) po řadě očíslováme 1, 2, 3, ..., m a intenzity změřené v těchto směrech označíme x_1, x_2, \dots, x_m ; difraktogramu pak přiřadíme m -tici (číselný vektor) $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_m)$. Takové přiřazení je isomorfismus v tom smyslu, že vektor difraktogramu směsi je lineární superposicí vektorů difraktogramů jejich jednotlivých komponent, přičemž koeficienty té lineární superposice se rovnají podílům (hmotnostním koncentracím) příslušných komponent v analyzované směsi. Provést kvantitativní fázovou analýzu dané směsi pomocí rtg. difrakce znamená vyjádřit její difraktogram \mathbf{x} superposicí difraktogramů $\mathbf{y}_1 = (y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1m})$, $\mathbf{y}_2 = (y_{21}, y_{22}, \dots, y_{2m})$, ..., $\mathbf{y}_l = (y_{l1}, y_{l2}, \dots, y_{lm})$ jejich komponent, tedy nalézt čísla w_1, w_2, \dots, w_l , pro něž

$$\sum_{i=1}^l w_i \mathbf{y}_i = \mathbf{x}$$

a která co nejlépe splňují vztah

$$\sum_{i=1}^l w_i \mathbf{y}_i = \mathbf{x} \quad (14)$$

tj. minimalizují residuum

$$R(w_1, w_2, \dots, w_l) = \left| \mathbf{x} - \sum_{i=1}^l w_i \mathbf{y}_i \right|^2$$

$$= \left| \mathbf{x} \right|^2 - 2 \sum_{i=1}^l w_i \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_i + \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^l w_i w_j \mathbf{y}_i \cdot \mathbf{y}_j$$

Z podmínky stacionárnosti

$$\frac{\partial R}{\partial w_1} = \frac{\partial R}{\partial w_2} = \dots = \frac{\partial R}{\partial w_l} = 0$$

dostáváme pak normální soustavu rovnic

$$\begin{aligned} \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_1 &= w_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_1 + w_2 \mathbf{y}_2 \cdot \mathbf{y}_1 + \dots + w_l \mathbf{y}_l \cdot \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_2 &= w_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_2 + w_2 \mathbf{y}_2 \cdot \mathbf{y}_2 + \dots + w_l \mathbf{y}_l \cdot \mathbf{y}_2 \\ &\dots \dots \dots \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}_l &= w_1 \mathbf{y}_1 \cdot \mathbf{y}_l + w_2 \mathbf{y}_2 \cdot \mathbf{y}_l + \dots + w_l \mathbf{y}_l \cdot \mathbf{y}_l \end{aligned}$$

pomocí které fázové složení určujeme. V těchto výrazech je symbolem

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = \sum_{h=1}^m x_h y_h$$

označen skalární součin vektorů takto definovaného euklidovského prostoru difraktogramů

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_m) \text{ a } \mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_m);$$

euklidovská norma vektoru difraktogramu

$$|\mathbf{x}| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_m^2}$$

Naděje na zlepšení přesnosti kvantitativní rtg. difrakční fázové analýzy multivariantní kalibrací vycházela z racionální úvahy o tom, že rovnice (14) v souřadnicové reprezentaci

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_m \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^l w_i \begin{pmatrix} y_{i1} \\ y_{i2} \\ \dots \\ y_{im} \end{pmatrix} \quad (15)$$

obsahuje při m rovném několika tisícům (krokům, kanálům) velký objem redundantní informace. Objem mnohonasobně převyšující informaci, již získáváme při konvenčním (univariantním) postupu, když pro každou fázi změříme integrální intenzitu jediné difrakční linie. Praxe (provádění kvantitativní rtg. difrakční fázové analýzy Rietveldovou metodou) však ukázala, že naděje vkládané v tuto metodu se nenaplnily. Příčinou je to, že reálná struktura ovlivňuje difraktogramy \mathbf{y}_i jednotlivých komponent analyzované směsi $\mathbf{y}_i = \mathbf{y}_i(T_i) = \{y_{i1}(T_{i1}), y_{i2}(T_{i2}), \dots, y_{im}(T_{im})\}$ tak, že do soustavy (15) vnese dalších (obecně až) $m \times l$ neurčitých parametrů T_{ij} ($i = 1, 2, \dots, l; j = 1, 2, \dots, m$), což informační zisk z proměření difraktogramů ve velkém počtu (m) kanálů znehodnotí. Ani s pomocí Rietveldovy metody nejsme tedy zpravidla schopni určit

obsah jednotlivých komponent zkoumané směsi přesněji než na několik (1-10) procent absolutních, pokud nepoužijeme faktorovou analýzu.

10. Hlubková nerovnoměrnost fázového složení

Pro rtg. difrakční techniku kvantitativní fázové analýzy je specifické, že vypovídá o objemu materiálu, který zasahuje do hloubky několika mikrometrů pod povrch ozařovaný primárním rentgenovým svazkem (na rozdíl od světelné mikroskopie pracující v uspořádání na odraz, jež postihuje pouze to, co je přímo na povrchu). Rtg. difrakční metoda kvantitativní fázové analýzy je tedy v tomto smyslu „někde na půl cesty“ mezi světelnou mikroskopií odraznou a (světelnou či elektronovou) mikroskopií prozařovací. A má tedy výhody i nevýhody obou těchto technik. Prohlížíme-li si výbrus horniny nebo histologický řez v polarizačním mikroskopu či kovovou fólii v transmisním elektronovém mikroskopu, dozvíme se jaké je (fázové) složení v celé tloušce (prozařovaného) vzorku. Na rozdíl od toho, rtg. difrakce přináší informaci jen z několika-mikronové tloušky preparátu, a to ještě filtrovanou (rozuměj zkreslenou) tak, že komponenty směsné odezvy, které procházejí z větší hloubky jsou disproporcionálně potlačené vůči komponentám, které pocházejí z hloubky menší. Takové zkreslení (stejně jako ještě výraznější zkreslení, ke kterému dochází při pozorování světelným mikroskopem v uspořádání na odraz, kdy pozorujeme opravdu jenom to, co je na povrchu) není na závadu v případě, že struktura analyzovaného objektu je homogenní a isotropní. V opačném případě se pronikavost rtg. záření stává nevýhodou, protože omezuje hloubkovou rozlišitelnost při analýze hloubkového profilu fázového složení. K tomu účelu se dá využít rtg. záření různé vlnové délky (a tedy různé pronikavosti), různého úhlu dopadu a různé difrakční čáry (a tedy různé dráhy dopadajícího a difraktovaného paprsku ve vzorku), což se kombinuje s postupným odbrušováním (odleptáváním, odprašováním) povrchové vrstvy. Tím dostaneme soustavu integrálních rovnic a jejím řešením pak hledaný hloubkový profil fázového složení (jehož jest intenzita záření určité vlnové délky, dopadajícího na vzorek pod určitým úhlem a difraktujícího pod nějakým zvoleným difrakčním úhlem při určité tloušce odbroušené vrstvy, funkcionálem) [46].

11. Závěr

Kvantitativní rtg. difrakční fázová analýza je velmi potřebná a užitečná technika. Jako taková se znamenitě uplatňuje v celé řadě přírodních i technických oborů. Není však příliš přesná (neurčitost jejích výsledků se pohybuje mezi 1-10% absolutními). To je způsobeno tím, že intenzity difrakčních linií, z nichž se při kvantitativní fázové analýze vychází, jsou vedle fázového složení ovlivněny také ještě reálnou strukturou. Reálná struktura je totiž velice proměnlivá a její vliv na intenzity difrakcí lze jen obtížně kvantifikovat a odlišit od vlivu, který má na intenzity difrakčních linií fázové složení.



Literatura

- [1] H. P. Klug & L. E. Alexander: X-ray Diffraction Procedures. New York 1954. John Wiley & Sons.
- [2] H. P. Peiser, H. P. Rooksby & A. J. C. Wilson (eds): Diffraction by Polycrystalline Materials. London 1960. Chapman & Hall.
- [3] D. L. Bish & J. E. Post (eds): Modern Powder Diffraction. Washington 1989. The Mineralogical Society of America.
- [4] L. S. Zevin & J. L. Zavjalova: Količestvennyj rentgenografičeskij fazovij analiz. Moskva 1974. Nėdra.
- [5] B. L. Davis: Reference Intensity Method of Quantitative Phase Analysis. Rapid City, South Dakota 1988. South Dakota School of Mines and Technology.
- [6] L. S. Zevin & G. Kimmel: Quantitative X-ray Diffractometry. New York 1995. Springer-Verlag.
- [7] J. Fiala, *Silikáty*, **29** (1985) 273-288
- [8] J. Fiala, *Silikáty*, **31** (1987) 173-191
- [9] J. Fiala, L. Smrėok, *Silikáty*, **32** (1988) 189-192
- [10] L. Smrėok (ed): Difrakcia na polykryštalických látkách. Bratislava 1994. R-D Print.
- [11] R. W. James: The Optical Principles of the Diffraction of X-rays. London 1954. G. Bell & Sons.
- [12] A. Guinier: Théorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris 1956. Dunod.
- [13] H. P. Klug L. E. Alexander: X-ray Diffraction Procedures. New York 1954. John Wiley & Sons.
- [14] A. I. Kitajgorodskij: Rentgenostrukturnyj analiz. Moskva 1950. Gosudarstvennoje izdatělstvo těchniko-těoretičeskij litěratyry.
- [15] B. E. Warren: X-ray Diffraction. Reading, Massachusetts 1969. Addison-Wesley Publishing Company.
- [16] L. H. Schwartz & J. B. Cohen: Diffraction from Materials. New York 1987. Springer-Verlag.
- [17] W. Parrish, *Science*, **110** (1949) 368-371.
- [18] W. Parrish, E. A. Hamacher K. Lowitzsch, *Philips Technical Review*, **16** (1954) 123-133.
- [19] W. Parrish & M. Mack, *Acta Crystallographica*, **23** (1967) 687-692.
- [20] M. Mack & W. Parrish, *Acta Crystallographica*, **23** (1967) 693-700.
- [21] J. S. Kasper & K. Lonsdale (eds): International Tables for X-ray Crystallography, volume II. Birmingham 1967. Kynoch Press.
- [22] K. Sagel: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Berlin 1958. Springer-Verlag.
- [23] L. T. Mirkin: Spravočnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov. Moskva 1961. Gosudarstvennoje izdatělstvo fiziko-matěmatičeskij litěratyry.
- [24] J. Fiala, *Kovové materiály*, **5** (1967) 559-562.
- [25] J. Fiala, *Kovové materiály*, **6** (1968) 579-593.
- [26] J. Fiala, *Kovové materiály*, **7** (1969) 342-360.
- [27] J. Fiala, *Kovové materiály*, **11** (1973) 91-92.
- [28] J. Fiala & T. Havlík, *Kovové materiály*, **32** (1994) 103-114.
- [29] J. Fiala, T. Havlík & M. Škrobian, *Chemický průmysl*, **40/65** (1990) 488-494.
- [30] I. Y. Borg & D. K. Smith: Calculated X-ray Powder Patterns for Silicate Minerals. New York 1969. Geological Society of America.
- [31] J. Majling, Š. Raninec & S. Ďurovič: Calculated Powder Diffraction Patterns for Anhydrous Phosphates. Bratislava 1979. Veda.
- [32] D. K. Smith in: Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, R. L. Snyder, J. Fiala & H. J. Bunge (eds), 333-345. New York 1999. Oxford University Press.
- [33] B. L. Davis, D. K. Smith & M. A. Holomany, *Powder Diffraction*, **4** (1989) 201-205.
- [34] H. Martens & T. Naes: Multivariate Calibration. Chichester 1989. John Wiley.
- [35] J. Fiala, *Zavodskaja laboratorija*, **54** (1988) 3, 32-36.
- [36] J. Fiala, *Godišnjak Jugoslavenskog Centra za kristalografiju*, **25** (1980) 1-8.
- [37] J. Fiala, *Materials Science Forum*, **79-82** (1991) 27-34.
- [38] J. Fiala in: Applied Crystallography, H. Marawiec & D. Stroz (eds), 8-16. Singapore 1993. World Scientific.
- [39] I. C. Jahanbagloo & T. Zoltai, *Analytical Chemistry*, **40** (1968) 1739-1743.
- [40] R. A. Young (ed): The Rietveld Method. New York 1993. Oxford University Press.
- [41] J. Fiala, *Journal of Physics D*, **5** (1972) 1874-1876.
- [42] P. C. Jurs & T. L. Isenhour: Chemical Applications of Pattern Recognition. New York 1975. John Wiley.
- [43] J. Fiala, *Analytical Chemistry*, **52** (1980) 1300-1304.
- [44] J. Fiala, *Journal of Applied Crystallography*, **9** (1976) 429-432.
- [45] J. Fiala, *Kristall und Technik*, **12** (1977) 505-515.
- [46] J. Fiala in: Diffraction Methods in Materials Science, J. Hašek (ed), 213-225. New York 1993. Nova Science Publishers.