

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



Sandra Stachová

Kvantitativní analýza práškovou rentgenovou difrakcí

Quantitative analysis by X-ray powder diffraction

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: Doc. RNDr. David Havlíček, Csc.

Praha 2011

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně, a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 31.05.2011

Podpis

Děkuji svému vedoucímu Doc. RNDr. Davidu Havlíčkovi, Csc. za odborný dohled a vedení při řešení bakalářské práce.

Děkuji RNDr. Ivaně Císařové, Csc. za odbornou pomoc s experimentálním měřením na monokrystalovém difraktometru.

Děkuji Vlastimile Pitterové za asistenci u experimentálních měření.

Abstrakt

Metody kvantitativní analýzy s použitím rentgenové práškové difrakce jsou stále vysoce aktuálním pojmem v oblastech výzkumu moderních materiálů. V této bakalářské práci je použita rentgenová prášková difrakce pro kvantitativní analýzu modelových vzorků s použitím metody RIR. Modelové vzorky jsou vytvořeny jako směsi korundu, mullitu a kalcitu. Pro získání difrakčních záznamů směsí jsou použity dva různé difraktometry, jejichž výstupy jsou v práci vzájemně porovnány.

Klíčová slova: kvantitativní analýza, rentgenová prášková difrakce, difraktometr, Reference Intensity Ratio, RIR

Abstract

Quantitative analysis methods using X-ray powder diffraction are still highly actual conception in the area of research of modern materials. The Reference Intensity Ratio (RIR) method is used here for quantitative analysis by X-ray powder diffraction of model samples in this bachelor thesis. The model samples are three mixtures of corundum, mullite and calcite. To get diffraction patterns of the mixtures, two different diffractometers are used and their outputs are then compared.

Keywords: quantitative analysis, X-ray powder diffraction, diffractometer, Reference Intensity Ratio, RIR

Seznam použitých symbolů

Θ	difrakční úhel
λ	vlnová délka rentgenového záření
Θ_{hkl}	difrakční úhel na souboru rovin hkl
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost na souboru rovin hkl
hkl	Müllerovy indexy souboru rovin
I_i	integrální intenzita i-té složky
I_j	integrální intenzita j-té složky
I_0	integrální intenzita referenční linie (standardu)
I_c	integrální intenzita korundového standardu souboru rovin 113
P_i	přístrojový faktor
Q_i	faktor daný ideální krystalovou strukturou
T_i	faktor daný reálnou krystalovou strukturou
C_i	kalibrační konstanta pro dané experimentální uspořádání
D_i	kalibrační konstanta i-té složky
w_i	hmotnostní podíl složky i
w_j	hmotnostní podíl složky j
w_0	hmotnostní podíl standardu
w_c	hmotnostní podíl korundového standardu
μ_m	hmotnostní absorpční koeficient vzorku
k_i	hodnota RIR složky i
k_j	hodnota RIR složky j
μ_i	změřený či vypočtený hmotnostní absorpční koeficient pro čistou látku při záření $\text{CuK}\alpha$
$k_i(\text{Mo})$	hodnota RIR pro vybranou difrakci záření $\text{MoK}\alpha$
$k_i(\text{Cu})$	hodnota RIR pro vybranou difrakci záření $\text{CuK}\alpha$
$L_{p_i}(\text{Mo})$	Lorentz-polarizační faktor pro vybranou difrakci záření $\text{MoK}\alpha$
$L_{p_i}(\text{Cu})$	Lorentz-polarizační faktor pro vybranou difrakci záření $\text{CuK}\alpha$
$L_{p_c}(\text{Mo})$	Lorentz-polarizační faktory pro korundovou hkl(113) difrakci záření $\text{MoK}\alpha$
$L_{p_c}(\text{Cu})$	Lorentz-polarizační faktory pro korundovou hkl(113) difrakci záření $\text{CuK}\alpha$
w	hmotnostní zlomek krystalické fáze příslušného std. materiálu ve směsi

Obsah

1. OBECNÝ ÚVOD K RENTGENOVÉ PRÁŠKOVÉ DIFRAKTOMETRII.....	7
1.1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ.....	7
1.1.1 Zdroje rentgenového záření.....	8
1.1.2 Detektory rentgenového záření.....	8
1.2 DIFRAKCE RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ.....	9
1.2.1 Princip metody.....	9
1.2.2 Hlavní charakteristiky difrakčních linií.....	10
1.2.3 Parametry difrakční linie.....	10
1.2.4 Vyhodnocení.....	10
1.3 DIFRAKTOMETRY.....	11
1.3.1 Difraktometr s uspořádáním Bragg-Brentano.....	11
1.3.2 Monokrystalový difraktometr s pozičně citlivým detektorem.....	12
1.4 KVANTITATIVNÍ FÁZOVÁ ANALÝZA PRÁŠKOVOU DIFRAKČÍ.....	13
1.4.1 Princip metody.....	13
1.4.2 Metoda vnějšího standardu.....	14
1.4.3 Metoda vnitřního standardu.....	15
1.4.4 Referenční intenzitní poměry (Reference Intensity Ratio, RIR).....	15
1.4.5 Neurčitost výsledků kvantitativní fázové analýzy.....	16
2. CÍL PRÁCE.....	18
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	19
3.1 STANDARDNÍ MATERIÁLY.....	19
3.1.1 Korund.....	19
3.1.2 Mullit.....	19
3.1.3 Kalcit.....	20
3.1.4 α -křemen.....	20
3.2 BINÁRNÍ A TERNÁRNÍ SMĚSI.....	21
3.3 POSTUP MĚŘENÍ.....	21
3.3.1 Difraktometr s uspořádáním Bragg-Brentano.....	21
3.3.2 Monokrystalový difraktometr s pozičně citlivým detektorem.....	22
3.4 REFERENČNÍ KONSTANTY RIR.....	23
3.5 VÝSLEDKY.....	24
3.5.1 Určení obsahu krystalických fází standardních materiálů.....	24
3.5.2 Určení hmotnostních poměrů v modelových ternárních směsích.....	24
4. DISKUZE A ZÁVĚR.....	26
LITERATURA.....	28
PŘÍLOHA 1 – DATOVÉ SOUBORY PROGRAMU ZDS.....	30
PŘÍLOHA 2 – UKÁZKA GRAFICKÝCH VÝSTUPŮ.....	42

1. Obecný úvod k rentgenové práškové difraktometrii

Prášková difrakce prožívá v posledním desetiletí renesanci. Je to spojeno především s velkým důrazem na oblast výzkumu nových materiálů, kde hraje důležitou roli, a také s rozvojem experimentální techniky zejména v oblasti detekce záření a rentgenové optiky. Pod pojem práškové difrakce se zahrnuje difrakce na všech polykrystalických materiálech – prášcích, objemových vzorcích i tenkých vrstvách. Metoda je informačně bohatá a experimentálně poměrně jednoduchá, odhlédneme-li od ceny zařízení. Příprava vzorku nečiní většinou principiální problémy a nezanáší do vzorku mikrostrukturní změny. Základní a tradiční metoda je spojena s tzv. symetrickým Braggovým-Brentanovým uspořádáním, i když v poslední době se stále více uplatňují další geometrie. Jelikož každá krystalická fáze má svůj specifický difraktogram, má prášková difrakce široké použití v oblasti kvalitativní a kvantitativní analýzy směsí tuhých fází [1].

1.1 Rentgenové záření

Úplné spektrum elektromagnetického záření zahrnuje interval vlnových délek od nekonečna do hodnot menších než 10^{-4} nm. Dlouhovlnnou část spektra reprezentují radiovlny, krátkovlnnou záření gama a kosmické paprsky. Rentgenové záření je v elektromagnetickém spektru „umístěno“ mezi ultrafialovým zářením a zářením gama. Z hlediska vlnových délek neexistují mezi těmito druhy záření ostrá rozhraní; rozdíl jsou však v mechanismu jejich vzniku. Nejrozšířenějším zdrojem rentgenového záření pro mikrostrukturní rentgenografii jsou vakuové trubice se zatavenými elektrodami (katodou a anodou), na něž je vložen rozdíl potenciálů (10^3 až 10^4) V. Rentgenové paprsky vznikají při dopadu rychle se pohybujících elektronů na atomy hmoty. Podnětem k uvolnění záření mohou být dva procesy:

- a) Ionizace atomů. Jsou-li uvolněny elektrony z vnitřních energetických hladin, obsadí jejich místo elektrony z hladin vyšších. Přejíždění elektronů doprovází vznik kvanta rentgenového záření.
- b) Zabrzdění elektronů v elektrickém poli atomového jádra. Při tom elektron odevzdá část nebo celou svou energii $E = h\nu$ ve formě záření frekvence ν (h – Planckova konstanta).

Na rozdíl od prvního způsobu vzniku, kdy je záření vlivem diskretních hladin v atomech čárové, se mohou při brzdění vyzářit všechny možné frekvence. Získané spektrum nazýváme spojitě. Rentgenová spektra jsou tedy vytvořena ze dvou složek: spojitěho (brzdného) spektra,

kteřé je v analogii k viditelnému světlu označováno také bílé záření, a spektra čárového (charakteristického) [2].

1.1.1 Zdroje rentgenového záření

Technicky nejdůležitějšími zdroji rentgenového záření jsou rentgenové trubice (rentgenové lampy, rentgenky). Původně byly konstruovány jako výbojky naplněné plynem o tlaku (10^0 až 10^{-1}) Pa se dvěma studenými elektrodami. K uvolnění elektronů z katody v nich dochází nárazem kladných iontů. Při dané hodnotě napětí je intenzita proudu závislá na tlaku plynové náplně. Realizace stabilních podmínek těchto tzv. iontových trubic je obtížná. Jejich výhoda spočívá v „čistotě“ emitovaného záření a v jednoduchosti potřebných elektrických obvodů. Rozhodující význam mají však v současné době rentgenky, v nichž je zdrojem elektronů rozžhavené wolframové vlákno (Coolidgeovy trubice) [2]. Z pohledu konstrukčních odlišností známe rentgenky s normálním ohniskem, rentgenky s mikroohnisky, a rentgenky s rotující anodou.

Alternativou ke klasickým zdrojům rentgenového záření je tzv. synchrotronové záření. Synchrotronové (magnetické, brzděné) záření vzniká při pohybu vysokoenergetických nabitých částic, např. elektronů, v magnetickém poli. Hlavní výhodou tohoto elektromagnetického záření, emitovaného v tečném směru k dráze částic, je vysoká intenzita v široké spektrální oblasti. Jeho spojité spektrum polarizované v rovině orbity zahrnuje oblast vlnových délek od 10^3 nm do 10^{-2} nm. Rentgenová část spektra synchrotronového záření má i po monochromatizaci intenzitu převyšující už dnes o 2 až 3 řády intenzitu nejvýkonnějších rentgenek. Protože se o několik řádů oproti rentgenkám zkrátí expoziční doby, je možné difrakčními metodami využívajícími synchrotronového záření sledovat dynamiku strukturních změn probíhajících v materiálu. Nejvhodnějším zařízením pro vznik synchrotronového záření k aplikaci v mikrostrukturní rentgenografii jsou elektronové akumulární prstence [2]. Na rozdíl od laboratorních zdrojů jsou však velmi nákladnou záležitostí.

1.1.2 Detektory rentgenového záření

Detekce, měření a registrace intenzity rentgenového záření jsou založeny na využití jeho luminiscenčních, ionizačních nebo fotografických účinků a na schopnosti zvyšovat elektrickou vodivost některých materiálů. Podle těchto vlastností lze detektory rentgenových paprsků klasifikovat do čtyř hlavních skupin:

- a) fluorescenční stínítka, scintilační počítače
- b) ionizační komory, proporcionální počítače

- c) polovodičové detektory
- d) fotografický film

Jiné členění umožňuje druh absorbujícího prostředí (inertní plyn, pevná látka) nebo způsob konstrukce (detektory bodové a plošně citlivé). Společným kritériem použitelnosti všech typů detektorů v rentgenové difrakční analýze je citlivost v oblasti vlnových délek (0,05 až 0,25) nm. S výjimkou fluorescenčních stínítek a fotografického filmu jsou na detektory kladeny ještě další požadavky, např. možnost indikace prostorově úzkých svazků ($\approx 10 \text{ mm}^2$), rozsah měření intenzit 10^{-1} až 10^6 pulsů za sekundu, přesnost (0,1 až 1) % [2].

1.2 Difrakce rentgenového záření

Dopadá-li rentgenové záření na krystal, pak díky periodičnosti krystalu dochází k rozptylu záření a k následné interferenci tohoto záření, tj. k difrakci. K vysvětlení difrakce rentgenového záření na krystalech byly vypracovány dvě teorie: kinematická Laue a dynamická Darwinem a Ewaldem. Jejich podrobnější výklad však daleko přesahuje rozsah tohoto úvodu.

1.2.1 Princip metody

Podmínkou pro difrakci rentgenového záření o vlnové délce λ na osnově rovin s difrakčními indexy hkl a mezirovinnou vzdáleností d_{hkl} je, aby záření dopadalo na tyto roviny pod úhlem Θ_{hkl} , který splňuje Braggovu rovnici:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \Theta_{hkl} = \lambda$$

V případě monokrystalu je možné tuto podmínku splnit vhodnou orientací krystalu vzhledem k dopadajícímu svazku záření. V případě polykrystalického nebo práškového vzorku s náhodnou orientací jednotlivých krystalových zrn je pravděpodobné, že některá zrna budou orientována tak, že zmíněné roviny (hkl) budou právě v difrakční poloze. Tato pravděpodobnost bude tím větší, čím větší bude počet zrn v ozářeném objemu. Záření difraktované rovinami (hkl) jednoho zrna se bude dále šířit ve směru, který svírá úhel $2\Theta_{hkl}$ se směrem dopadajícího záření. Kdybychom natáčeli uvažované krystalové zrno kolem osy totožné se směrem dopadajícího záření, zůstávaly by roviny (hkl) stále v difrakční poloze (neboť stále svírají úhel Θ_{hkl} s dopadajícím svazkem) a difraktované paprsky by se posouvaly po ploše kužele s vrcholovým úhlem $4\Theta_{hkl}$ a s osou ležící ve směru dopadajícího záření. Po této kuželové ploše se budou šířit i difraktované paprsky od všech zrn, jejichž roviny (hkl) jsou právě v difrakční poloze [4].

1.2.2 Hlavní charakteristiky difrakčních linií

Difrakční diagram polykrystalických látek je tvořen souborem linií, které při daném uspořádání, získáme fotografickou nebo počítačovou registrací difraktovaných paprsků. Vzhled linií závisí na stavu zkoumaného materiálu, tj. na uspořádání krystalků, jejich velikosti a dokonalosti vnitřní stavby.

Difrakční linie jsou na diagramu charakterizovány svým profilem – zobrazením závislosti difraktované intenzity záření na úhlu θ . Analýza profilu umožňuje stanovit polohu linie, její integrální intenzitu, šířku i další veličiny, na jejichž znalosti je založena většina aplikací rentgenových difrakčních metod [2].

1.2.3 Parametry difrakční linie

Parametry difrakční linie přímo souvisí s některými strukturními a mikrostrukturními charakteristikami materiálu, jak je uvedeno v následujícím schematickém přehledu [4]:

Parametry	Charakter získaných informací
Polohy difrakčních píků (Θ_0)	mřížové parametry - geometrie krystalové mříže - poruchy krystalové mříže, zbytková napětí
	kvalitativní fázová analýza
Integrální intenzity (I)	struktura krystalové mříže (strukturní motiv, druh atomů, ..)
	ozářený objem vhodně orientovaných krystalitů - přednostní orientace krystalitů, kvantitativní fázová analýza
	Debyeovy-Wallerovy faktory (střední kvadratické výchylky atomů)
Šířky (FWHM – pološířka, integrální šířka)	velikost koherentně difraktujících oblastí - krystalitů
	vnitřní nehomogenní mikroskopická napětí, poruchy krystalové mříže (dislokace, dislokační smyčky)
Tvarové parametry (Fourierovy koeficienty, poměr integrální šířky a pološířky)	rozdělení poruch, velikostí částic, indikace typu poruch

1.2.4 Vyhodnocení

Vyhodnocení práškových difraktogramů se provádí zhruba dvěma způsoby. Jednak je to určení parametrů difrakčních profilů – poloh, intenzit, šířek, tvaru a jejich následná analýza a jednak modelování celého difraktogramu analytickou funkcí zahrnující řadu parametrů ideální a reálné krystalové struktury i parametry instrumentální a jejich určení nějakou optimalizační metodou [1].

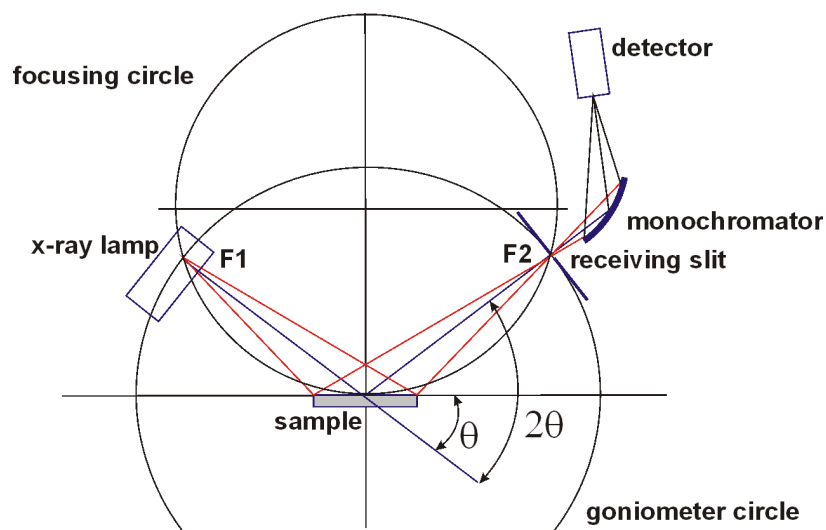
1.3 Difraktometry

Zařízení, na kterých prakticky provádíme difrakci rentgenového záření na krystalickém materiálu, nazýváme rentgenové přístroje. Tyto přístroje se skládají ze tří základních částí: zdroje rentgenového záření (viz. 1.1.1), zařízení pro difrakci na vzorku a zařízení registrujícího difraktované záření (viz. 1.1.2).

Zařízení, ve kterém je umístěn zkoumaný vzorek, se nazývá difraktograf resp. difraktometr podle toho, zda je difraktované záření registrováno filmem (dnes již spíše historická metoda) nebo čítačem. Někdy výběr metody může být ovlivněn tvarem vzorku, který nemůžeme nebo nechceme měnit. Množství vzorku potřebná ke studiu činí běžně řádově desítky až stovky miligramů, přičemž většinu vzorku je možno vrátit, a to bez změny [3]. Existují i zařízení pro tzv. „mikrodifrakci“ umožňující difrakční studium jednotlivých zrn. Nadále se budeme v této práci držet pojmu „difraktometr“ a to i v kontextu označení celého rentgenového přístroje.

1.3.1 Difraktometr s uspořádáním Bragg-Brentano

Difraktometr s Braggovým-Brentanovým uspořádáním, jehož princip je na obrázku 1, patří k nejběžnějším typům difraktometrů pro polykrystalické a práškové vzorky. Jedná se o dvoukruhový difraktometr. V jeho hlavní ose je umístěn rovinný vzorek, jehož povrch je tečný k fokusační kružnici. Poloměr této kružnice se mění v závislosti na natočení vzorku kolem hlavní osy. Difraktované paprsky se fokusují na kružnici o poloměru, který je roven vzdálenosti hlavní osy goniometru od čarového ohniska rentgenové lampy. Detektor difraktovaného záření se pohybuje podél této kružnice dvojnásobnou úhlovou rychlostí než vzorek. To znamená, že dopadající svazek i svazek difraktovaného záření, které je právě registrováno detektorem, svírají s povrchem vzorku stejný úhel rovný Braggovu úhlu pro určitou osnovu rovin. Z hlediska absorpce ve vzorku se tedy jedná o symetrický Braggův případ a pokud je vzorek natolik tlustý, že lze zanedbat záření jím procházející, je absorpce úhlově nezávislá.



Obr. 1 Schéma Braggova-Brentanova uspořádání¹

Snímání četnosti difrakčních pulsů je prováděno buď spojitě, což je vhodné především k získání komplexních a přehledných difraktogramů, nebo je prováděno krokově. Difrakční záznam úhlové závislosti četnosti pulsů se následně ukládá na vhodné záznamové médium (paměť počítače, dříve grafický zapisovač apod.) [5].

1.3.2 Monokrystalový difraktometr s pozičně citlivým detektorem

Pro monokrystalovou difraktometrii se používá řada metod. Difraktometr použitý v této práci využívá metody rotační. Krystal je umístěn na goniometrické hlavičce v ose válcové kazety a vykonává rotační nebo oscilační pohyb kolem osy hlavičky. Ve směru kolmém k ose hlavičky dopadá na krystal primární paprsek vymezený kolimátorem a monochromatizovaným β -filtrem. Difraktované paprsky jsou soustředěny do kuželů koaxiálních s osou hlavičky a dopadají na detektor ve válcové kazetě. Krystal musí být umístěn tak, aby osa rotace byla totožná s vektorem přímé mříže. Z rozteče vrstevnic lze vypočítat jeho délku [6].

Jako pozičně citlivý detektor se v minulosti používal film, v současné době převažují elektronické plošné polohově citlivé detektory (CCD detektory). Elektronická detekce je oproti fotoregistraci mnohem citlivější, další výhodou je okamžité ukládání naměřených dat do paměti počítače, aniž by bylo třeba fotochemicky zpracovávat film s naexponovaným difraktogramem. Dvojměrný pozičně citlivý detektor lze využít i k registraci a následnému vyhodnocování radiálního profilu difrakčních linií, podobně jako v konvenčním difraktometru. Expoziční časy jsou mnohem kratší, neboť registrace je simultánní a nikoli

¹ http://www.dep.fmph.uniba.sk/mambo/images/stories/laboratories/xrd/braggbrentano9_b.png

sekvenční, jako při použití konvenčního difraktometru. Většina moderních monokrystalových difraktometrů s pozičně citlivým detektorem obsahuje program pro měření polykrystalických vzorků v kapiláře, přičemž získaná data přibližně odpovídají datům získaných v minulosti tzv. Debye-Scherrerovou metodou.

1.4 Kvantitativní fázová analýza práškovou difrakcí

Kvantitativní fázová difrakční analýza je založena na vztahu mezi integrální intenzitou difrakčních linií jednotlivých fází a obsahem fází ve směsi. Intenzita linií dané složky závisí přímo na objemovém podílu krystalků této složky v celkovém ozářeném objemu vzorku. Oproti chemické nebo fluorescenční fázové analýze má difrakční metoda celou řadu předností. Patří k nim zejména:

- možnost analýzy směsí tvořených polymorfními modifikacemi téže látky,
- přímé určení relativních množství fází ve vzorku (chemickou nebo fluorescenční analýzou jsou stanovována pouze relativní množství iontů, resp. atomů),
- nedestruktivní charakter měření,
- potřeba velmi malých množství analyzovaného materiálu.

Použijeme-li difraktometrickou techniku, lze analýzu provést s dostatečnou přesností a velmi rychle. Metoda je proto zvláště výhodná pro vyhodnocování velkých sérií vzorků téhož typu [2].

1.4.1 Princip metody

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

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

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 i -té fáze nezáleží tedy jenom na tom kolik je té fáze ve vzorku (w_i) a jaká je to fáze² (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. 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.

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

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

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 určované fáze při zvoleném experimentálním uspořádání [7]. Sem patří také metoda RIR použitá v této práci (viz. 1.4.4).

Kromě metod vnějšího a vnitřního standardu existují další postupy, které jsou buď modifikací těchto základních metod, případně jsou reakcí na praktické problémy při experimentální realizaci fázové analýzy. Jde zejména o následující metody [7]:

- metoda referenčních směsí (Chungova, RIR – popsána v části 1.4.4),
- metoda homologických párů,
- metoda přídavku (doping method),
- metoda zřed'ovací (dilution method).

1.4.2 Metoda 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_o referenční linie nějakého dalšího vzorku, který jsme si vybrali jako „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

² a kterou její difrakční linii jsme si zvolili jako analytickou

absorpční koeficient μ_m analyzovaného vzorku. Pro obsah (hmotnostní koncentraci) w_i i -té fáze v analyzovaném vzorku platí

$$w_i = \frac{I_i}{I_0} \cdot \mu_m \cdot C_i$$

kde C_i je kalibrační konstanta pro i -tou fázi (zvolenou linii) a použité experimentální uspořádání a μ_m je součinitel zeslabení (absorpční koeficient). Kalibrační konstanty C_i pro l fází, jež nás zajímají, můžeme určit z daného vzorce, pokud máme k dispozici preparáty známého fázového složení [7].

1.4.3 Metoda vnitřního standardu

V tomto případě musíme ke každému analyzovanému vzorku přimíchat určitý (hmotnostní) podíl w_0 nějaké další látky, kterou jsme si vybrali jako „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, ale navíc ještě intenzitu I_0 referenční linie přimíchaného vnitřního standardu. Pro obsah (hmotnostní koncentraci) w_i i -té fáze v analyzovaném vzorku platí

$$w_i = \frac{I_i}{I_0} \cdot w_0 \cdot D_i$$

kde D_i je kalibrační konstanta pro i -tou fázi (zvolenou linii) a použité experimentální uspořádání. Kalibrační konstanty D_i pro l fází jež nás zajímají můžeme určit z daného vzorce pokud máme k dispozici preparáty známého fázového složení [7].

1.4.4 Referenční intenzitní poměry (Reference Intensity Ratio, RIR)

Metoda použití referenčních konstant pro analýzu směsí rentgenovou difrakcí byla formulována Chungem v letech 1974-1975 v [8], [9], [10]. Přestože již před uvedením jeho prací byly známy přístupy, které byly založeny na obdobném použití proporcionálních konstant nebo kombinací takovýchto konstant, teprve Chung definoval komplexní přístup demonstrující následující klíčové vlastnosti analýzy využívající poměru referenčních intenzit, označovaný jako Reference Intensity Ratio (RIR) [11]:

1) Interní standard *nemusí být přidán do analyzovaného vzorku*, aby šlo unikátně určit (prostřednictvím znalosti předem určených hodnot RIR), hmotnostní podíly všech složek směsi, při nepřítomnosti neznámých nebo amorfních složek:

$$w_j = \left[\frac{k_j}{I_j} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_i} \right]^{-1}$$

kde w_j je hmotnostní poměr složky j ; k_i, k_j jsou hodnoty RIR složky i , resp. j (hodnoty k_i jsou nám známy); I_i, I_j jsou intenzity měřené pro peak i -té, resp. j -té složky směsi.

2) Při známých hodnotách RIR *a při přidání vnitřního standardu*, mohou být individuální hmotnostní podíly určeny bez ohledu na cokoli dalšího, co by mohlo být přítomno ve vzorku (*a pokud* byly určeny hmotnostní podíly všech krystalických složek směsi, množství amorfních složek, ale nikoliv jejich složení, je možno určit také):

$$w_j = \frac{w_c \cdot I_j}{k_j \cdot I_c}$$

kde w_j je hmotnostní poměr složky j ; k_j je hodnota RIR složky j ; I_j a I_c jsou intenzity měřené pro peak j -té složky a standardu (korund); w_c je hmotnostní podíl korundového standardu ve složeném vzorku (původní vzorek + přidaný korund).

3) Vlivem absorpce rentgenového záření látkou dochází k jeho útlumu, což negativně ovlivňuje přesnost rentgenové práškové difrakce. Metoda RIR je ze své povahy odolná vůči vlivům absorpce. Z dříve uvedeného tak vyplývá, že použití metody RIR vede ke korektnímu získání hodnoty hmotnostního podílu složky, bez ohledu na povahu ostatních složek ve vzorku.

1.4.5 Neurčitost výsledků kvantitativní fázové analýzy

Nejdůležitějším zdrojem chyb (příčinou neurčitosti) kvantitativní rentgenové 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 strukturní 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 mm, bude to představovat zhoršení o 66%, u krystalků velkých 10 mm o 8% a dokonce i v případě, že krystalky jsou velké jenom 1 mm, zhorší to neurčitost výsledků kvantitativní fázové

analýzy o nezanedbatelné 1%. Hrubožrnost zmenšuje přesnost kvantitativní fázové analýzy tím více, čím menší je podíl určované fáze ve vzorku [12].

2. Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je realizace kvantitativní analýzy modelových vzorků směsí tuhých látek, a to pomocí techniky rentgenové práškové difrakce s použitím metody referenčních intenzitních konstant (metody RIR, označované také jako Chungova metoda).

Dílním cílem je porovnání výsledků kvantitativní analýzy modelových vzorků, provedené na dvou difraktometrech se vzájemně odlišným geometrickým uspořádáním: (1) difraktometrem s klasickým uspořádáním Bragg-Brentano a (2) monokrystalovým difraktometrem s pozičně citlivým detektorem.

Je-li přednostní orientace jedním z nejdůležitějších faktorů, které ovlivňují intenzitu jednotlivých difrakcí, měl by přístroj (2), v kombinaci s metodou RIR, poskytovat přesnější výsledky analýzy. Tento předpoklad bude v experimentální části práce potvrzen nebo vyvrácen.

Vlastní analýza bude provedena na třech různých směsích korundu, mullitu a kalcitu. Obsahy krystalických fází jednotlivých komponent budou zjištěny analýzou binárních směsí standardu DQ³ 12, o definovaném složení krystalické fáze.

Měření (1) bude provedeno na přístroji X-Pert PRO MPD, od společnosti PANalytical. Srovnávací měření (2) bude provedeno na přístroji Nonius KappaCCD, od společnosti Bruker/Nonius.

3. Experimentální část

3.1 Standardní materiály

V této části bakalářské práce jsou popsány standardní materiály: korund, mullit, kalcit a α -křemen použité k přípravě experimentálních směsí – modelových vzorků.

3.1.1 Korund

Název sloučeniny: oxid hlinitý

Chemický vzorec: Al_2O_3

Krystalová soustava: klencová

Prostorová grupa: $R\bar{3}c$ (167)

Mřížkové parametry:

$a(\text{Å})$: 4,7580

$b(\text{Å})$: 4,750

$c(\text{Å})$: 12,9910

$\gamma(\text{°})$: 120,0000

Hustota (g/cm^3): 3,99

Ref. č. PDF⁴: 00-010-0173

μ_i ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$): $31,8 \pm 3,2$ [14]

Použit standardní referenční materiál SRM 676 (alumina powder), U.S. Department of Commerce, NIST, Gaithersburg, MD 20899.

3.1.2 Mullit

Název sloučeniny: oxid hlinito-křemičitý

Chemický vzorec: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Krystalová soustava: kosočtverečná

Prostorová grupa: Pbam (55)

Mřížkové parametry:

$a(\text{Å})$: 7,5490

$b(\text{Å})$: 7,6810

$c(\text{Å})$: 2,8840

Hustota (g/cm^3): 3,16

Ref. č. PDF: 01-074-2419

4 Powder Diffraction File

μ_i (cm² g m⁻¹): 32,7 ± 3,3 [14]

Standard mullitu byl připraven žíháním kaolinu na teplotě 1400 °C, po dobu 2-3 hodin. Současně vznikající cristobalit byl odstraněn kyselinou fluorovodíkovou [13]. Kaolin pocházel od společnosti Sedlecký kaolin, a.s.

3.1.3 Kalcit

Název sloučeniny: uhličitan vápenatý

Chemický vzorec: CaCO₃

Krystalová soustava: klencová

Prostorová grupa: $R\bar{3}c$ (167)

Mřížkové parametry:

a(Å): 4,8500

b(Å): 4,8500

c(Å): 16,6000

gama(°): 120,0000

Hustota (g/cm³): 3,12

Ref. č. PDF: 00-002-0714

μ_i (cm² g m⁻¹): 74,3 ± 5,3 [14]

Byl použit čistý kalcit od společnosti Lachema.

3.1.4 α-křemen

Název sloučeniny: oxid křemičitý

Chemický vzorec: SiO₂

Krystalová soustava: šesterečná

Prostorová grupa: P3₂1 (154)

Mřížkové parametry:

a(Å): 4,9134

b(Å): 4,9134

c(Å): 5,4052

gama(°): 120,000

Hustota (g/cm³): 2,65

Ref. č. PDF: 00-046-1045

μ_i (cm² g m⁻¹): 36,4 ± 2,3 [14]

Byl použit standard křemene DQ 12 (Deutsche Quartz) s definovaným obsahem 87% krystalické fáze.

3.2 Binární a ternární směsi

Binární směsi byly připraveny z důvodu nutnosti určení krystalické fáze ve standardních materiálech – vždy šlo o čisté látky, ovšem s neznámým obsahem krystalické fáze. U binární směsi BS 1 byl určen obsah krystalické fáze korundu, přičemž jako standard byl použit α -křemen s deklarovaným obsahem 87% krystalické fáze. Z důvodu malého množství α -křemene, který nebyl pro další experimenty k dispozici, byl pro binární směsi BS 2 a BS 3 brán jako standard korund, s již vypočteným obsahem krystalické fáze. Měření, za účelem stanovení obsahu krystalických fází, byla provedena na obou přístrojích. Výsledné hodnoty obsahů krystalických fází jsou uvedeny v tabulce č. 1 (viz. část 3.5).

Následně byly ternární směsi, již se známým obsahem krystalických fází korundu, mullitu a kalcitu, smíchány ve třech různých poměrech. Přehled složení experimentálních směsí⁵:

BS 1:	korund (58,2 mg) + α -křemen (30,9 mg)
BS 2:	korund (27,4 mg) + mullit (61,7 mg)
BS 3:	korund (33,9 mg) + kalcit (54,7 mg)
TS 1 (33/33/33 %):	korund (30,0 mg) + mullit (30,0 mg) + kalcit (30,0 mg)
TS 2 (60/10/30 %):	korund (54,4 mg) + mullit (9,1 mg) + kalcit (27,0 mg)
TS 3 (20/40/40 %):	korund (17,9 mg) + mullit (36,0 mg) + kalcit (36,9 mg)

Prakticky byly směsi připravovány tak, že po navážení množství jednotlivých standardních materiálů byly tyto materiály smíchány, a vzniklé směsi homogenizovány a rozetřeny v třecí misce.

3.3 Postup měření

3.3.1 Difraktometr s uspořádáním Bragg-Brentano

Práškové vzorky v kyvetě byly měřeny za laboratorní teploty, při proudu 40 mA a napětí 30 kV, na difraktometru X-Pert PRO MPD s klasickým uspořádáním Bragg-Brentano, s detektorem PIXCEL, při použití záření z rentgenové lampy s Cu anodou (antikatodou).

5 Jde o celkové hmotnostní poměry látek, nikoliv jen jejich krystalických fází.

Snímky pokrývaly rozsah 10-60° 2 θ . Výstupní data byla zpracována programem ZDS a tím byly získány integrální intenzity změřených difrakcí, viz. tabulka 1.

Tab 1. Použitá výstupní data z difraktometru Bragg-Brentano

Směs	std. materiál	d	hkl	2 θ	int. intenzita
BS1	α -křemen	4,24985	100	20,9018	36,476
	korund	2,08483	113	43,4019	100,000
BS2	mullit	5,38422	110	16,4633	47,062
	korund	2,08545	113	43,3882	58,446
BS3	kalcit	3,03697	014	29,4091	100,000
	korund	2,08711	113	43,3520	36,362
TS1	mullit	5,39989	110	16,4152	10,857
	kalcit	3,03972	014	29,3819	100,000
	korund	2,08810	113	43,3305	42,943
TS2	mullit	5,38442	110	16,4627	3,174
	kalcit	3,03495	014	29,4292	100,000
	korund	2,08635	113	43,3686	59,498
TS3	mullit	5,39601	110	16,4271	7,724
	kalcit	3,03800	014	29,3990	100,000
	korund	2,09126	113	43,2616	11,267

3.3.2 Monokrystalový difraktometr s pozičně citlivým detektorem

Práškové vzorky v kapiláře o vnitřním průměru 0,5 mm byly měřeny za laboratorní teploty na monokrystalovém difraktometru Nonius KappaCCD, s plošným CCD detektorem ApexII (aktivní plocha 62 x 62 mm, 4096 x 4096 pixelů, rozměr pixelu 15 μ m x 15 μ m) při použití záření z rentgenové lampy s Mo anodou, které bylo monochromatizováno grafitovým monochromátorem. Vzdálenost detektoru od vzorku byla nastavena na 100 mm, kapilára rotovala kolem osy, doba měření 40s. Snímky pokrývaly rozsah 0-30° θ . Soubor snímků byl integrován modulem PILOT programu Apex2. Výstupní data byla zpracována programem ZDS a tím byly získány integrální intenzity změřených difrakcí, viz. tabulka 2.

Tab 2. Použitá výstupní data z monokrystalového difraktometru

Směs	std. materiál	d	hkl	2 Θ	int. intenzita
BS1	α -křemen	4,23720	100	9,6213	15,990
	korund	2,07877	113	19,6849	43,466
BS2	mullit	5,36681	110	7,5929	22,387
	korund	2,08165	113	19,6575	27,492
BS3	kalcit	3,03903	014	13,4296	100,000
	korund	2,09248	113	19,5547	41,178
TS1	mullit	5,39760	110	7,5495	14,570
	kalcit	3,04172	014	13,4176	100,000
	korund	2,09116	113	19,5671	55,629
TS2	mullit	5,36592	110	7,5941	3,076
	kalcit	3,03802	014	13,4341	100,000
	korund	2,09116	113	19,5672	47,450
TS3	mullit	5,43098	110	7,5030	6,139
	kalcit	3,04024	014	13,4242	100,000
	korund	2,10051	113	19,4792	24,556

3.4 Referenční konstanty RIR

Hodnoty referenčních intenzitních konstant jednotlivých standardních materiálů, používané při výpočtech v experimentální části práce, pocházejí ze zdroje [14]. Jde o tabelované hodnoty pro měření s Cu zdrojem záření. Protože však měření na monokrystalovém difraktometru s pozičně citlivým detektorem byla prováděna na Mo zdroji záření, bylo zapotřebí přepočítat konstanty CuK_α na MoK_α za pomoci dále uváděných vztahů. Podle Davise [14] můžeme přepočítat konstanty RIR publikované pro CuK_α záření na MoK_α záření, podle následujícího vzorce:

$$k_i(\text{Mo}) = \frac{Lp_i(\text{Mo}) \cdot Lp_c(\text{Cu}) \cdot k_i(\text{Cu})}{Lp_i(\text{Cu}) \cdot Lp_c(\text{Mo})}$$

kde $k_i(\text{Mo})$ a $k_i(\text{Cu})$ jsou RIR konstanty pro vybranou difrakci záření MoK_α , resp. CuK_α , $Lp_i(\text{Mo})$ a $Lp_i(\text{Cu})$ jsou Lorentz-polarizační faktory pro vybranou difrakci záření MoK_α , resp. CuK_α , a $Lp_c(\text{Mo})$ a $Lp_c(\text{Cu})$ jsou Lorentz-polarizační faktory pro korundovou hkl(113) difrakci záření MoK_α , resp. CuK_α , všechny získané podle vztahu z mezinárodních tabulek pro rentgenovou krystalografii pro geometrii Debye-Scherrer [15]:

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cdot \cos \Theta}$$

RIR konstanty, přepočtené pro monokrystalový difraktometr s rentgenovou lampou s Mo anodou, jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tab. 3 Použité RIR konstanty

Std. materiál	d	hkl	2θ (Cu)	k _i (Cu)	2θ (Mo)	k _i (Mo)
α-křemen	4,260	100	20,85	0,72	9,57	0,65
korund	2,085	113	43,36	1,00	19,62	1,00
kalcit	3,035	014	29,43	2,00	13,42	1,85
mullit	5,372	110	16,50	0,47	7,59	0,41

3.5 Výsledky

3.5.1 Určení obsahu krystalických fází standardních materiálů

Zpracovaná výstupní data (změřené integrální intenzity) a tabelované⁶, resp. přepočtené⁷ RIR konstanty, byly použity pro výpočet obsahu krystalických fází jednotlivých standardních materiálů v binárních směsích. Získané obsahy krystalických fází prezentuje tabulka č. 4.

Tab. 4 Obsah krystalických fází ve standardních materiálech

Standardní materiál	Difraktometr mono [%]	Difraktometr B-B [%]
korund	82	91
mullit	72	69
kalcit	67	78

3.5.2 Určení hmotnostních poměrů v modelových ternárních směsích

Z určených obsahů krystalických látek standardních materiálů, z hmotnostních zlomků příslušných krystalických fází standardních materiálů ve směsi, z RIR konstant a ze zpracovaných výstupních dat pro ternární směsi, byly následně vypočteny hmotnostní poměry reálné, a hmotnostní poměry získané z difraktometru Bragg-Brentano a difraktometru monokrystalového. Získané výsledky jsou prezentovány v tabulce č. 5⁸.

6 pro difraktometr Bragg-Brentano

7 pro monokrystalový difraktometr, viz. část 3.4

8 dopočtem w do hodnoty 1 lze získat celkový obsah amorfních fází ve směsi

Tab. 5 Hmotnostní poměry standardních materiálů v ternárních směsích s ohledem na obsah krystalických fází určený příslušným difraktometrem

Ternární směs 1	korund mono	korund B-B	mullit mono	mullit B-B	kalcit mono	kalcit B-B
w	0,273	0,303	0,240	0,230	0,223	0,260
Poměr reálný	1		0,879	0,759	0,817	0,858
Poměr z mono	1		0,639		0,972	
Poměr z B-B	1		0,538		1,165	
Ternární směs 2	korund mono	korund B-B	mullit mono	mullit B-B	kalcit mono	kalcit B-B
w	0,493	0,547	0,073	0,070	0,200	0,233
Poměr reálný	1		0,148	0,128	0,406	0,426
Poměr z mono	1		0,159		1,139	
Poměr z B-B	1		0,113		0,841	
Ternární směs 3	korund mono	korund B-B	mullit mono	mullit B-B	kalcit mono	kalcit B-B
w	0,162	0,180	0,285	0,273	0,272	0,317
Poměr reálný	1		1,759	1,517	1,679	1,761
Poměr z mono	1		0,610		2,201	
Poměr z B-B	1		1,460		4,438	

4. Diskuze a závěr

Cílem této bakalářské práce byla realizace kvantitativní analýzy modelových směsí pomocí rentgenové práškové difrakce a metody RIR, a vzájemné porovnání výsledků této analýzy provedené dvěma rozdílnými difraktometry.

Porovnání přesnosti výsledků při určování hmotnostních poměrů látek v ternárních směsích, vzhledem ke známým (reálným) hmotnostním poměrům, nevyznívá jednoznačně příznivě pro žádný ze dvou použitých difraktometrů. Primární rozdíly obou přístupů jsou zjevné již při určování obsahu krystalických fází jednotlivých standardních materiálů, viz. tabulka č. 4. Největší rozdíly hodnot jsou patrné u kalcitu (cca 15 %) a korundu (cca 10 %), zatímco u mullitu je rozdíl menší (cca 4 %). Ačkoliv je neurčitost výsledků (až k úrovni 15 %) poměrně vysoká, lze konstatovat, že u kvantitativní analýzy práškovou difrakcí nejde o hodnotu neobvyklou. Vzniklý rozdíl, zejména u kalcitu, lze zřejmě připsat možnému vlivu přednostní orientace (jako důležitého faktoru), kdy dochází k tomu, že jsou klence kalcitu (u geometrie Bragg-Brentano) přednostně uhlazeny podél svých plošek při instalaci vzorku do laboratorní kyvety. Obecně lze říci, že měření v kapiláře, použité u monokrystalového difraktometru, by měla poskytnout lepší výsledky, protože dochází daleko méně k mechanické manipulaci se vzorkem, než je tomu při použití kyvety (pěchování, zarovnání). Dalším důvodem může být také vysoký (cca dvojnásobný) molární absorpční koeficient kalcitu proti ostatním standardním materiálům. U RIR metody sice nezáleží na celkovém absorpčním koeficientu směsi, avšak absorpční koeficienty mohou u velkých krystalitů jednotlivých složek zeslabit intenzitu difraktovaného záření jednotlivými zrny.

Hodnoty hmotnostních poměrů, stanovené u ternárních směsí jednotlivými metodami, vykazují nekonzistentní výsledky, jenž neumožňují jednoznačně stanovit, která z metod je přesnější. Z výsledků uvedených v tabulce č. 5 vyplývá, že nejvyšší přesnosti při určování hmotnostních poměrů bylo dosaženo u směsi TS 1 a TS 3 monokrystalovým difraktometrem, zatímco u směsi TS 2 byl přesnější difraktometr s geometrií Bragg-Brentano. Lze konstatovat, že z použitých standardů produkuje nejrozporuplnější výsledky stanovení obsahu kalcitu, naproti tomu stanovení obsahu mullitu poskytuje poměrně vyvážené výsledky, a to i v případě ternární směsi s jeho minoritním podílem (TS 2). Obdobně lze konstatovat, že nejvyváženější výsledky v rámci analýzy konkrétní ternární směsi poskytuje směs s vyváženým poměrem složek (TS 1).

Výchozí předpoklad, že monokrystalový difraktometr s pozičně citlivým detektorem bude, v kombinaci s metodou RIR, poskytovat přesnější výsledky analýzy, se tedy nepodařilo zcela potvrdit.

Literatura

- [1] Kužel, R., Rafaja, D.: Prášková difraktometrie, *Materials Structure*, vol. 9, no. 1, 2002, str. 6-8
- [2] Kraus, I.: Úvod do strukturní rentgenografie, Academia, 1985
- [3] Loub, J.: Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce, Státní pedagogické nakladatelství, 1987
- [4] Kužel, R.: Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky, <http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp/>
- [5] Valvoda, V., Polcarová, M, Lukáč, P.: Základy strukturní analýzy, Karolinum Praha, 1992, ISBN 80-7066-648-X
- [6] Hybler, J.: Monokrystalové metody s registrací na film nebo obdobná plošná media, FÚ AVČR, http://http://www.xray.cz/xray/csca/kol2002/doc/jiri_hybler.htm
- [7] Fiala, J.: Kvantitativní prášková analýza, Nové technologie – Výzkumné centrum, ZČU Plzeň, <http://www.xray.cz/kryst/difrakce/fiala1/kvantita.htm>
- [8] Chung, F. H.: Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis, *Journal of Applied Crystallography* 7, 519-525, 1974.
- [9] Chung, F. H.: Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-ray Diffraction Analysis of Mixtures, *Journal of Applied Crystallography* 7, 526-531, 1974.
- [10] Chung, F. H.: Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. III. Simultaneous Determination of a Set of Reference Intensities, *Journal of Applied Crystallography* 8, 17-19, 1975.
- [11] Davis, B. L.: Quantitative Phase Analysis with Reference Intensity Ratios, *Proceedings of the international conference Accuracy in Powder Diffraction II*, Gaithersburg, 1992
- [12] Smith, D. K.: Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, R. L. Snyder, J. Fiala & H. J. Bunge (eds), 333-345. New York 1999. Oxford University Press.
- [13] Havlíček, D. Přibil, R., Kratochvíl, B.: Content of quartz and mullite in some selected power-plant fly ash in Czechoslovakia, *Atmospheric Environment* 23 (3), 1989, str. 701-706

- [14] Davis, B. L.: Reference intensity method of quantitative X-ray diffraction analysis. South Dakota School of Mines and Technology Press, Rapid City, 1988
- [15] The International Tables for Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Boston) London, 2002, 5th edition

Příloha 1 – Datové soubory programu ZDS

ZDS - System ver.5.17

03-01-2010 /22:51

UNTITLED

UNTITLED

Profile Fitting

Sample: sioalo

Source: C:\ZDS\J\sioalo.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.013 ř2é
Start Angle: 10.007 ř2é
End Angle: 60.005 ř2é
Number of Points: 3847
Time per Step: 100.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

Posit_2é	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
20.9018	4.24985	0.1398	0.1570	57.397	36.476	99.9452
43.4019	2.08483	0.1917	0.2474	100.000	100.000	99.4636

Maximum Height: 32.58 cps Maximum Integral: 8.06 2é.cps

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 3.55

UNTITLED
UNTITLED

Profile Fitting

Sample: Almullit

Source: C:\ZDS\J\Almullit.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.013 ř2é
Start Angle: 10.007 ř2é
End Angle: 60.005 ř2é
Number of Points: 3847
Time per Step: 10.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

Posit_2é	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
16.4633	5.38422	0.1812	0.2141	49.831	47.062	99.9878
23.5851	3.77206	0.2119	0.2405	3.734	3.964	99.9869
25.6095	3.47829	0.1640	0.1871	41.130	33.941	99.9968
26.0055	3.42620	0.2077	0.2445	69.603	75.057	99.9968
26.3146	3.38666	0.1968	0.2267	100.000	100.000	99.9968
30.9815	2.88633	0.1816	0.2065	17.644	16.067	99.9809
33.2581	2.69378	0.2134	0.2454	38.251	41.396	99.9912
35.2218	2.54797	0.2251	0.2473	82.948	90.475	99.9712
37.0171	2.42841	0.2174	0.2619	12.658	14.629	99.9600
37.8092	2.37934	0.1876	0.2207	22.317	21.715	99.9600
39.2891	2.29306	0.2277	0.2743	13.596	16.453	99.9045
40.8642	2.20824	0.2265	0.2582	51.195	58.306	99.9587
42.6213	2.12118	0.2592	0.3532	19.891	30.995	99.7907
43.3882	2.08545	0.2064	0.2466	53.728	58.446	99.7907
48.2176	1.88726	0.2533	0.2757	5.448	6.630	99.9711
49.4954	1.84149	0.2941	0.3532	7.456	11.612	99.7290
50.8242	1.79642	0.2634	0.3317	2.195	3.210	99.9677
52.5849	1.74034	0.2411	0.2939	22.675	29.398	99.7401
53.4500	1.71420	0.2932	0.4034	6.637	11.805	99.7401
53.8567	1.70221	0.2042	0.3178	4.287	6.016	99.7401
54.0991	1.69515	0.3214	0.4230	11.886	22.172	99.7401
57.5311	1.60193	0.2413	0.3463	59.152	90.353	99.1180
58.4473	1.57898	0.4621	0.6193	6.470	17.681	99.1180

Maximum Height: 251.47 cps Maximum Integral: 57.01 2é.cps

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 4.87

UNTITLED
UNTITLED

Profile Fitting

Sample: ternar111

Source: C:\ZDS\J\ternar11.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.013 ř2é
Start Angle: 10.007 ř2é
End Angle: 60.005 ř2é
Number of Points: 3847
Time per Step: 10.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

Posit_2é	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
16.4152	5.39989	0.1759	0.1986	11.003	10.857	99.9913
23.0343	3.86098	0.1721	0.1861	9.426	8.715	99.9722
25.5633	3.48447	0.1675	0.1936	22.958	22.080	99.9932
25.9555	3.43269	0.2105	0.2349	15.198	17.723	99.9932
26.2656	3.39287	0.2059	0.2397	23.256	27.685	99.9932
29.3819	3.03972	0.1781	0.2013	100.000	100.000	99.9891
30.9328	2.89077	0.1812	0.2092	5.169	5.370	99.9924
31.3989	2.84891	0.1726	0.2044	2.481	2.523	99.9924
33.2128	2.69735	0.2244	0.2504	8.723	10.842	99.9935
35.1585	2.55240	0.2120	0.2378	39.045	46.112	99.9533
35.9532	2.49779	0.2008	0.2284	11.872	13.468	99.9533
36.9546	2.43237	0.2422	0.2726	2.670	3.609	99.9820
37.7644	2.38206	0.1918	0.2194	12.885	14.040	99.9761
39.3782	2.28808	0.2457	0.2864	18.117	25.778	99.9062
40.8145	2.21081	0.2251	0.2591	13.922	17.914	99.9653
42.5707	2.12359	0.2371	0.3516	4.912	8.583	99.9388
43.1172	2.09793	0.1744	0.2620	12.569	16.359	99.9388
43.3305	2.08810	0.2302	0.2607	33.167	42.943	99.9388
47.0949	1.92960	0.2549	0.3003	4.620	6.896	99.9712
47.4821	1.91476	0.2670	0.2938	13.789	20.114	99.9712
48.4807	1.87763	0.2560	0.3058	15.671	23.797	99.8814
49.4597	1.84274	0.3467	0.4060	1.893	3.815	99.8890
52.5399	1.74173	0.2451	0.2951	13.101	19.205	99.6857
53.3962	1.71580	0.3324	0.3818	1.492	2.832	99.9909
53.7921	1.70410	0.1659	0.1807	1.202	1.071	99.9909
54.0401	1.69687	0.3480	0.3881	2.644	5.091	99.9909
56.5095	1.62844	0.4544	0.6501	2.511	8.113	99.4952
57.4731	1.60341	0.2660	0.3771	33.991	63.659	99.4952

Maximum Height: 338.53 cps Maximum Integral: 68.16 2é.cps

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 4.64

=====

UNTITLED
UNTITLED

=====

=====

P r o f i l e F i t t i n g

=====

Sample: terna631

=====

Source: C:\ZDS\J\terna631.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.013 ř2é
Start Angle: 10.007 ř2é
End Angle: 60.005 ř2é
Number of Points: 3847
Time per Step: 10.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

=====

Posit_2é	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
16.4627	5.38442	0.1667	0.1964	2.917	3.174	99.9928
23.0810	3.85329	0.1542	0.1692	9.955	9.321	99.9906
25.6024	3.47923	0.1569	0.1783	20.105	19.851	99.9918
26.0010	3.42680	0.1850	0.2099	4.340	5.038	99.9918
26.3112	3.38709	0.1868	0.2206	6.268	7.656	99.9918
29.4292	3.03495	0.1629	0.1806	100.000	100.000	99.9778
30.9739	2.88702	0.1601	0.1745	1.258	1.221	99.9856
31.4574	2.84375	0.1691	0.2037	2.058	2.319	99.9856
33.2541	2.69409	0.2086	0.2321	2.322	2.985	99.9618
35.1887	2.55028	0.1885	0.2101	31.394	36.518	99.9038
36.0065	2.49422	0.1815	0.2004	11.618	12.894	99.9038
37.0477	2.42648	0.2496	0.2694	0.727	1.087	99.9032
37.8077	2.37943	0.1815	0.2043	12.676	14.336	99.9032
39.4409	2.28458	0.2020	0.2298	16.060	20.439	99.9065
40.8659	2.20815	0.2037	0.2280	3.651	4.605	99.9586
42.6000	2.12220	0.1139	0.2177	1.369	1.653	99.6886
43.1639	2.09577	0.1224	0.1564	9.864	8.544	99.6886
43.3686	2.08635	0.2144	0.2924	36.738	59.498	99.6886
47.1418	1.92779	0.2117	0.2426	4.388	5.892	99.7881
47.5326	1.91284	0.2376	0.2846	13.471	21.238	99.7881
48.5377	1.87556	0.2313	0.2697	14.501	21.660	99.7881
52.5842	1.74036	0.2239	0.2743	13.978	21.227	99.1118
56.6068	1.62587	0.2452	0.2703	1.996	2.985	99.8779
57.5135	1.60238	0.2326	0.3200	35.175	62.328	99.1730

=====

Maximum Height: 499.07 cps Maximum Integral: 90.12 2é.cps

=====

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConverqMode: Automatic ConverqParam= 5.00

=====

UNTITLED
UNTITLED

=====
P r o f i l e F i t t i n g
=====

Sample: terna442

=====
Source: C:\ZDS\J\terna442.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.013 ř2é
Start Angle: 10.007 ř2é
End Angle: 60.005 ř2é
Number of Points: 3847
Time per Step: 10.0 sec.
Wavelength: 1.54178 A Cu

=====
Posit_2é Posit_d FWHM Width Height Integral R
16.4271 5.39601 0.1689 0.1909 7.512 7.724 99.9930
23.0538 3.85777 0.1567 0.1790 10.483 10.103 99.9843
23.5644 3.77532 0.1740 0.1868 0.789 0.796 99.9843
25.5708 3.48346 0.1650 0.1978 1.542 1.642 99.9915
25.9672 3.43118 0.1934 0.2268 11.143 13.606 99.9915
26.2802 3.39102 0.1906 0.2234 16.935 20.364 99.9915
29.3990 3.03800 0.1665 0.1858 100.000 100.000 99.9914
30.9479 2.88939 0.1731 0.1978 3.803 4.051 99.9731
31.4246 2.84664 0.1721 0.2280 2.468 3.026 99.9731
33.2290 2.69607 0.2162 0.2493 6.484 8.699 99.9885
35.2181 2.54822 0.2244 0.2518 10.244 13.885 99.9796
35.9756 2.49629 0.1898 0.2112 11.523 13.098 99.9796
36.9862 2.43037 0.2291 0.2698 1.984 2.876 99.9723
37.7617 2.38223 0.1918 0.2770 1.318 1.971 99.9723
39.4005 2.28683 0.2273 0.2678 16.820 24.256 99.9167
40.8366 2.20967 0.2198 0.2480 10.349 13.815 99.9559
42.5817 2.12306 0.2587 0.3543 3.592 6.848 99.9864
43.1366 2.09703 0.1497 0.1908 10.168 10.441 99.9864
43.2616 2.09126 0.2298 0.2800 7.473 11.267 99.9864
47.1187 1.92868 0.2129 0.2702 4.642 6.758 99.8385
47.4979 1.91416 0.2396 0.2924 13.967 21.987 99.8385
48.5021 1.87685 0.2418 0.2962 15.173 24.196 99.8385
49.4626 1.84263 0.2572 0.2904 1.207 1.891 99.9642
52.5348 1.74188 0.2750 0.3620 1.638 3.195 99.9418
53.4049 1.71554 0.2982 0.3652 1.113 2.190 99.9418
53.8033 1.70377 0.2637 0.4872 0.806 2.120 99.9418
54.0610 1.69626 0.3258 0.4147 2.008 4.479 99.9418
56.5541 1.62726 0.3644 0.4576 3.010 7.415 99.7253
57.4512 1.60396 0.3062 0.4001 11.017 23.728 99.7253

=====
Maximum Height: 540.90 cps Maximum Integral: 100.47 2é.cps
=====

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 4.05

UNTITLED
UNTITLED

Profile Fitting

Sample: bimonok2

Source: C:\ZDS\I\1}_bi2mo.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.155 ř2é
Start Angle: 0.155 ř2é
End Angle: 62.775 ř2é
Number of Points: 405
Time per Step: 10.0 sec.
Wavelength: 0.71069 A Mo

Posit_2é	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
2.0589	19.77800	0.6402	0.5757	9.377	6.836	99.4353
7.5929	5.36681	0.6424	0.7008	25.225	22.387	99.9946
11.9942	3.40116	0.7073	0.7895	100.000	100.000	99.9677
14.1663	2.88173	0.3349	0.4622	5.738	3.359	99.8482
15.2142	2.68430	0.5578	0.5963	14.649	11.067	99.9794
16.0980	2.53781	0.6285	0.6868	47.786	41.572	99.9794
17.1669	2.38088	0.5719	0.6008	6.713	5.105	99.9794
18.5885	2.20021	1.1324	1.4412	44.793	81.767	99.9414
19.6575	2.08165	0.6065	0.6886	31.522	27.492	99.9414
22.1301	1.85150	0.8776	1.1088	5.508	7.740	99.9310
23.7400	1.72756	0.0284	0.0314	4.794	0.189	99.9706
23.9602	1.71191	1.1612	1.1871	17.786	26.744	99.9706
25.7819	1.59279	0.7153	0.7842	35.316	35.074	99.9909
27.0720	1.51820	0.7365	0.8255	24.480	25.596	99.9909
28.5907	1.43911	0.1941	0.3100	7.912	3.107	99.7719
29.5161	1.39495	1.8933	2.1024	10.371	27.610	99.7719
30.1231	1.36747	0.2856	0.5047	6.825	4.358	99.7719
31.0496	1.32762	0.3954	0.6292	5.285	4.208	99.7719
32.6342	1.26478	0.9323	1.0850	13.482	18.524	99.9888
33.4924	1.23327	0.7503	0.8207	6.688	6.954	99.9888
34.8808	1.18561	0.2881	0.3828	2.192	1.062	99.8892
37.8646	1.09522	0.7112	0.6995	3.366	2.981	99.9830
40.0231	1.03838	0.2680	0.3788	1.596	0.763	99.8490
41.8422	0.99514	1.5962	1.6303	8.359	17.258	99.9901

Maximum Height: 161.03 cps Maximum Integral: 127.13 2é.cps

Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 3.27

UNTITLED
UNTITLED

=====
P r o f i l e F i t t i n g
=====

Sample: bimonok3

=====
Source: C:\ZDS\I\bimonok3.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.030 ř2é
Start Angle: 6.380 ř2é
End Angle: 43.940 ř2é
Number of Points: 1253
Time per Step: 10.0 sec.
Wavelength: 0.71069 A Mo

=====
Posit_2é Posit_d FWHM Width Height Integral R
10.5605 3.86130 0.4855 0.5806 12.165 15.473 99.9923
11.7128 3.48257 0.5234 0.6409 13.905 19.512 99.9923
13.4296 3.03903 0.4260 0.4567 100.000 100.000 99.9898
16.0089 2.55185 0.5214 0.5981 20.553 26.925 99.9925
16.3982 2.49166 0.4804 0.5563 11.582 14.101 99.9925
17.1199 2.38737 0.3903 0.4192 8.623 7.908 99.9925
17.8797 2.28668 0.5084 0.5892 24.687 31.841 99.9925
19.5547 2.09248 0.4624 0.4905 38.331 41.178 99.9983
21.3523 1.91811 0.5013 0.5391 27.289 32.222 99.9981
21.8199 1.87749 0.4548 0.4949 22.842 24.752 99.9981
23.5334 1.74251 0.4872 0.5164 9.520 10.766 99.9997
25.5803 1.60513 0.4931 0.5217 30.282 34.585 99.9989
27.0193 1.52111 0.5845 0.5989 12.731 16.692 99.9980
28.6021 1.43854 0.5622 0.6165 7.814 10.556 99.9931
29.2217 1.40869 0.4908 0.5327 8.066 9.413 99.9931
29.9573 1.37486 0.4407 0.4760 11.521 12.005 99.9931
31.7646 1.29848 0.4055 0.4586 4.151 4.173 99.9981
32.1030 1.28515 0.4906 0.5713 1.897 2.363 99.9981
33.3280 1.23918 0.5798 0.6318 8.919 12.329 99.9969
34.8782 1.18570 0.5256 0.6343 4.690 6.517 99.9707
35.9359 1.15191 0.5684 0.7418 6.770 10.995 99.9707
36.8954 1.12295 5.4219 2.1798 1.418 6.764 99.9707
39.7482 1.04527 0.6444 0.6470 10.303 14.596 99.9965
=====

Maximum Height: 114.92 cps Maximum Integral: 52.48 2é.cps

=====
Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 3.17
=====

UNTITLED
UNTITLED

Profile Fitting

Sample: trimonol

Source: C:\ZDS\I\trimonol.ZDS
Source Parameters:

Step Size: 0.030 ř2é
Start Angle: 5.010 ř2é
End Angle: 47.130 ř2é
Number of Points: 1405
Time per Step: 60.0 sec.
Wavelength: 0.71069 A Mo

Posit_2é	Posit_d	FWHM	Width	Height	Integral	R
7.5495	5.39760	0.2962	0.3823	13.412	14.570	99.9840
10.4207	3.91297	15.0965	0.9571	2.745	7.506	99.9993
10.5407	3.86854	0.4677	0.5165	12.314	17.881	99.9993
11.8742	3.43539	0.5451	0.6233	39.451	69.316	99.9870
11.7787	3.46315	85.8231	1.7929	5.020	25.386	99.9870
13.4176	3.04172	0.3204	0.3556	100.000	100.000	99.9969
15.1325	2.69870	0.3126	0.3416	8.941	8.609	99.9956
16.0006	2.55316	0.3204	0.3480	40.314	39.514	99.9956
16.3423	2.50012	0.3154	0.3489	12.000	11.700	99.9956
17.1128	2.38835	0.3202	0.3463	10.667	10.375	99.9861
17.8640	2.28868	0.2966	0.3204	20.784	18.764	99.9861
18.4955	2.21118	0.3102	0.3474	15.373	15.011	99.9861
19.5671	2.09116	0.3584	0.3899	50.745	55.629	99.9961
21.3616	1.91729	0.3742	0.4098	22.196	25.607	99.9996
21.8107	1.87827	0.3551	0.4101	21.490	24.724	99.9996
23.5437	1.74176	0.3497	0.3784	16.471	17.439	99.9972
24.0958	1.70242	0.4582	0.5262	6.902	10.155	99.9972
25.6073	1.60347	0.3674	0.4011	46.745	52.759	99.9961
27.9043	1.47378	0.2439	0.9319	2.196	5.740	99.9958
28.5433	1.44145	0.5729	0.8774	12.784	31.567	99.9958
29.2610	1.40683	0.3536	0.4105	14.510	16.777	99.9958
29.9505	1.37516	0.3810	0.4467	18.118	22.737	99.9958
30.8365	1.33657	0.4726	0.5940	9.176	15.232	99.9958
33.3665	1.23779	0.4551	0.4896	9.569	13.245	99.9951

Maximum Height: 12.75 cps Maximum Integral: 4.53 2é.cps

Profile-Shape-Parameters:
PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 2.00

UNTITLED
UNTITLED

=====
P r o f i l e F i t t i n g
=====

Sample: trimono2

=====
Source: C:\ZDS\I\trimono2.ZDS

Source Parameters:

Step Size: 0.030 ř2é
Start Angle: 6.100 ř2é
End Angle: 54.910 ř2é
Number of Points: 1628
Time per Step: 40.0 sec.
Wavelength: 0.71069 A Mo

=====
Posit_2é Posit_d FWHM Width Height Integral R
10.5598 3.86155 0.1122 0.1538 6.280 2.140 99.8837
11.7767 3.46373 0.5982 0.6618 26.557 38.716 99.9888
13.4317 3.03856 0.4199 0.4540 100.000 100.000 99.9816
16.0587 2.54398 0.5235 0.5947 34.420 45.106 99.9284
17.1254 2.38660 0.3238 0.3433 8.688 6.565 99.9922
17.8781 2.28688 0.3873 0.4251 20.490 19.197 99.9922
18.5350 2.20650 0.3233 0.4159 4.297 3.927 99.9922
19.5680 2.09107 0.4182 0.4573 50.599 50.967 99.9906
21.3530 1.91805 0.4891 0.5274 27.142 31.536 99.9984
21.8246 1.87709 0.4656 0.5109 22.632 25.469 99.9984
23.5472 1.74150 0.3760 0.4095 14.090 12.720 99.9989
25.6021 1.60379 0.4357 0.5077 45.729 51.143 99.9928
27.0133 1.52144 0.5431 0.5758 15.740 19.959 99.9951
28.5830 1.43949 0.5193 0.5615 8.582 10.610 99.9961
29.2463 1.40753 0.3965 0.4270 10.977 10.317 99.9961
29.9681 1.37437 0.3891 0.4211 17.004 15.768 99.9961
33.3598 1.23803 0.4878 0.5262 10.338 11.987 99.9979
34.8579 1.18637 0.7596 0.7778 5.801 9.936 99.9966
35.9592 1.15118 0.6159 0.6439 7.690 10.903 99.9966
39.7945 1.04410 0.5811 0.6235 10.790 14.801 99.9963
=====

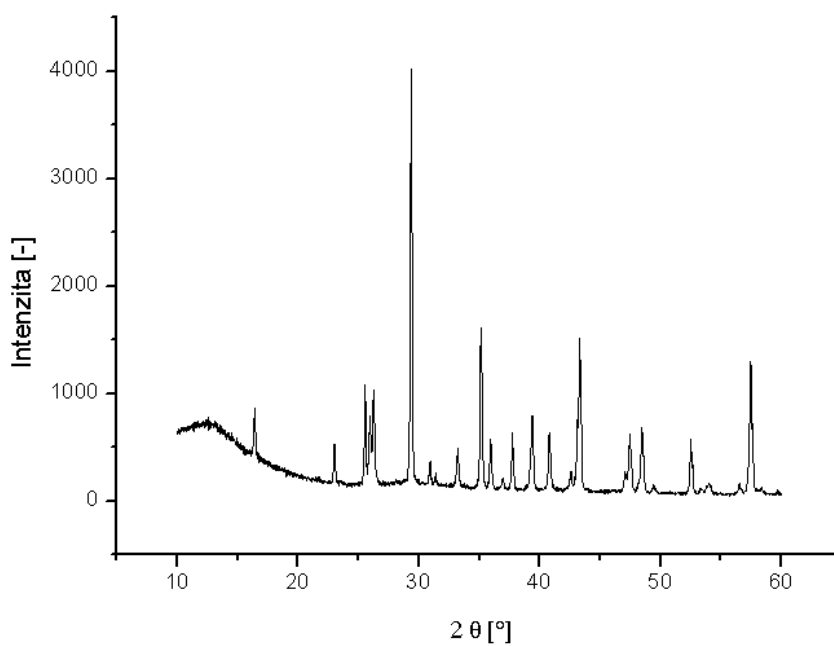
Maximum Height: 75.16 cps Maximum Integral: 34.12 2é.cps

=====
Profile-Shape-Parameters:

PSF: Pearson VII Background: Linear
Doublet: No Split: No Lp-correction: No
ConvergMode: Automatic ConvergParam= 3.16

Příloha 2 – Ukázka grafických výstupů

Graf 1. Difraktogram směsi TS1 z difraktometru Bragg-Brentano



Graf 2. Difraktogram směsi TS1 z monokystalového difraktometru

