

Přehledný referát

KVANTITATIVNÍ RTG DIFRAKČNÍ FÁZOVÁ ANALÝZA

JAROSLAV FLALA

Ústřední výzkumný ústav Škoda, 316 00 Plzeň

ÚVOD

V průběhu posledních patnácti let jsme svědky neustále rostoucího zájmu o určování fázového složení pomocí rtg difrakce [1—7]. Objevila se řada nových metod, ale také postupy, které jsou pouhou obměnou nebo kombinací metod již dříve používaných. Názvosloví tohoto oboru je značně nejednotné a tak se ztrácí přehled o tom, jaké jsou možnosti a omezení jednotlivých postupů a jejich specifické přednosti a nedostatky. Proto jsme v této práci provedli klasifikaci a přesné vymezení metod kvantitativní rtg difrakční fázové analýzy.

INTENZITA DIFRAKČÍ A FÁZOVÉ SLOŽENÍ

Při kvantitativní fázové analýze se vychází z měření integrální intenzity difrakčních linií, jež je úměrná koncentraci příslušné fáze v analyzovaném vzorku [8, 9]. Kromě toho závisí intenzita (označením „intenzita“ rozumíme v celém tomto článku integrální intenzitu) difrakcí ještě na struktuře elementární buňky dané fáze, na parametrech experimentálního uspořádání, na tvaru, rozměrech a charakteru povrchu vzorku a na jeho reálné krystalové struktuře (na velikosti, poruchách a uspořádání mozaikových bloků a na textuře polykrystalického agregátu). Závislost na struktuře elementární buňky a na experimentálním uspořádání je známa [10—12]; většinou se volí Braggovo—Brentanovo parafokusační uspořádání se vzorkem ve formě destičky o tloušťce převyšující pětinašobek převrácené hodnoty lineárního součinitele zeslabení, je-li však vzorku málo, používá se uspořádání Debyeovo, Seemannovo—Bohlinovo aj. [13]. Závislost intenzity difrakcí na reálné krystalové struktuře preparátu je hlavním zdrojem chyb při kvantitativní fázové analýze.

Pro jejich korekci byla vypracována řada postupů [4, 14, 15], jejichž důsledné uplatňování však vyžaduje určovat parametry reálné struktury, tedy provádět svého druhu strukturální analýzu při každé kvantitativní fázové analýze, což je pro většinu účelů neúnosně pracné. Proto se zpravidla omezujeme na redukci vlivu reálné struktury vhodnou preparací (jemnozrnnost, izotropie) a tím, že proměňujeme co největší množství difrakčních linií každé fáze přítomné ve vzorku. Efekty reálné struktury postihují totiž různé difrakce různým způsobem, a proto střední hodnota, počítaná z mnoha linií, bude na reálné struktuře záviset málo, zejména když přitom jednotlivým difrakčním liniím přisuzujeme váhy nepřímou úměrné velikosti vlivu reálné struktury (tak například, efekt přednostní orientace se potlačí, když difrakcím přisoudíme váhy úměrné faktoru četnosti). V závislosti na tom, jak dokonale provedeme korekci na vliv reálné struktury, dosahuje se při kvantitativní rtg difrakční fázové analýze absolutní chyby stanovení mezi 1 a 10 % [5, 16—33].

Koncentrace dané fáze v analyzované směsi je tedy funkcí intenzity jejích difrakcí. Podle způsobu, jakým tuto závislost určujeme (tedy podle způsobu kalibrace), rozlišujeme metody kvantitativní difrakční fázové analýzy, při kterých se používá vnější standard, metody s vnitřním standardem a metody bezstandardové.

METODA S VNĚJŠÍM STANDARDEM

Při každé analýze se musí provést vždy dvojí měření: stanoví se jednak intenzita zvolené linie určované fáze (I_1) v analyzovaném vzorku, jednak intenzita (I_0) referenční linie nějakého preparátu, který jsme si vybrali jako standardní („vnější standard“). Obsah určované fáze se pak vypočítá na základě poměru I_1/I_0 změřených hodnot I_1 a I_0 z grafu pořízeného při kalibraci [4]. Zvláštními formami metody s vnějším standardem jsou tzv. metoda přídavku (standardem je analyzovaný vzorek, ke kterému jsme přidali známé množství látky, jež neobsahuje určovanou fázi [34, 35]) a metoda zředovací (standardem je analyzovaný vzorek, ke kterému jsme přidali známé množství látky, jež neobsahuje určovanou fázi [36]). Kalibrace spočívá v proměření hodnot I_1/I_0 pro řadu vzorků se známým odstupňovaným obsahem (hmotnostní koncentrací) w určované fáze.

Nevýhodou metody s vnějším standardem je, že poskytuje spolehlivé výsledky pouze v případě binárních směsí. V případě směsí více složek jsou výsledky získané touto metodou uspokojivé jen tehdy, když hodnoty součinitelů zeslabení všech fází analyzovaných vzorků jsou si dostatečně blízké. Správné výsledky lze pro případ směsí tří a více fází získat pracnějším postupem, když u každého analyzovaného vzorku (i při kalibraci) změříme hmotnostní součinitel zeslabení μ_m a určujeme

$$\frac{I_1}{I_0} \cdot \mu_m,$$

namísto I_1/I_0 . V tom případě je dokonce kalibrační křivka přímkou procházející počátkem, to jest platí

$$\frac{I_1}{I_0} \cdot \mu_m = C \cdot w, \quad (1)$$

kde C je pro danou fázi a totéž experimentální uspořádání konstanta.

Hmotnostní součinitel zeslabení μ_m můžeme vypočítat na základě měření provedeného v *uspořádání na průchod* — viz obr. 1a (pro které platí

$$\frac{I_T}{I_P} = \exp(-\mu_m \rho x),$$

kde ρ je hustota vzorku a x jeho tloušťka, I_P a I_T jsou pak intenzity dopadajícího a prošlého svazku rtg záření dané vlnové délky), *na odraz* — viz obr. 1b (pro které platí

$$\frac{I_R}{I_P} = \exp(-2\mu_m \rho x \operatorname{cosec} \vartheta),$$

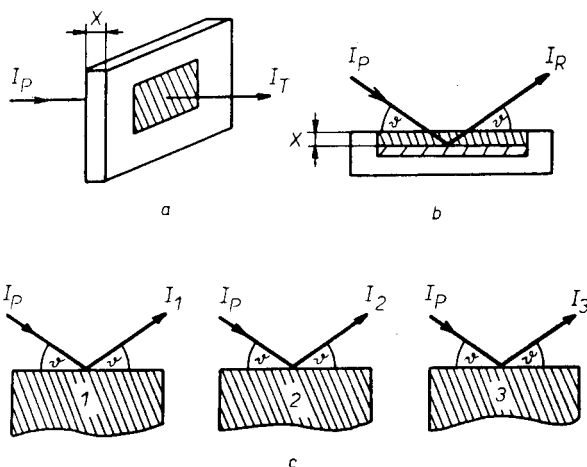
kde I_R je intenzita záření difraktovaného při difrakčním úhlu ϑ) anebo *směšovací metodou* — viz obr. 1c (podle vzorce

$$\mu_{m1} = \frac{I_3 - I_2}{I_1 - I_3} \cdot \frac{w}{1 - w} \cdot \mu_{m2},$$

kde μ_{m2} je známá hodnota součinitele zeslabení vzorku 2), vzorek 3 je smíchán z podílu w látky vzorku 2 a podílu $(1 - w)$ látky vzorku 1, jehož součinitel zeslabení μ_{m1} určujeme a význam veličin I_1 , I_2 a I_3 je patrný z obr. 1c [37]. Hmotnostní součinitel zeslabení μ_m můžeme také vypočítat na základě známého prvkového složení analyzovaného vzorku podle vztahu

$$\mu_m = \sum_i \mu_{mi} w_i,$$

kde w_i jsou hmotnostní koncentrace jednotlivých prvků obsažených ve vzorku a μ_{mi} jsou příslušné tabelární hodnoty hmotnostních součinitelů zeslabení.



Obr. 1. Určení součinitele zeslabení v uspořádání na průchod (a), na odraz (b) a směšovací metodou (c).

METODA S VNITŘNÍM STANDARDEM

Ke každému analyzovanému vzorku musí být přimíchán ve známé hmotnostní koncentraci (w_0) tzv. vnitřní standard a na difraktogramu se proměřuje jednak intenzita zvolené linie určované látky (I_1), jednak intenzita referenční linie standardu (I_0). Hmotnostní koncentrace určované látky w_1 vypočítá se pak ze vztahu

$$\frac{I_1}{I_0} = D \cdot \frac{w_1}{w_0}, \quad (2)$$

kde D je konstanta, jejíž hodnota (která nezávisí ani na poměru $w_1 : w_0$ ani na přítomnosti dalších fází) se stanoví kalibračním měřením na vzorku o známém fázovém složení [38—40].

Předností metody s vnitřním standardem je její univerzální platnost (výsledky získané touto metodou platí zcela obecně, nejen pro binární ale i pro mnoho-komponentní směsi), jednoduchost kalibrace a to, že při analýze se proměřuje jediný difraktogram; nevýhodou je nutnost přimíchávat standard ke každému analyzovanému vzorku.

METODY BEZSTANDARDOVÉ

Používání kalibračních standardů, ať už vnějších nebo vnitřních, je vždy spojeno s nějakými potížemi: V případě vnějšího standardu je to nutnost měřit součinitele zeslabení každého analyzovaného vzorku, u metody vnitřního standardu musíme zase ke každému vzorku přimístit ve známém poměru kalibrační standard. Proto se v poslední době dává stále více přednost metodám bezstandardovým [18—20, 24, 25, 41—50]. U těchto metod se pracuje s tzv. intenzitními faktory. Terminologie v této oblasti není jednotná [23, 42], my se v dalším výkladu přidržíme definice: Intenzitní faktor B_1 zvolené difrakční linie dané fáze je podíl intezity této linie I_X k intenzitě I_K linie (113) korundu na difraktogramu pořízeném z preparátu směsi obsahující 50 hmotnostních procent dané fáze a 50 % korundu — podle vzorce (2)

$$B_1 = \frac{I_X}{I_K} = D \cdot \frac{0,50}{0,50} = D. \quad (3)$$

Pro směs obsahující w_1 hmotnostních procent dané fáze (již budeme v následujícím textu označovat jako fáze „1“) a w_0 % korundu platí tedy

$$\frac{I_1}{I_0} = B_1 \cdot \frac{w_1}{w_0},$$

kde I_1 popř. I_0 jsou hodnoty intenzit zvolené linie fáze „1“ a linie (113) korundu změřené na difraktogramu této směsi při daném experimentálním uspořádání. Obdobně platí pro libovolnou jinou fázi „2“ té směsi vztah

$$\frac{I_2}{I_0} = B_2 \cdot \frac{w_2}{w_0},$$

takže celkem dostáváme pro fáze „1“ a „2“ rovnici

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{B_1}{B_2} \cdot \frac{w_1}{w_2}, \quad (4)$$

jež už neobsahuje žádné veličiny vztahující se ke korundu (bezstandardová metoda). Kromě toho využívá se u bezstandardových metod skutečnosti, že součet podílů všech k komponent analyzované směsi je 100 %

$$w_1 + w_2 + \dots + w_k = 1$$

Princip bezstandardové kvantitativní fázové analýzy budeme ilustrovat jednoduchým příkladem směsi tří komponent, jejíž difraktogram je schematicky znázorněn na obr. 2 (i — intenzita, θ — difrakční úhel): Jsou-li I_1 , I_2 a I_3 integrální intenzity zvolených difrakcí první, druhé a třetí komponenty, platí pro tři neznámé hodnoty hmotnostních koncentrací w_1 , w_2 a w_3 těchto komponent v analyzované směsi soustava tří rovnic

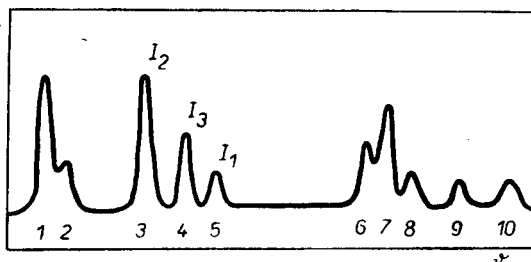
$$\begin{aligned} \frac{I_2}{I_1} &= \frac{B_2}{B_1} \cdot \frac{w_2}{w_1}, \\ \frac{I_3}{I_1} &= \frac{B_3}{B_1} \cdot \frac{w_3}{w_1}, \\ w_1 + w_2 + w_3 &= 1, \end{aligned} \quad (5)$$

jejichž řešením dostaneme

$$w_i = \frac{\frac{I_i}{B_i}}{\sum_{j=1}^3 \frac{I_j}{B_j}} = \frac{I_i}{\sum_{j=1}^3 I_j \frac{B_i}{B_j}}; \quad i = 1, 2, 3. \quad (6)$$

Hodnoty intenzitních faktorů B_1 , B_2 a B_3 porovnávaných difrakčních linií komponent analyzované směsi, které potřebujeme znát pro dosažení do vzorců (6) určují se buď výpočtem nebo na základě kalibračního měření.

Stanovení intenzitního faktoru se provede jednou provždy a slouží pak k určování obsahu příslušné fáze v libovolných směsích při všech dalších analýzách (pokud jsou prováděny v tomtéž experimentálním uspořádání), takže potom stačí měřit už jenom intenzity difrakcí. V tom spočívá výhoda bezstandardových metod při porovnání s metodami používajícími standardy.



Obr. 2. Difraktogram směsi tří složek (schematicky); difrakční linie 1, 5 a 8 patří první složce, linie 2, 3, 6 a 10 patří druhé složce a linie 4, 7, a 9 patří třetí složce.

Bezstandardová analýza na základě výpočtu intenzitních faktorů

Známe-li struktury analyzovaných fází, můžeme hodnoty intenzitních faktorů stanovit výpočtem. Tak pro Braggovo—Brentanovo parafokusační uspořádání, nepolarizované záření CuK_α a preparát o tloušťce větší než pětinasobek převrácené hodnoty lineárního součinitele zeslabení záření ve vzorku, lze vypočítat intenzitní faktor B zvolené difrakční linie dané fáze podle vzorce [8, 10]

$$B = 0,32 \cdot \frac{H \cdot |F|^2}{\rho \cdot V^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}, \quad (7)$$

kde ϑ je difrakční úhel té linie,

H — její faktor četnosti [51—53],

F — strukturální faktor,

V — objem elementární buňky (jejíž rozměry jsou vyjádřeny v jednotkách 10^{-10} m) a

ρ — hustota dané fáze (v jednotkách g cm^{-3}).

Použijeme-li při tomto experimentálním uspořádání záření jiné vlnové délky, bude pro intenzitní faktor B platit

$$B = 3,83 \cdot \frac{H |F|^2}{\rho^2} \cdot \frac{\sin^2 \vartheta_0 \cos \vartheta_0}{1 + \cos^2 2\vartheta_0} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}, \quad (8)$$

kde ϑ_0 je difrakční úhel difrakce (113) korundu při zvoleném záření a ostatní symboly mají stejný význam jako ve vzorci (7). Pro Debyeovo uspořádání platí

$$B = 3,83 \cdot \frac{H |F|^2}{\rho V^2} \cdot \frac{\sin^2 \vartheta_0 \cos \vartheta_0}{1 + \cos^2 2\vartheta_0} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot \frac{A(\vartheta)}{A(\vartheta_0)}, \quad (9)$$

kde $A(u)$ je absorpční faktor, tabelovaný pro toto uspořádání v [52], a ostatní výrazy mají tentýž význam jako ve vzorci (8). Vzorec (9) platí také pro výpočet intenzitních faktorů při použití Guinierovy komory, když za A dosadíme hodnoty z nomogramů publikovaných v [54].

Pro výpočet intenzitních faktorů byla vypracována řada programů [14, 55 až 58]; vypočtené hodnoty intenzitních faktorů byly publikovány pro několik set látek [48, 59—65].

Výhoda bezstandardové analýzy na základě výpočtu intenzitních faktorů ze známé struktury zúčastněných fází spočívá v tom, že pro stanovení nepotřebujeme žádné standardy, a to ani při kalibraci, ani při vlastním měření. Na druhé straně však tato metoda vyžaduje znát příslušné intenzitní faktory, anebo mít k dispozici samočinný počítač a program pro jejich výpočet. Proto se bezstandardová analýza na základě výpočtu intenzitních faktorů začala používat až v šedesátých letech v souvislosti s rozmachem výpočetní techniky [1, 66].

Bezstandardová analýza na základě kalibračního měření intenzitních faktorů

Jsou případy, kdy bezstandardovou analýzu na základě výpočtu intenzitních faktorů použít nelze, resp. její použití není vhodné. Je to zejména tehdy, když neznáme strukturu určované fáze (a proto neumíme vypočítat hodnoty B) a také tehdy, když se výrazně uplatňuje vliv reálné krystalové struktury.

Reálná krystalová struktura vůbec omezuje použitelnost difrakce ke kvantitativnímu stanovování fázového složení tím, že porušuje jednoznačnost vztahu mezi fázovým složením směsi a poměrem intenzit difrakcí jejích jednotlivých složek. Tak například, dva vzorky, jež mají totéž fázové složení ale různou velikost zrna, mohou mít v důsledku této různé velikosti zrna různý poměr intenzit měřených difrakčních linií. A naopak, dva vzorky, lišící se svým fázovým složením a zároveň i velikostí zrna (nebo texturou či distribucí mřížkových poruch) mohou mít tentýž poměr intenzit měřených difrakcí. Formálně se projeví vliv reálné krystalové struktury tak, že sice zůstává v platnosti rovnice (4), ale hodnoty intenzitních faktorů již nejsou dány vztahy (7), (8) nebo (9), nýbrž mění se od vzorku k vzorku.

Nicméně lze použít difrakci pro kvantitativní fázovou analýzu mnohdy i v případech, kdy vliv reálné krystalové struktury je výrazný, jestliže se vzorky analyzují po větších skupinách, jež mají společný původ (jedno naleziště, tatáž výrobní technologie). Takové vzorky mívají totiž stejnou reálnou krystalovou strukturu, takže příslušné intenzitní faktory jsou sice odlišné od hodnot vypočtených podle vztahů (7), (8) či (9), ale jsou konstantní pro celou skupinu analyzovaných vzorků. Můžeme je určit kalibrací na základě proměření difraktogramů několika vzorků této skupiny, jejichž složení je známo nebo k nimž jsme přimíchali vnitřní standard resp. změřili jejich hmotnostní součinitel zeslabení. Získané hodnoty intenzitních faktorů pak můžeme použít k bezstandardové kvantitativní fázové analýze všech zbylých vzorků této skupiny.

Není-li vliv reálné krystalové struktury výrazný, můžeme hodnoty B , získané

kalibrací na základě proměření několika vzorků, používat ke stanovování obsahu příslušných fází bez omezení, při všech dalších analýzách. V tomto případě můžeme určovat B také přímo kalibračním měřením podle definice (3).

Kalibrace pomocí etalonů známého složení

Máme-li kupříkladu analyzovat různé směsi určitých tří složek, můžeme hodnoty výrazů B_2/B_1 a B_3/B_1 , které potřebujeme pro dosazení do vzorců (6), určit kalibračním měřením. Změříme intenzity I_{i1} , I_{i2} a I_{i3} ($i = 1, 2, \dots, p$) zvolených linií první, druhé a třetí komponenty na difraktogramech p vzorků o známém složení (směsi syntetizované z čistých komponent nebo vzorky, jejichž fázové složení bylo stanoveno jinak než difrakcí) a dostaneme z (5)

$$\frac{B_2}{B_1} = \frac{1}{p} \cdot \sum_{i=1}^p \frac{I_{i2}}{I_{i1}} \cdot \frac{w_{i1}}{w_{i2}},$$

$$\frac{B_3}{B_1} = \frac{1}{p} \cdot \sum_{i=1}^p \frac{I_{i3}}{I_{i1}} \cdot \frac{w_{i1}}{w_{i3}},$$

kde w_{i1} , w_{i2} a w_{i3} jsou hmotnostní koncentrace jednotlivých komponent v i -tém vzorku ($i = 1, 2, \dots, p$). Výběrová směrodatná odchylka veličiny B_2/B_1

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \left(\frac{I_{i2}}{I_{i1}} \cdot \frac{w_{i1}}{w_{i2}} - \frac{B_2}{B_1} \right)^2}{p-1}}$$

(obdobný výraz platí pro veličinu B_3/B_1) umožňuje odhadnout přesnost metody a posoudit, zda rozptyl (podmíněný zejména vlivem reálné krystalové struktury) není v daném případě tak velký, že by se použití difrakční metody stalo nepřiměřené požadované přesnosti výsledků.

Kalibrace pomocí etalonů neznámého složení

Někdy bývá obtížné sehnat etalony známého složení a tu lze, jde-li o vzorky práškové, použít následující alternativní postup: Obstaráme si několik vzorků směsí určovaných látek (jejichž kvantitativní složení nepotřebujeme znát) a ke každému z nich přimícháme jeden a tentýž hmotnostní podíl nějaké referenční látky, která se v původních vzorcích nevyskytovala. Na základě toho se pak provede kalibrace.

Máme-li například analyzovat směsi daných dvou látek, měříme intenzity I_2 a I_3 jejich zvolených difrakčních linií a příslušné hmotnostní koncentrace w_2 a w_3 počítáme ze soustavy rovnic

$$\frac{I_2}{I_3} = \frac{B_2}{B_3} \cdot \frac{w_2}{w_3},$$

$$w_2 + w_3 = 1,$$

to znamená podle vzorců

$$w_2 = \frac{I_2}{I_2 + I_3 \frac{B_2}{B_3}}; \quad w_3 = \frac{I_3}{I_2 \frac{B_3}{B_2} + I_3}. \quad (10)$$

K tomu ovšem potřebujeme znát hodnotu výrazu B_2/B_3 ; vezmeme tedy p vzorků určovaných směsí (o neznámém složení, tedy vzorků takových, jak byly zadány

k analýze) a přimícháme ke každému z nich $w_1\%$ (hmotnostních) určité referenční látky. Pak proměříme difraktogramy těchto vzorků a stanovíme intenzity I_{i1} zvolené difrakce referenční látky a I_{i2} , I_{i3} určených komponent ($i = 1, 2, \dots, p$). Po přimíchání referenční látky obsahují naše vzorky už tři komponenty, a tudíž pro ně platí soustava rovnic (5). Dosadíme-li z první a druhé rovnice této soustavy za w_2 a w_3 do rovnice třetí, dostaneme

$$\frac{B_1}{B_2} \cdot w_1 \frac{I_{i2}}{I_{i1}} + \frac{B_1}{B_3} \cdot w_1 \frac{I_{i3}}{I_{i1}} = 1 - w_1 \quad (i = 1, 2, \dots, p). \quad (11)$$

Hledanou hodnotu B_2/B_3 dostaneme jako podíl hodnot veličin B_1/B_3 a B_1/B_2 , jež určíme ze soustavy p rovnic (11) metodou nejmenších čtverců, tj. jako řešení soustavy normálních rovnic

$$\begin{aligned} \frac{B_1}{B_2} \cdot w_1 \sum_{i=1}^p \frac{I_{i2}^2}{I_{i1}^2} + \frac{B_1}{B_3} \cdot w_1 \sum_{i=1}^p \frac{I_{i2} \cdot I_{i3}}{I_{i1}^2} &= (1 - w_1) \sum_{i=1}^p \frac{I_{i2}}{I_{i1}}, \\ \frac{B_1}{B_2} \cdot w_1 \sum_{i=1}^p \frac{I_{i2} \cdot I_{i3}}{I_{i1}^2} + \frac{B_1}{B_3} \cdot w_1 \sum_{i=1}^p \frac{I_{i3}^2}{I_{i1}^2} &= (1 - w_1) \sum_{i=1}^p \frac{I_{i3}}{I_{i1}}, \end{aligned} \quad (12)$$

[67—69]. Výběrová směrodatná odchylka veličin B_1/B_2 a B_1/B_3 je rovna druhé odmocnině odpovídajícího diagonálního prvku invertované matice soustavy (12) násobené faktorem [70—72]

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \left(\frac{B_1}{B_2} \cdot w_1 \cdot \frac{I_{i2}}{I_{i1}} + \frac{B_1}{B_3} \cdot w_1 \cdot \frac{I_{i3}}{I_{i1}} - 1 + w_1 \right)^2}{p - 2}}$$

Nejsou-li analyzované vzorky práškové, takže k nim nemůžeme přimíchávat referenční látku, postupujeme při kalibraci jinak: Opatříme si p vzorků analyzovaných směsí (o neznámém složení) a stanovíme jejich hmotnostní součinitele zeslabení μ_{mi} ($i = 1, 2, \dots, p$). Pak změříme intenzity I_{i2} a I_{i3} zvolených difrakcí určených komponent a současně s tím intenzitu I_0 jedné difrakce vztážného preparátu. Podle rovnice (1) platí pro hmotnostní koncentrace w_{i2} a w_{i3} určených látek v i -tém preparátu

$$\begin{aligned} w_{i2} &= \frac{I_{i2}}{I_0} \cdot \frac{\mu_{m1}}{C_2}, \\ w_{i3} &= \frac{I_{i3}}{I_0} \cdot \frac{\mu_{m1}}{C_3}, \end{aligned} \quad (13)$$

kde C_2 a C_3 jsou při použitím experimentálním uspořádání konstanty charakteristické pro tyto určované látky. Dosadíme-li nyní vztahy (13) do normalizační rovnice

$$w_{i2} + w_{i3} = 1,$$

dostaneme pro $i = 1, 2, \dots, p$ soustavu p rovnic

$$\frac{I_{i2} \cdot \mu_{m1}}{I_0} \cdot \frac{1}{C_2} + \frac{I_{i3} \cdot \mu_{m1}}{I_0} \cdot \frac{1}{C_3} = 1,$$

ze které můžeme určit neznámé hodnoty konstant $1/C_2$ a $1/C_3$ metodou nejmenších čtverců, to jest jako řešení soustavy normálních rovnic

$$\frac{1}{C_2} \cdot \sum_{i=1}^p \left(\frac{I_{i2}}{I_0} \right)^2 \cdot \mu_{mi} + \frac{1}{C_3} \cdot \sum_{i=1}^p \left(\frac{I_{i2}}{I_0} \right) \left(\frac{I_{i3}}{I_0} \right) \mu_{mi}^2 = \sum_{i=1}^p \frac{I_{i2}}{I_0} \mu_{mi}, \quad (14)$$

$$\frac{1}{C_2} \cdot \sum_{i=1}^p \left(\frac{I_{i2}}{I_0} \right) \left(\frac{I_{i3}}{I_0} \right) \mu_{mi}^2 + \frac{1}{C_3} \cdot \sum_{i=1}^p \left(\frac{I_{i3}}{I_0} \right)^2 \cdot \mu_{mi}^2 = \sum_{i=1}^p \frac{I_{i3}}{I_0} \cdot \mu_{mi}.$$

Výběrová směrodatná odchylka veličin $1/C_2$ a $1/C_3$ je rovna druhé odmocnině odpovídajícího diagonálního prvku invertované matice soustavy (14) násobené faktorem

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \left(\frac{I_{i2} \cdot \mu_{mi}}{I_0} \cdot \frac{1}{C_2} + \frac{I_{i3} \cdot \mu_{mi}}{I_0} \cdot \frac{1}{C_3} - 1 \right)^2}{p - 2}}$$

Mezi konstantami C a hodnotami intenzitních faktorů B je úzký vztah, který můžeme odvodit úvahou: Mějme vzorek obsahující 50 hmotnostních procent určované látky a 50% korundu. Intenzitní faktor B_2 určované látky můžeme stanovit podle (3) na základě proměření difraktogramu tohoto vzorku jako podíl intenzity I_2 zvolené difrakční linie této látky a intenzity I_K linie (113) korundu

$$B_2 = \frac{I_2}{I_K}. \quad (15)$$

Určíme-li hmotnostní součinitel zeslabení vzorku μ_m a vztáhneme-li I_2 a I_K k hodnotě intenzity I_0 referenční linie vnějšího standardu, dostaneme podle (1)

$$\frac{I_2}{I_0} \mu_m = C_2 \cdot 0,50,$$

$$\frac{I_K}{I_0} \mu_m = C_K \cdot 0,50,$$

a odtud

$$\frac{I_2}{I_K} = \frac{C_2}{C_K},$$

takže na základě (15) platí

$$B_2 = \frac{C_2}{C_K}.$$

Obdobně bychom dostali pro druhou určovanou látku

$$B_3 = \frac{C_3}{C_K}.$$

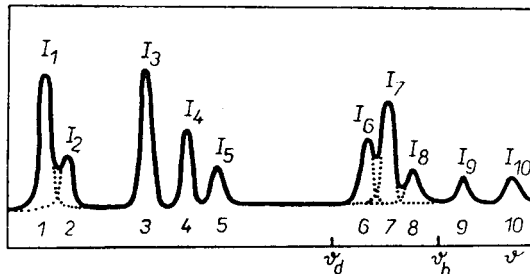
A tak z hodnot $1/C_2$ a $1/C_3$, jež jsme stanovili kalibrací (jako řešení soustavy rovnic (14)), můžeme vypočítat hodnotu výrazu

$$\frac{B_2}{B_3} = \frac{1}{\frac{C_3}{C_2}},$$

ktehou potřebujeme znát pro stanovování hmotnostních koncentrací w_2 a w_3 určovaných fází v analyzovaných směsích podle vzorců (10).

PROBLEMATIKA PŘEKRÝVÁNÍ DIFRAKČNÍCH LINIÍ

Hlavním zdrojem chyb při rtg difrakční kvantitativní fázové analýze jsou vlivy reálné struktury [3, 73]. Abychom je omezili, proměřujeme co největší množství difrakčních linií každé fáze ve vzorku. Tak třeba na difraktogramu třífázové směsi znázorněném na obr. 3 je celkem 10 linií. Stačí sice proměřit pouze tři z nich (od každé fáze jednu linii), aby se pak pomocí vztahů (6) daly vypočítat koncentrace $w_1^{(1)}$, $w_2^{(1)}$ a $w_3^{(1)}$ jednotlivých složek analyzované směsi; může se však stát, že proměřované linie jsou výrazně ovlivněny reálnou strukturou preparátu a potom výsledky analýzy budou nesprávné. Jestliže proměříme nějaké jiné tři linie, dostaneme pomocí vztahů (6) odlišné hodnoty $w_1^{(2)}$, $w_2^{(2)}$, $w_3^{(2)}$ a rozdíly $|w_1^{(2)} - w_1^{(1)}|$, $|w_2^{(2)} - w_2^{(1)}|$ a $|w_3^{(2)} - w_3^{(1)}|$ nám dají představu o tom, jak spolehlivé jsou vypočtené hodnoty koncentrací. Čím více linií proměříme, tím bude tato představa určitější [74, 75]. Ostatně, shledáme-li rozptyl vypočtených koncentrací nepřiměřený požadované přesnosti stanovení, můžeme se pokusit o nápravu vhodnou preparací analyzovaného vzorku (například odstraněním přednostní orientace).



Obr. 3. Separace překrytých linií na difraktogramu z obr. 2 (schematicky).

Máme-li na difraktogramech proměřovat větší počet linií, stoupne tím ovšem pracovní stanovení; proto bylo ještě před patnácti lety pravidlem měřit při kvantitativní fázové analýze jenom jedinou linii každé složky. Teprve v posledních letech se v souvislosti s rozvojem přístrojové techniky a automatizace měření prosazuje do analytické praxe požadavek využívat při kvantitativním stanovení fázového složení všechny linie na difraktogramu.

Mnohé difrakční linie se však vzájemně překrývají. Čím více je linií na difraktogramu, tím častěji dochází k jejich překrývání a vzniká otázka, jak tyto překrývající se linie využít při kvantitativní difrakční fázové analýze [76—78]. Dělá se to dvěma způsoby: Buď se snažíme překryté linie rozdělit a určit integrální intenzitu každé jejich jednotlivé komponenty zvlášť, anebo změříme integrální intenzitu celé složené linie a pracujeme s ní potom v dalších výpočtech jako s jediným číslem.

Při separaci překrytých linií (obr. 3) vychází se z určitého profilu difrakční čáry, to jest závislosti intenzity i na odpovídající hodnotě difrakčního úhlu ϑ . Například

$$i = \frac{r}{1 + s(\vartheta - t)^2}, \quad (16)$$

kde hodnoty parametrů r , s a t se vypočítají metodami regresní analýzy ze změřeného průběhu i jako funkce ϑ . Tak třeba průběh intenzity změřené v oblasti překrývajících se difrakčních linií č. 6, 7 a 8 (a pozadí) na obr. 3 bude vyjádřen rovnicí

$$i = \frac{r_6}{1 + s_6(\vartheta - t_6)^2} + \frac{r_7}{1 + s_7(\vartheta - t_7)^2} + \frac{r_8}{1 + s_8(\vartheta - t_8)^2} + u + v \cdot \vartheta,$$

(kde poslední dva členy reprezentují pozadí). Hodnoty jedenácti parametrů r_6 , s_6 , t_6 , r_7 , s_7 , t_7 , r_8 , s_8 , t_8 , u a v určíme na základě změřené závislosti i na ϑ v intervalu (ϑ_a ; ϑ_h) a integrální intenzity I_6 , I_7 a I_8 pak vypočteme ze vztahů

$$I_j = \int_{\vartheta_a}^{\vartheta_h} \frac{r_j}{1 + s_j(\vartheta - t_j)^2} d\vartheta; \quad j = 6, 7, 8.$$

Stanovíme-li takto integrální intenzity I_1, I_2, \dots, I_{10} všech linií na difraktogramu (obr. 3: linie 1, 5 a 8 patří první složce, linie 2, 3, 6 a 10 patří druhé složce a linie 4, 7 a 9 patří třetí složce), dostaneme místo (5) soustavu rovnic

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{B_{11}}{B_{22}} \cdot \frac{w_1}{w_2},$$

$$\frac{I_1}{I_3} = \frac{B_{11}}{B_{23}} \cdot \frac{w_1}{w_2},$$

$$\frac{I_1}{I_4} = \frac{B_{11}}{B_{34}} \cdot \frac{w_1}{w_3},$$

.....

$$\frac{I_1}{I_{10}} = \frac{B_{11}}{B_{2,10}} \cdot \frac{w_1}{w_2}, \tag{17}$$

$$\frac{I_2}{I_4} = \frac{B_{22}}{B_{34}} \cdot \frac{w_2}{w_3},$$

.....

$$\frac{I_9}{I_{10}} = \frac{B_{39}}{B_{2,10}} \cdot \frac{w_3}{w_2},$$

$$w_1 + w_2 + w_3 = 1,$$

kde symbol B_{ij} označuje intenzitní faktor j -té linie pro fázi i . Řešením soustavy (17) metodou nejmenších čtverců vypočítáme koncentrace w_1 , w_2 a w_3 jednotlivých tří složek analyzované směsi i jejich rozptyl (způsobený mimo jiné efekty reálné krystalové struktury).

Separace překrytých linií při kvantitativní fázové analýze se může stát zdrojem chyb, a to zejména z toho důvodu, že profil difrakční linie závisí nejen na experimentálním uspořádání, ale mění se od vzorku ke vzorku a může být u různých fází téhož vzorku odlišný. Lorentzova křivka (16) je adekvátní aproximací tvaru difrakční linie jenom v některých případech; jindy vyhovují lépe jiné křivky (modifikovaná Lorentzova křivka, Gaussova funkce, Pearsonův nebo Voigtův profil atd [29]). Proto se někdy překryté linie nerozdělují a berou se jako celek

[60, 79]. Tak se třeba na difraktogramu z obr. 3 změří (po odečtení pozadí $u + v \cdot \vartheta$) celková integrální intenzita

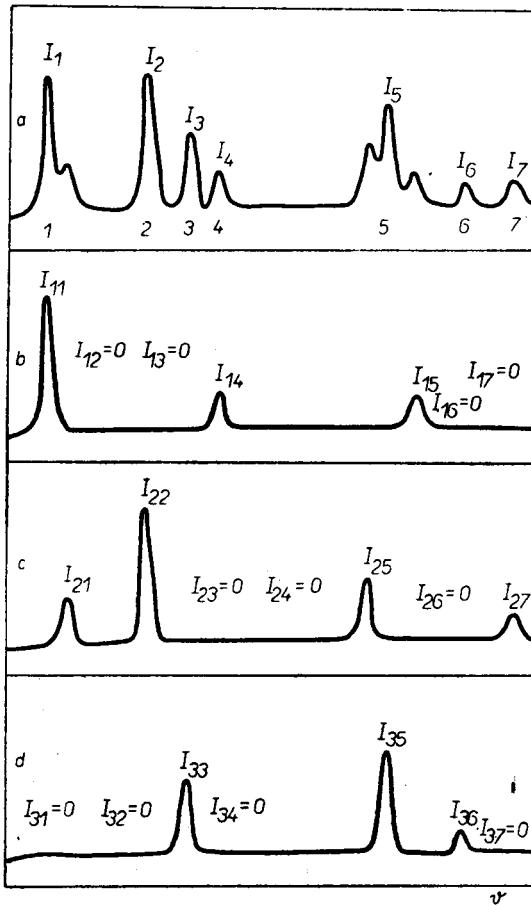
$$I_6 + I_7 + I_8 = \int_{\vartheta_a}^{\vartheta_b} [i(\vartheta) - u - v \cdot \vartheta] d\vartheta,$$

a v soustavě rovnic (17) se pak už I_6 , I_7 a I_8 nevyskytují samostatně, ale pouze v součtu; například

$$\frac{I_6 + I_7 + I_8}{I_3} = \frac{B_{26} \cdot w_2 + B_{37} \cdot w_3 + B_{18} \cdot w_1}{B_{23} \cdot w_2}.$$

Celkem lze na difraktogramu v obr. 3 individualizovat sedm linií, z nichž dvě (1. a 5.) jsou složené. Intenzity těchto linií I_1, I_2, \dots, I_7 (obr. 4) jsou tvořeny příspěvky od jednotlivých fází (komponent analyzované směsi), např.

$$I_5 = I_{15} + I_{25} + I_{35},$$



Obr. 4. Schematické znázornění syntézy difraktogramu (a) na obr. 2 z příspěvků jednotlivých složek (b), (c) a (d).

kde I_{ij} znamená příspěvek integrální intenzity i -té fáze do j -té linie (ne všechny fáze přispívají do každé linie, takže kupříkladu $I_{31} = 0$). Celkem dostaneme pro sedm rozlišených linií (obr. 4) soustavu sedmi rovnic

$$\begin{aligned} I_1 &= I_{11} + I_{21} + I_{31} \\ I_2 &= I_{12} + I_{22} + I_{32} \\ &\dots\dots\dots \\ I_7 &= I_{17} + I_{27} + I_{37} \end{aligned} \quad (18)$$

Pro příspěvky I_{11} a I_{21} první a druhé komponenty do první linie můžeme podle (4) psát

$$\frac{I_{11}}{I_{21}} = \frac{B_{11}}{B_{21}} \cdot \frac{w_1}{w_2};$$

obecně

$$\frac{I_{ij}}{I_{ki}} = \frac{B_{ij} \cdot w_i}{B_{ki} \cdot w_k},$$

takže

$$I_{ij} = L \cdot B_{ij} \cdot w_i, \quad (19)$$

kde L je konstanta pro všechny linie téhož difraktogramu. Dosadíme-li (19) do (18), dostaneme soustavu rovnic

$$\begin{aligned} I_1 &= B_{11}Lw_1 + B_{21}Lw_2 + B_{31}Lw_3 \\ I_2 &= B_{12}Lw_1 + B_{22}Lw_2 + B_{32}Lw_3 \\ &\dots\dots\dots \\ I_7 &= B_{17}Lw_1 + B_{27}Lw_2 + B_{37}Lw_3, \end{aligned}$$

z nichž vypočítáme Lw_1 , Lw_2 a Lw_3 metodou nejmenších čtverců, to jest jako řešení soustavy normálních rovnic

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^7 I_j B_{1j} &= Lw_1 \sum_{j=1}^7 B_{1j}^2 + Lw_2 \sum_{j=1}^7 B_{1j} B_{2j} + Lw_3 \sum_{j=1}^7 B_{1j} B_{3j}, \\ \sum_{j=1}^7 I_j B_{2j} &= Lw_1 \sum_{j=1}^7 B_{1j} B_{2j} + Lw_2 \sum_{j=1}^7 B_{2j}^2 + Lw_3 \sum_{j=1}^7 B_{2j} B_{3j}, \\ \sum_{j=1}^7 I_j B_{3j} &= Lw_1 \sum_{j=1}^7 B_{1j} B_{3j} + Lw_2 \sum_{j=1}^7 B_{2j} B_{3j} + Lw_3 \sum_{j=1}^7 B_{3j}^2. \end{aligned} \quad (20)$$

Výběrová směrodatná odchylka vypočtených hodnot Lw_1 , Lw_2 a Lw_3 je rovna druhé odmocnině odpovídajícího diagonálního prvku invertované matice soustavy (20) násobené faktorem

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (I_i - B_{1i}Lw_1 - B_{2i}Lw_2 - B_{3i}Lw_3)^2}{7 - 3}}.$$

Hledané hodnoty w_1 , w_2 a w_3 koncentrací jednotlivých složek analyzované směsi určíme pak vzhledem k normalizační podmínce

$$w_1 + w_2 + w_3 = 1$$

ze vztahů

$$w_i = \frac{Lw_i}{Lw_1 + Lw_2 + Lw_3}; \quad i = 1, 2, 3.$$

OMEZENÍ RTG DIFRAKCE PŘI URČOVÁNÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ

Jednotlivé metody (s vnějším standardem, s vnitřním standardem, bezstandardové postupy) mají své individuální přednosti a nedostatky, které zvažujeme, když si máme vybrat optimální postup pro řešení daného konkrétního analytického problému. Ať už si však vybereme jakoukoli metodu, budou výsledky omezeny určitými rámcovými parametry, jež jsou pro rtg difrakční kvantitativní fázovou analýzu vlastní:

a) Průměrná chyba stanovení se pohybuje kolem (1—10) % absolutních.

b) Také citlivost stanovení bývá zpravidla několik procent, špičkové (při pečlivé monochromatizaci, krokovém posuvu a dlouhých dobách integrace nebo velmi výkonných rentgenkách) několik promile [80].

c) Rtg difrakční kvantitativní fázové analýze jsou přístupné pouze krystalky, jejichž rozměry se pohybují mezi 0,1 μm a 10 μm anebo látky mesomorfní (parakrystalické) [81—84]; látky amorfni nelze přímo určovat.

d) Rtg záření používané při difrakci má malou penetrační schopnost, takže výsledek analýzy vyjadřuje fázové složení tenké povrchové vrstvy o tloušťce několika μm až několika málo desítek μm (jež se může podstatně lišit od průměrného fázového složení preparátu [85—87]!)

e) Fázové složení nebývá vždycky stálé; s časem se mění a výsledky jednou provedené analýzy ztrácejí po určité době svou platnost.

f) Jsou-li jednotlivé komponenty určované směsi tuhé roztoky, vznikají při kvantitativní difrakční fázové analýze chyby, k jejichž odstranění je třeba informace o prvkovém složení komponent.

ZÁVĚR

Rozvoj přístrojové techniky a nasazení samočinných počítačů umožňuje používat v současnosti při kvantitativní rtg difrakční fázové analýze rutinně postupy, které jsou náročné po stránce měření, kalibrace i vyhodnocování, a poskytují přesnější a spolehlivější výsledky. •

Literatura

- [1] Jahanbagloo I. C., Zoltai T.: *Anal. Chem.* **40**, 1739 (1968).
 - [2] Schliephake R. W.: *Neues Jahrbuch Mineralogie Abh.* **112**, 302 (1970).
 - [3] Faninger G., Hartmann U.: *Härtereitechnische Mitteilungen* **27**, 233 (1972).
 - [4] Zevin L. S., Zavjalova L. L.: *Količestvennyj rentgenografičeskij fazovij analiz*, Nědra, Moskva 1974.
 - [5] Zwell L., Danko A. W.: *Applied Spectroscopy Reviews* **9**, 167 (1975).
 - [6] Neumann J., Landa V., Juganova S. A., Rogova R. N.: *Strojirenství* **30**, 670 (1980).
 - [7] Neff H.: *Fresenius'Zeitschrift für analytische Chemie* **312**, 29 (1982).
- Research Report Lawrence Radiation Laboratory of the University of California 502 64, Livermore 1967.

- [8] Kasper J. S., Lonsdale K. (eds.): *International Tables for X-ray Crystallography, volume II*, Kynoch Press, Birmingham 1967.
- [9] James R. W.: *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, G. Bell & Sons, London 1954.
- [10] Guinier A.: *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris 1956.
- [11] Peiser H. S., Rooksby H. P., Wilson A. J. C.: *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Material*, Chapman & Hall, London 1960.
- [12] Klug H. P., Alexander L. E.: *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York 1954.
- [13] Wölfel E. R.: *J. Appl. Cryst.* 14, 291 (1981).
- [14] Fiala J.: Automatizace práškové difrakční fázové analýzy. Výzkumná zpráva ÚVZÚ ŠKODA TIZ-1029, Plzeň 1975.
- [15] Chejker D. M., Zevin L. S.: *Rentgenovskaja difraktometrija*, Gosudarstvennoje izdatel'stvo fiziko-matematičeskoj literatury, Moskva 1963.
- [16] Náráy-Szabó I., Péter É.: *Tschermarks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 10, 120 (1965).
- [17] Hartmann U.: *Härterei Technische Mitteilungen* 27, 271 (1972).
- [18] Chung F. H.: *J. Appl. Cryst.* 7, 519 (1974).
- [19] Chung F. H.: *J. Appl. Cryst.* 7, 526 (1974).
- [20] Chung F. H.: *J. Appl. Cryst.* 8, 17 (1975).
- [21] Faber H., Hartmann U.: *Härterei Technische Mitteilungen* 30, 238 (1975).
- [22] Knudsen T.: *Ceramic Bulletin* 55, 1052 (1976).
- [23] Hubbard C. R., Evans E. H., Smith D. K.: *J. Appl. Cryst.* 9, 169 (1976).
- [24] Zevin L. S.: *J. Appl. Cryst.* 10, 147 (1977).
- [25] Davis B. L., Cho N. K.: *Atmospheric Environment* 11, 73 (1977).
- [26] Hooton D. H., Giorgetta N. E.: *X-Ray Spectrometry* 6, 2, (1977).
- [27] Taylor M.: *Analyst* 103, 1009 (1978).
- [28] Moravcová H., Fiala J.: *Věstník Ústředního ústavu geologického* 55, 237 (1980).
- [29] Block S., Hubbard C. R. (eds.): *Accuracy in Powder Diffraction*, U. S. Department of Commerce, Washington 1980.
- [30] Kämpf N., Schwertmann U.: *Clay Minerals* 17, 359 (1982).
- [31] Davis B. L., Walwender M. J.: *American Mineralogist* 67, 1135 (1982).
- [32] Bye E.: *J. Appl. Cryst.* 16, 21 (1983).
- [33] Weiss Z., Krajčůček J., Smrček L., Fiala J.: *J. Appl. Cryst.* 16, 493 (1983).
- [34] Popovič S., Gržata-Plenkovič B.: *J. Appl. Cryst.* 12, 205 (1979).
- [35] Popovič S., Gržata-Plenkovič B.: *J. Appl. Cryst.* 16, 505 (1983).
- [36] Clark N. H., Preston R. J.: *X-ray Spectrometry* 3, 21 (1974).
- [37] Zevin L. S.: *J. Appl. Cryst.* 12, 582 (1979).
- [38] Alexander L. E., Klug H. P.: *Anal. Chem.* 20, 886 (1948).
- [39] Péter É., Kálmán A.: *Acta Chimica Hungarica* 41, 413 (1964).
- [40] Hermans H. P., Weidinger A.: *Makromolekulare Chemie* 44—46, 24 (1961).
- [41] Biederman P. R., Bourgault R. F., Smith R. W.: *Advances in X-Ray Analysis* 17, 139 (1974).
- [42] Altree-Williams S.: *Anal. Chem.* 50, 1272 (1978).
- [43] Davis B. L.: *Atmospheric Environment* 12, 2403 (1978).
- [44] Davis B. L.: *Atmospheric Environment* 14, 217 (1980).
- [45] Davis B. L.: *Atmospheric Environment* 15, 291 (1981).
- [46] Knudsen T.: *X-Ray Spectrometry* 10, 54 (1981).
- [47] Davis B. L., Johnson L. R., Griffen D. T., Phillips W. R., Stevens R. K., Maugham D.: *J. Appl. Meteorology* 20, 922 (1981).
- [48] Neumann J., Hejdrová H., Čermák M.: *Kovové materiály* 19, 741 (1981).
- [49] Weiss Z., Chmielová M.: *Časopis pro mineralogii a geologii* 26, 371 (1981).
- [50] Knob B., Waňková J., Moudrý F., Kuba M.: *Automatizace kvantitativní rtg difrakční analýzy*. Výzkumná zpráva VÚAnCh CHEMOPETROL VZ-E-1102, Ústí nad Labem 1982.
- [51] Henry N. F. M., Lonsdale K. (eds.): *International Tables for X-Ray Crystallography, volume I*, Kynoch Press, Birmingham 1952.
- [52] Sagel K.: *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Springer Verlag, Berlin 1958.
- [53] Mirkin L. T.: *Spravočnik po rentgenostruktturnomu analizu polikristallov*, Gosudarstvennoje izdatel'stvo fiziko-matematičeskoj literatury, Moskva 1961.
- [54] Sas W. H., de Wolff P. M.: *Acta Cryst.* 21, 826 (1966).
- [55] Smith D. K.: *A Revised Program for Calculating X-Ray Powder Diffraction Patterns*.
- [56] Ferguson I. F., Kirwan J. E.: *Computer Physics Communications* 5, 328 (1973).

- [57] Yvon K., Jeitschko W., Parthé E.: *J. Appl. Cryst.* 10, 73 (1977).
- [58] Weiss Z., Krajčiček J.: Modelování rentgenových difrakčních spektrů. Výzkumná zpráva VUÚ SP-4, Ostrava-Radvanice 1979.
- [59] Fiala J.: *Kovové materiály* 5, 559 (1967).
- [60] Fiala J.: *Kovové materiály* 6, 579 (1968).
- [61] Jahanbagloo C., Vand V., Johnson G. G.: Calculated X-Ray Powder Patterns and their Applications in Quantitative Interpretations. Research Report Pennsylvania State University MRL-3, University Park 1968.
- [62] Fiala J.: *Kovové materiály* 7, 342 (1969).
- [63] Borg I. Y., Smith D. K.: *Calculated X-Ray Powder Patterns for Silicate Minerals*, Geological Society of America, New York 1969.
- [64] Fiala J.: Prášková difrakční fázová analýza nitridů v ocelích. Výzkumná zpráva ÚVZÚ ŠKODA TIZ-998, Plzeň 1973.
- [65] Majling J. a kol.: *Calculated Powder Diffraction Patterns for Anhydrous Phosphates*, Veda, Bratislava 1979.
- [66] Zoltai T., Jahanbagloo I. C. in *Encyclopedia of X-Rays and Gamma-Rays*, ed G. L. Clark, Reinhold, New York 1963.
- [67] Brandt S.: *Statistical and Computational Methods in Data Analysis*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1976.
- [68] Hultsch E.: *Ausgleichsrechnung mit Anwendungen in der Physik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1966.
- [69] Böhm J.: *Vyrovňovací počet*, SNTL, Praha 1964.
- [70] Williams E. J.: *Regression Analysis*, John Wiley & Sons, New York 1959.
- [71] Guest P. G.: *Numerical Methods of Curve Fitting*, Cambridge University Press, Cambridge 1961.
- [72] Draper N. R., Smith H.: *Applied Regression Analysis*, John Wiley & Sons, New York 1966.
- [73] Wolfstieg U.: *Härtereie Technische Mitteilungen* 27, 245 (1972).
- [74] Giamei A. F., Freise E. J.: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 239, 1676 (1967).
- [75] Karlak R. F., Burnett D. S.: *Anal. Chem.* 38, 1741 (1966).
- [76] Jagodzinski H.: *Zeitschrift für Kristallographie* 110, 55 (1958).
- [77] Copeland L. E., Bragg R. H.: *Anal. Chem.* 30, 196 (1958).
- [78] Bezjak A.: *Croatica Chimica Acta* 33, 197 (1961).
- [79] Hartmann U.: *Härtereie Technische Mitteilungen* 27, 251 (1972).
- [80] Tobisch J., Kleinstück K., Schatt W., Riehle M.: *Neue Hütte* 22, 32 (1977).
- [81] Kitajgorodskij A. I.: *Rentgenostrukturnyj analiz melkokristalličeskich i amorfnych těl*, Gosudarstvennoje izdatelstvo techniko-teoretičeskij literatury, Moskva—Leningrad 1952.
- [82] Alexander L. E.: *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley & Sons, New York 1969.
- [83] Martynov M. A., Vyležanina K. A.: *Rentgenografija polimerov*, Chimija, Leningrad 1972.
- [84] Kakudo M., Kasai N.: *X-Ray Diffraction by Polymers*, Kodansha, Tokyo 1972.
- [85] Altree-Williams S., Byrnes J. G., Jordan B.: *Analyst* 106, 69 (1981).
- [86] Durnin J., Ridal K. A.: *J. Iron & Steel Institute* 206, 60 (1968).
- [87] Kochanovská A.: *Čes. čas. fyz. B* 12, 236 (1962).

CEMENT RESEARCH PROGRESS 1983 (Pokroky ve výzkumu cementu). Redakce J. Francis Young, 301 str. The American Ceramic Society, Columbus 1984.

Pro každého vědeckého pracovníka je velmi důležité, aby své odborné znalosti ve vědní oblasti, ve které sám pracuje, udržoval stále na současném úrovní poznání. Je to ovšem úkol čím dále tím nesnadnější, poněvadž počet publikovaných prací neustále vzrůstá a významné práce jsou publikovány v rozsáhlém spektru periodik, často těžko dostupných. Nápad překonat tuto nesnáz v oblasti chemie cementů a vydávat každoročně přehled vědeckých poznatků a literatury o cementech vznikl před deseti léty na sjezdu Americké keramické společnosti. První svazek těchto přehledů za rok 1974 vyšel v roce 1975 a nyní vychází již desátý svazek. Způsob podání ve formě výstižných přehledných referátů, vypracovaných vynikajícími odborníky s citacemi, původních prací dokonale splňuje původní záměr publikace, což mohou sám potvrdit jako její nadšený uživatel. Je škoda, že kniha tak užitečná, která by měla být přístupná každému, kdo se výzkumem či vývojem v oboru cementu zabývá, existuje u nás v tak malém počtu exemplářů.