

FÁZOVÁ ANALÝZA KVALITATIVNÍ A KVANTITATIVNÍ

JAROSLAV FIALA, LUBOMÍR SMRČOK*)

Ústřední výzkumný ústav ŠKODA, 31600 Plzeň

*) Ústav anorganické chemie CCHV SAV, Dúbravská cesta 5, 842 36 Bratislava

Fázová analýza (fázová analýza — phase analysis) je jedna z forem zkoušení materiálu, kterým se zjišťuje z jakých fází (fáza — phase) je materiál složen — *kvalitativní fázová analýza* (kvalitativna fázová analýza — qualitative phase analysis) — a jaké je poměrné zastoupení jednotlivých fází ve zkoumaném materiálu — *kvantitativní fázová analýza* (kvantitativna fázová analýza — quantitative phase analysis). Fázová analýza — v petrografii se také říká *modální analýza* (modálna analýza — modal analysis) — je tedy nástrojem zjišťování *fázového složení* (fázové zloženie — phase composition) materiálu, na rozdíl od *elementární analýzy* (elementárna analýza — elemental analysis), jejímž předmětem je zjišťování *prvkového složení* (prvkové zloženie — elemental composition). O fázích budeme v dalším výkladu předpokládat, že pro ně platí definice krystalu v užším slova smyslu. Důležité místo mezi různými technikami fázové analýzy zaujímají metody difrakční — difrakce rtg záření, elektronů, neutronů aj. U těchto metod se využívá skutečnosti, že *difraktogram* (difraktogram — diffraction pattern) čili *difrakční záznam* (difrakčný záznam — diffraction pattern) materiálu silně závisí na jeho fázovém složení. Každá látka tvořená jedinou fází má svůj osobitý difraktogram, který ji při daném experimentálním uspořádání víceméně jednoznačně charakterizuje, podobně jako otisk palce jednoznačně charakterizuje, identifikuje člověka. Látka tvořená směsí několika fází produkuje difraktogram, který je lineární superpozicí difraktogramů jejích jednotlivých komponent v tom smyslu, že polohy difrakcí jedné fáze nejsou ovlivněny přítomností ostatních složek směsi, intenzity difrakcí jsou pak lineárně úměrné objemovému podílu příslušné fáze v tom objemu zkoušeného materiálu, který se účastní difrakce. Když nepřihlížíme k případům, kdy se pro účely fázové analýzy používá difrakční záznam získaný monokrystalovými metodami, provádí se fázová analýza zpravidla pomocí difrakčních záznamů — difraktogramů polykrystalických materiálů. Nositeli informace na filmových difrakčních záznamech jsou *difrakční linie* (difrakčná línia — diffraction line); tento termín se často přenáší i na *difrakční maxima* (difrakčné maximum — diffraction maximum), čili *difrakční píky* (difrakčný pík — diffraction peak) na záznamech získaných pomocí práškových difraktometrů anebo pomocí fotometrování filmového záznamu. Za difrakční linie anebo difrakční maxima se považují buď izolované difrakce anebo více koincidujících difrakcí. Pro účely difrakční fázové analýzy krystalických látek vyjadřujeme zpravidla polohy difrakčních linií pomocí odpovídajících hodnot *mezirovinných vzdáleností* (mezirovinná vzdialenosť — interplanar distance, interplanar spacing), tradičně označovaných jako *d-hodnoty* (d-hodnoty — d-values). Rozdělení integrálních *intenzit I* (intenzita — intensity, I-value) podle mezirovinných vzdáleností $I = I(d)$, reprezentuje pak spojitě nebo diskretní difrakční spektrum dané látky: $I(d) = \sum c_j I_j(d)$, kde $I_j(d)$ jsou difrakční spektra, tj. difraktogramy neboli difrakční záznamy jednotlivých fází ($j = 1, 2, 3, \dots, n$), které jsou v té látce zastoupeny v objemových zlomcích c_j . Spojitě resp. diskretní difrakční spektrum můžeme tedy chápat jako vektor, bod Hilbertova resp. Eukleidova prostoru, jehož jednotlivé

souřadnice jsou rovny hodnotám intenzit, které odpovídají příslušným hodnotám mezirovinných vzdáleností.

Intenzitní údaje I na difraktogramech, které chceme kvantitativně porovnávat, musí být standardizovány, tj. vztaženy na společnou referenční úroveň. Dělá se to např. tak, že spolu s každým analyzovaným difraktogramem pořídíme v tomtéž experimentálním uspořádání ještě také difraktogram vzorku určité látky, již jsme si vybrali za standard, a intenzity linií na analyzovaném difraktogramu pak vztáhneme k intenzitě nějaké zvolené linie na difraktogramu u toho standardu — *metoda vnějšího standardu* (metóda vonkajšieho štandardu — external standard method). Zvláštními formami metody s vnějším standardem jsou *metoda přídatku* (metóda prídavku — addition method) a *metoda zředovací* (zriedovacia metóda — dilution method). Anebo zvolený standard přimícháme v jisté koncentraci ke každému analyzovanému vzorku — mluvíme pak o *metodě vnitřního standardu* (metóda vnútorného štandardu — internal standard method) — a na difraktogramu potom měříme poměr intenzity analytické linie a referenční linie standardu. Jestliže to provedeme pro všechny fáze, jež chceme v analyzovaných vzorcích určovat, a přitom důsledně používáme tutéž referenční linii jedné a téže látky, třeba linii (113) korundu, který přimícháváme ke vzorkům jednotlivých fází v tomtéž podílu, např. 50% hmotnostních, budou takto zjištěné poměry intenzit difrakčních linií těch fází a referenční linie standardu, tzv. *intenzitní faktory* (intenzitné faktory — intensity factors), použitelné při všech dalších analýzách; potom už nemusíme pracovat se standardy a pouze využíváme normalizační podmínky, totiž toho, že součet podílů všech komponent analyzované směsi je roven jedné — *bezstandardová metoda* (bezštandardová metóda — standardless method). Intenzitní faktory můžeme určit nejen experimentálně, kalibračním měřením, ale též výpočtem na základě známé struktury příslušné fáze — mluvíme pak o *vypočteném difrakčním záznamu* (vypočítaný difrakčný záznam — calculated diffraction pattern), čili *simulovaném difrakčním záznamu* (simulovaný difrakčný záznam — simulated diffraction pattern), jež se někdy prezentuje grafickou formou. Simulovat lze i difraktogramy směsí a leckdy se toho s výhodou využívá při *semikvantitativní fázové analýze* (semikvantitatívna fázová analýza — semiquantitative phase analysis), jež se provádí bez výpočtů, pouhým vizuálním porovnáním naměřených difraktogramů s *atlasem* (atlas — atlas) vypočtených difraktogramů směsí odstupňovaného složení.

Identifikace fázového složení neznámých látek se provádí na základě porovnání difraktogramu analyzovaného vzorku s *referenční databází*, *knihovnou* čili *souborem dat*, neboli *kartotékou difraktogramů* (referenčná databáza či knižnica, súbtor dát, kartotéka difraktogramov — reference database library, set, file of diffraction patterns) popsanych látek, *standardů* (štandard — standard). Postupuje se ve dvou krocích: nejdříve vyhledáme např. 100 látek, jejichž difraktogramy jsou difraktogramu analyzované látky co nejpodobnější — *filtrace* (filtrácia — filtration, search); používáme při tom rozličné *filtry* (filter — filter) či *kritéria shody* (kritérium zhody — figure of merit), např. F_N nebo M_{20} , *podobnosti* (podobnosť — similarity) resp. *rozdílnosti* (rozdielnosť — dissimilarity) difraktogramů. *Chybové okno* (chybové okno — error window) je největší rozdíl, který může být mezi hodnotami mezirovinných vzdáleností difrakční linie analyzovaného vzorku a difrakční linie referenčního difraktogramu, aby ještě bylo lze předpokládat, že ty dvě difrakce si odpovídají: to znamená, že ta referenční látka je v analyzovaném vzorku opravdu obsažena a že uvažované linie na analyzovaném difraktogramu je totožná s onou difrakcí referenční látky. Databáze difraktogramů má *uspořádání přímé* (priame usporiadanie — direct arrangement) — podle látek — nebo *inverzní* (inverzné — inverse) —

podle hodnot mezivzrostných vzdáleností: v tomto případě mluvíme někdy o *klíči* (klíč — key) nebo *indexu* (index — index) databáze, ale existují také jiné indexy, např. Hanawaltův, Daveyho, Finkův, Matthewsův. V druhém kroku identifikace se pak *optimalizuje* (optimalizovat — optimize) kombinace difraktogramů vybraných v první etapě tak, aby co nejméněji reprodukovala analyzovaný difraktogram — kromě metody nejmenších čtverců a jiných standardních optimalizačních technik se při tom používá někdy také *postupné odčítání difraktogramů* (postupné odčítanie difraktogramov — pattern stripping technique) nebo *postupná syntéza difraktogramů* (postupná syntéza difrakčných záznamov — additive identification technique). Optimalizační etapa identifikace je vlastně kvantitatívni fázovou analýzou; ostatně i filtrace je založena na kvantitatívni porovnání difraktogramů. Proto rozlišování mezi kvalitatívni a kvantitatívni difrakční analýzou fázového složení nemá hlubší smysl; a *identifikační směsí* (identifikácia zmesí — mixtures identification) se v poslední době často rozumí určení kvalitatívni i kvantitatívni, tj. nejen které fáze se ve směsi vyskytují, ale také v jakých koncentracích.

Difrakční fázová analýza směsí se neobyčejně ulehčí, když vzorek ještě před analýzou *rozdružíme* (rozdzruzenie — separation) na jednoduché látky nebo použijeme *lokální analytické metody* (lokálne analytické metódy — local analytical methods), čili *mikroanalytické metody* (mikroanalytické metódy — microanalytical methods), jako je Kosselova difrakce, difrakce elektronů či kanálování elektronů, které umožňují získat difraktogram z jednotlivých monofázových krystalků nebo zrn polykrystalického agregátu. Přijemenším lze takto připravit frakce obohacené o některé komponenty. Obdobný účinek jako seprace má použití různých vlnových délek dopadajícího záření: v důsledku anomální disperze a mikroabsorpce se mění disproporcionálně intenzita záření difraktovaného různými fázemi zkoumaného vzorku. *Faktorovou analýzou* (faktorová analýza — factor analysis) difraktogramů dané směsi pořízených různým zářením nebo difraktogramů různých frakcí původní směsi či difraktogramů z různých jejích mikroobjemů lze zrekonstruovat difraktogramy jednotlivých komponent směsi a stanovit její kvantitatívni složení i v případě, že některé z komponent nebyly dosud popsány. Chápeme-li difraktogramy jako body vektorového prostoru, pak lze pojímat např. problém faktorové analýzy difraktogramů různých frakcí zkoumané směsi jako úlohu nalézt bázi — vektory odpovídající difraktogramům komponent — dané soustavy vektorů, odpovídající difraktogramům různých frakcí; jednoznačnost řešení této úlohy je dána nezáporností souřadnic vektorů, které vyjadřují jednotlivé difraktogramy.

Vážným problémem fázové analýzy — a to nejen problémem názvoslovým a teoretickým, ale i věcným a praktickým — je vymezení vlastního objektu rozboru, totiž fáze. Fáze jako taková je ideální abstraktum: ve skutečnosti má každá fáze určitou reálnou podobu a *faktory reálné struktury* (faktory reálnej štruktúry — real structure factors) tj. charakter resp. stupeň uspořádanosti základních stavebních částic struktury, někdy dost podstatně mění vlastnosti i difrakční charakteristiky fází, takže pak vznikají rozpaky, máme-li rozhodnout, zda hovořit o dvou různých fázích nebo o jedné a téže fázi „s poněkud odlišnou reálnou strukturou“. Tato potíž se stává tím závažnější, čím menší je stupeň uspořádanosti ve struktuře, tedy u *parakrystalů* (parakryštály — paracrystals), *mezofází* (mezofázy — mesophases), *kvazikrystalů* (kvazikryštály — quasicrystals). Ostatně při určování fázového složení látek s nižším stupněm uspořádanosti ve struktuře se uplatňují také zvláštní postupy: měří se maximální intenzita difrakční linie místo integrální intenzity, difrakční spektrum se měří a zpracovává jako spojité — nikoli diskrétní, místo difraktogramů se prožívají jejich Fourierovy transformanty atd.

U nehomogenních vzorků nás zajímá *prostorová distribuce* čili *prostorové rozložení fázového složení* (priestorová distribúcia, rozloženie fázového zloženia — three dimensional distribution of phase composition, spatial distribution of phase composition), *plošná distribuce fázového složení* (plošná distribúcia fázového zloženia — surface distribution of phase composition) a *lineární* — většinou *hloubková* — *distribuce fázového složení* (lineárna či hĺbková distribúcia fázového zloženia — linear distribution of phase composition, depth distribution of phase composition). Určování plošné distribuce fázového složení se označuje někdy jako *mapování fázového složení* (mapovanie fázového zloženia — mapping distribution of phase composition), v souvislosti s analýzou lineární distribuce fázového složení mluvíme o *profilování fázového složení* (profilovanie fázového zloženia — profiling of phase composition). Při mapování fázového složení je důležité *laterální rozlišení* (laterálne rozlíšenie — lateral resolution), při profilování fázového složení pak *hloubkové rozlišení* (hĺbkové rozlíšenie — depth resolution).

Komentář

Termín *difraktogram* byl upřednostněn před synonymem *difrakční záznam* proto, že je přiléhavější, snad trochu obecnější a jednoslovný. Výrazu *difrakční maximum* jsme dali přednost před synonymem *difrakční pik* proto, že tento posledně jmenovaný termín se přece jenom ještě trochu pocituje jako „enfant terrible“. Pojem *simulovaný difrakční záznam* je uváděn v závorkách, protože zní poněkud přepjatě v porovnání se synonymem *vypočtený difrakční záznam*. Ve dvojici *lokální* a *mikroanalytické metody* jsme dali přednost termínu prvně jmenovanému, protože se nám zdá býti více deskriptivní.

V komentovaném textu se hovoří o „difrakčním spektru“, tento pojem však zde není uváděn jako termín — hlavně pro nebezpečí záměny s pojmovým aparátem spektroskopie. Záležitost se stává ještě nepřehlednější, když vezmeme v úvahu Laueho nebo energeticky disperzní techniku rtg difrakce. Přímá fyzická rekonstrukce difrakčního spektra monokrystalů, resp. hrubě krystalických materiálů, se realizuje Gandofiho kamerou. Pojem „difrakční spektrum“ se používá v angličtině i v ruštině. Podrobně je používání tohoto termínu diskutováno na str. 8 monografie E. K. Vasiljev, M. S. Nachmanson: „Kačestvennyj rentgenofazovyj analiz“, Nauka, Novosibirsk 1986.

Pro pojem *identifikace směsi* hovoří nejen ekvivalentní termíny v angličtině a ruštině, ale i analogické termíny v češtině, např. „identifikace soustav“ (J. Švec a kol.: Příručka automatizační a výpočetní techniky, SNTL, Praha 1975).

Úvodný text o problematice čs. krystalografického názvosloví a o práci názvoslovné komise bol uverejnený v predošlom čísle: SILIKÁTY 32, 93 (1988).