

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 181—208	6 obr.	4 tab.	— přil.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	-----------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Automatizovaný systém rentgenové difrakční analýzy

Automatized system of the X-ray diffraction analysis

Ivo Šanc¹

Předloženo 28. května 1987

*X-ray diffraction analysis
Qualitative analysis
Quantitative analysis
Computers*

Šanc, I. [1989]: Automatizovaný systém rentgenové difrakční analýzy. — Sbor. geol. věd, Technol. Geochem., 24, 181—208. Praha.

V ý t a h: V rentgenové strukturální laboratoři Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře byl vytvořen automatizovaný systém rentgenové difrakční analýzy. Jeho přístrojovým základem je rentgenový difraktometr HZG 4/B a mikropočítač Robotron A 5120. Součástí programového vybavení jsou programy, které řídí difraktometr a ukládají data na pružný disk, a programy, které zpracovávají naměřená data. Automatizováno je vyhodnocení rtg.-difrakční křivky (vyhledání difrakčních maxim, změření jejich výškových a integrálních intenzit, korekce na posun) a kvalitativní a kvantitativní fázová analýza. Článek popisuje algoritmy jednotlivých programů, popisuje strukturu a typy používaných datových souborů a uvádí některé výsledky ověřování jednotlivých složek systému.

¹ Ústav nerostných surovin, Vítězná 425, 284 03 Kutná Hora

Úvod

Cílem vývoje programů pro rtg.-difrakční analýzu bylo vytvořit takový metodický systém, který by umožnil rychlou, přesnou a ekonomicky výhodnou metodu kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy geologických vzorků, nerostných surovin a produktů jejich zpracování. Taková metoda není v současné době myslitelná bez počítačového zpracování dat, resp. bez experimentu řízeného mikropočítačem. Navržený systém je obdobou moderních práškových rtg.-difraktometrů západní produkce, navíc obohacený o komponenty zaměřené na fázovou analýzu geologických materiálů, tj. obohacený o soubory standardních dat běžně sledovaných minerálů. Programový systém byl vyvíjen s ohledem na omezenou kapacitu operační paměti použitého mikropočítače. Důležitým kritériem při vývoji byla i možnost snadné a jednoduché obsluhy operátorem. Vy-

vinutý systém je vhodný jak pro zpracování velkých sérií běžných provozních vzorků, tak i pro speciální měření, jejichž cílem je dosažení vysoké přesnosti (data pro výpočet přesných mřížkových parametrů, detailní krystalografické studium apod.).

Technické vybavení (hardware)

Automatizovaná rtg.-metodika byla vyvíjena na univerzálním práškovém rtg.-difraktometru HZG 4/B s pomocí zařízení pro sběr a předzpracování dat (mikropočítač) Robotron A 5120. Přenos signálů mezi rtg.-difraktometrem a mikropočítačem byl technicky zajištěn stykovou jednotkou, vyvinutou pro tento účel v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře. Toto zařízení zkonstruoval inž. B. Špaček.

Mikropočítač Robotron A 5120 pracuje při automatizované rtg.-difrakční analýze v konfiguraci:

- základní jednotka 64 KB paměti RAM + 48 KB rozšíření operační paměti RAM
- alfanumerický displej 1 KB (16 řádků à 64 znaků), úhlopříčka 31 cm
- klávesnice T-K 7636
- sériová tiskárna Robotron 1152 (rychlost tisku 30 znaků/s, šířka lepoprela 12—60 cm, typový kotouč)
- 3 jednotky pružných disků MOM 3200 (osmipalcové soft-sektorované diskety s jednoduchou hustotou), záznam je prováděn ve standardu ISO/TC97/SCII. Přenosová rychlost je 250 kbit/s
- přenos dat umožňující použití sériového komunikačního rozhraní dvojího typu: a) modemové rozhraní CCITT V.24, b) proudová smyčka IFSS.

Robotron A 5120 pracuje se specifickým operačním systémem SIOS. Tento operační systém byl vyvinut výrobcem mikropočítače VEB Robotron Dresden a je průběžně modernizován. Operační systém SIOS zabírá přibližně 32 KB operační paměti. Zbytek do 64 KB je volně přístupný uživateli (v případě rozšíření operační paměti celých 64 KB). Součástí standardního programového vybavení mikropočítače je i interpret příkazů BASIC, který je nahráván do uživatelské oblasti operační paměti. Interpret BASIC je v automatizovaném systému rtg.-difrakční analýzy využíván při zpracování naměřených dat.

Operační systém SIOS podporuje práci s vnějšími paměťovými médii — s pružnými disky. Pro editování programů, práci s pružnými disky, překlad programu z makroassemblerového jazyka do strojového kódu a další nutné úkony jsou dodávány příslušné služební a pomocné programy.

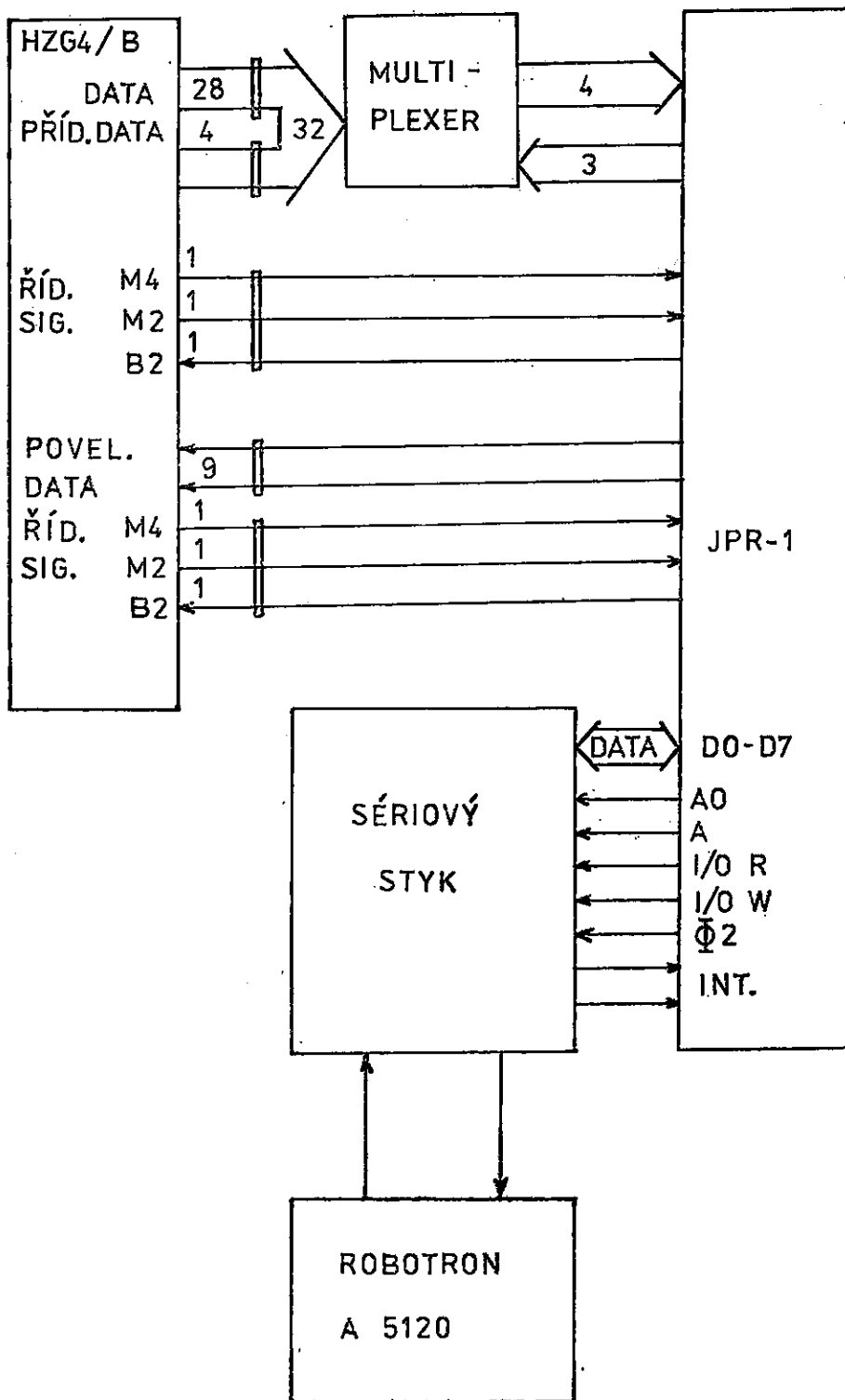
Účelem stykové jednotky, která je další součástí technického vybave-

ní, je vhodně transformovat vstupní a výstupní signály difraktometru HZG 4/B a předávat je mikropočítači, resp. je z mikropočítače přejímat. Styková jednotka vzhledem k difraktometru vysílá a přijímá data v paralelním tvaru podle normy NDR SI 1.2 a vzhledem k mikropočítači asynchronně v sériovém tvaru s proudovou smyčkou 20 mA. Základ stykového zařízení tvoří jednotka programového řízení JPR-1 s mikroprocesorem MHB 8080 A, která je doplněna multiplexorem vstupních dat a obvodem sériového styku typu MHB 8251. Program, který je fyzicky umístěn v paměti typu EPROM, zajišťuje správnou koordinaci přenosu dat mezi oběma zařízeními. Náznornou informaci o konfiguraci stykové jednotky poskytuje blokové schéma (obr. 1). Celé stykové zařízení je umístěno ve skříni elektroniky difraktometru a je napájeno z jeho zdroje. Vlastní signály sériového styku přenášejí 4 vodiče zapojené přes optoelektronický člen. Z toho vyplývá galvanické oddělení systému HZG 4/B a Robotronu A 5120. Vlastnosti celého stykového zařízení jsou programově měnitelné.

Rentgenový práškový difraktometr HZG 4/B je výrobkem VEB Präzisionsmechanik Freiberg (NDR). Základními jednotkami přístroje jsou: generátor vysokého napětí TuR M62, dvě pracovní místa s rentgenkami, skříň zpracování signálu, skříň ručního ovládání goniometru a periferní jednotka se snímačem děrné pásky a malou tiskárnou.

Pro fázovou difrakční analýzu polykrystalických materiálů je hlavní rentgenové pracoviště vybaveno goniometrem C. Rozsah měřených úhlů 2θ je -125° až $+155^\circ$. Poloměr fokusační kružnice je měnitelný: 250 ± 25 mm. Goniometr je vybaven krokovým motorem (velikost kroku = $0,001^\circ 2\theta$). Proveditelné je spřažení os 2θ a ω v poměru 2:1, nebo je možné kteroukoli z os fixovat a pohybovat druhou osou. Výrobce zaručuje přesnost měření $\pm 0,005^\circ$ a reprodukovatelnost nastavení úhlu $0,002^\circ$. Monochromatizace rtg.-záření je prováděna β -filtry, jejichž sada je součástí clonového systému rentgenky. Součástí goniometru je kromě systému horizontálních a vertikálních clon (Sollerovy clony, štěrbin) i automatický měnič vzorků a automatický měnič clon. Automatický měnič vzorků provádí výměnu vzorků uložených v deseti pozicích otočného měniče. Vzorek je během měření ve vertikální poloze. Automatický měnič clon umožňuje výměnu divergenční clony (nastavení jedné ze tří štěrbin). Goniometr je rovněž vybaven rotačním držákem preparátu, který má samostatný pohon. Difraktované záření je měřeno proporcionálním detektorem VA-Z-522, případně scintilačním detektorem BDS-6, který je rovněž dodáván s HZG 4/B.

Automatizace rtg.-difrakční analýzy nevyžaduje žádné konstrukční úpravy rtg.-difraktometru. Pouze místo periferní jednotky je zapojena styková jednotka s mikropočítačem Robotron A 5120.



1. Blokové schéma stykového zařízení

Programové vybavení

Všechny součásti programového vybavení byly vytvořeny pro popsání konkrétní uspořádání HZG 4/B a Robotronu A 5120. Využívají některých algoritmů popsaných v odborné literatuře a jejich základem jsou známé a ověřené postupy rtg.-difrakční fázové analýzy a numerického zpracování dat. Důležitým faktorem při vývoji programů byla omezená kapacita operační paměti mikropočítače (ca 9 KB při práci s interpretem příkazů BASIC). Programové vybavení je tudíž složeno ze segmentů nepřesahujících 9 KB, přičemž se široce využívá možnosti řetězení jednotlivých programů a programy jsou orientovány na využití vnějších paměťových médií (pružných disků).

Programy pracující se stykovou jednotkou jsou psány v makroassemblerovém jazyce MABS. Jsou to programy zajišťující řízení goniometru a sběr dat na pružný disk (dále v textu bude pružný disk označován jako FD), případně zobrazení naměřených dat na obrazovce. Veškeré další zpracování dat uložených na FD včetně kvalitativní fázové analýzy i výpočtu kvantitativního složení jsou prováděny prostřednictvím interpretu BASIC.

Řízení goniometru a sběr dat na pružný disk

Podstatou řízení goniometru mikropočítačem je odeslání řídicích signálů ovládací jednotce goniometru. Tyto řídicí signály jsou dány 26 znaky tzv. instrukční věty. V instrukční větě jsou obsaženy všechny údaje potřebné pro spuštění goniometru a pro vlastní měření. Struktura instrukční věty je udána v tabulce 1. Jako instrukční větu lze vyslat i jediný znak „E“, kterým lze měření ukončit a přivést HZG do stavu, kdy lze vyslat další instrukční větu.

Formát řídicích signálů je v programu deklarován statickým definičním blokem DDB a pro parametry styku jsou vyhrazena příslušná paměťová místa. Obdobně jsou deklarovány i datové signály, které jsou prostřednictvím stykové jednotky čteny z číslicového výstupu HZG. Z HZG je čteno po ukončení měření jednoho kroku 30 znaků, z nichž prvních 18 je významových. Struktura datových signálů je uvedena v tabulce 2.

Nutnou součástí všech programů pro sběr dat z HZG je kombinace transportních operací, které z 30 znaků datového signálu vybírají údaj o počtu impulsů.

Pro sběr dat z HZG a jejich uložení na FD bylo vytvořeno několik variant programů, lišících se ve způsobu zadání instrukčních vět, v počtu znaků vyhrazených pro jeden datový údaj a v dalších parametrech. Těm-

Tabulka 1

Struktura instrukční věty pro řízení goniometru mikropočítačem

pozice	znaky	význam
1.—2. byte	BM	označení začátku věty pro měření
3. byte	0...9	číslo vzorku na automatickém měniči
4.—8. byte	00000... ...18000	počáteční úhel měření
9.—13. byte	00000... ...18000	konečný úhel měření
14. byte	1...7	kód rychlosti měření, resp. velikosti kroku
15. byte	0...7	kód způsobu pohybu detektoru před měřením a během měření
16. byte	0...9	počet opakování měření
17. byte	1, 2	kód předvolby při krokovém měření čas nebo počet impulsů
18.—23. byte	000000.. ..999999	předvolená hodnota času nebo počtu impulsů
24. byte	0, 1	kód změny filtru před detektorem
25. byte	1, 2, 3	kód clony na automatickém měniči clon
26. byte	W	označení konce instrukční věty

to rozdílům odpovídají také různé varianty následných programů pro zpracování krokových rtg.-difrakčních dat.

Pro sběr dat při běžném rtg.-měření jednoho vzorku slouží např. program SBER4. Tento program vybírá z datových signálů 4 znaky udávající počet impulsů. Tyto hodnoty sekvenčně ukládá do datového souboru na FD. Předpokládá se, že počet impulsů v jednom kroku měření je menší než 10 000. Program je určen pro běžné provozní využívání a je zaměřen na úsporu místa na FD. Díky tomu, že záznam je prováděn do blokováného souboru (logická délka věty = 4 byty), lze na jedné straně FD uchovat kompletní krokový záznam ca 55 vzorků měřených v rozsahu 4—60° 2 theta s velikostí kroku 0,05°. Do téhož souboru jako data jsou ukládány i údaje o vzorku (název atd.) a některé parametry měření. To značně zvyhodňuje zpracování dat a snižuje možnost záměny vzorků a zároveň zjednodušuje počítačovou evidenci při vytváření databanky naměřených dat. Postup operací a zjednodušený algoritmus programu jsou znázorněny vývojovým diagramem na obrázku 2.

Po spuštění programu je nastaven směrnik na konec datového souboru s daty z minulých měření. Před startem měření vloží operátor na

Tabulka 2

Struktura datových signálů z rtg.-difraktometru HZG 4/B

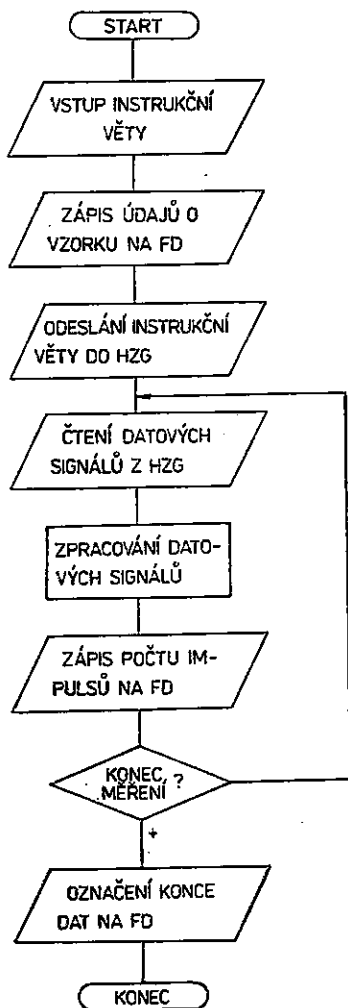
pozice	význam
1. byte	indikace, že následuje údaj o počtu impulsů
2.—8. byte	počet naměřených impulsů v jednom kroku
9. byte	prázdný znak
10. byte	indikace, že následuje údaj o době měření v jednom kroku
11.—17. byte	doba měření v jednom kroku
18. byte	prázdný znak
19.—30. byte	náhodné znaky

pokyn z obrazovky třímístný kód vzorku pro zápis na FD. Pod tímto kódem je posléze v programech pro zpracování dat vyhledáván záznam příslušného vzorku. Dále se vkládá 32 znaků, jimiž lze libovolně označit vzorek. Těchto 32 znaků je sekvenčně zapsáno do osmi datových vět do souboru, do něhož jsou poté zapisována měřená data. Po názvu vzorku vkládá operátor na pokyn z obrazovky jednotlivé položky instrukční věty. Počáteční a konečný úhel měření je rovněž zapsán do datového souboru na FD dvěma větami následujícími za označením vzorku. Po vyslání instrukční věty do HZG se nastaví goniometr do výchozí polohy a začíná krokové měření. Na obrazovce mikropočítače se zobrazí příslušné komentáře o průběhu programu a jsou čtena data z HZG. Počet impulsů je sekvenčně zapisován na FD. Aktuální poloha ramene detektoru je porovnávána se zadaným koncem měření. V případě nerovnosti se provádí měření na dalším kroku. Je-li dosaženo konce měření, zapíše se do datového souboru identifikační koncová věta, do HZG se odešle koncová instrukční věta „E“, uzavře se datový soubor a program končí.

Další variantou programu pro sběr dat a řízení goniometru je např. program SIAND, který automaticky provádí postupné měření v několika zvolených úhlových oblastech podle instrukčních vět předem uložených v datovém souboru nazvaném SPEJ. Účelem tohoto programu je změření intenzit vybraných difrakčních maxim pro známé kombinace minerálů. Tím lze výrazně zrychlit rtg.-měření, přičemž ale při kvantitativní analýze je nutno použít metody vycházející z intenzit vybraných jednotlivých difrakčních maxim, např. podle *Chunga* (1974).

Zpracování dat uložených na pružném disku (analýza difrakční křivky)

Ke zpracování dat na FD jsou používány programy, jejichž cílem je vyhledání difrakčních maxim (difrakčních píků), určení polohy jejich

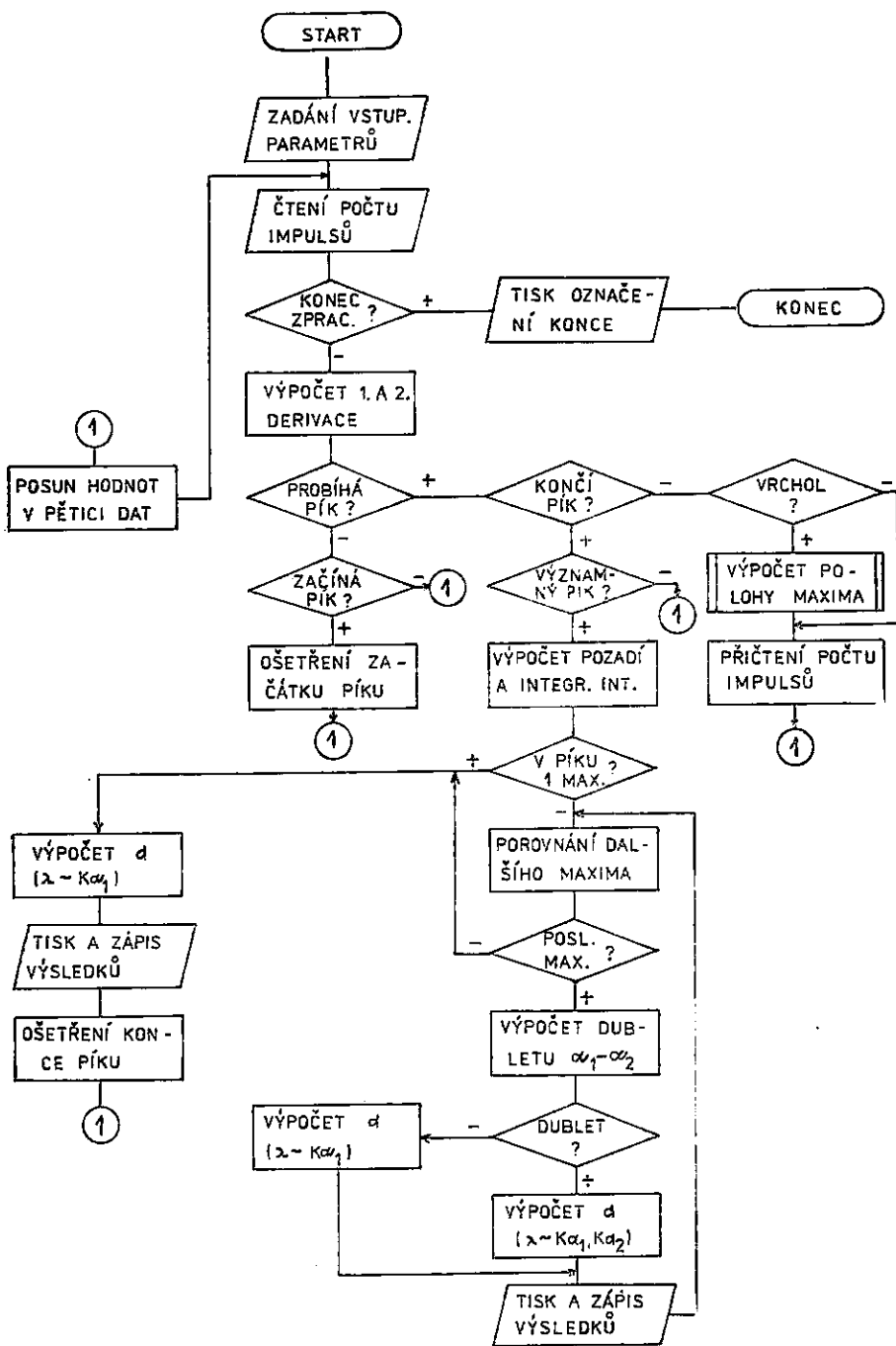


2. Zjednodušený vývojový diagram programu SBÉR4 pro řízení difraktometru a sběr dat

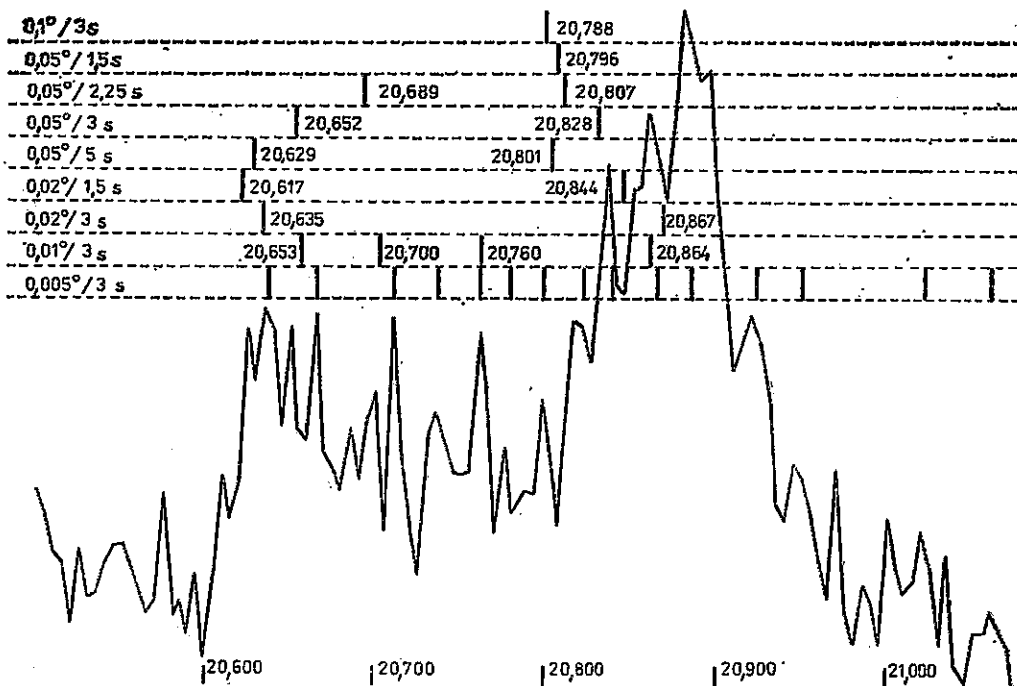
krajních bodů, nalezení přesných poloh vrcholů difrakčních maxim, stanovení hladiny pozadí a integrální, resp. výškové intenzity, případně rozlišení α_1 - α_2 dubletu.

V dalším textu je v souladu s československým krystalografickým názvoslovím (Fiala - Smrček, 1986) užíván termín „pík“ jako označení tvaru difrakční křivky v okolí difrakčního maxima. Pojmem maximum nebo poloha maxima se rozumí vrchol nebo vrcholy difrakční křivky v oblasti píku.

Příkladem programu pro zpracování difrakční křivky je program PF4. Jeho zjednodušený vývojový diagram je na obrázku 3. Tento program pracuje s čtecím datovým souborem „MERENÍ“, ve kterém jsou uložena



3. Zjednodušený vývojový diagram programu PR4 pro vyhodnocení rtg.-difrakční křivky získané krokovým měřením



4. Vliv volby délky kroku a času měření v jednom kroku na stanovení poloh difrakčních maxim programem PF4
 Použit vzorek fylitu (Hermsdorf, NDR), rozsah měření 20,5–21,0° 2 theta (přítomny linie křemene, muskovitu a chloritu). Grafický záznam ilustruje krokové měření při kroku 0,005° a času 3 s/krok

naměřená data, a se zápisovými soubory „SUB1“ a „SUB3“. Jako vstupní parametr se uvádí nejprve kód vzorku na FD. Po zadání tohoto údaje je na FD vyhledán počátek dat tohoto vzorku. V prvních jedenácti větách příslušné části datového souboru jsou přečteny údaje o vzorku. Tyto údaje jsou vytištěny do záhlaví výstupního formuláře. Jako další vstupní parametry se zadává kritérium počátku píku (limitní hodnota 1. derivace difrakční křivky) a kritérium konce píku. Kritérium konce píku je číslo, kterým se násobí hodnota pozadí před píkem. Dosáhne-li počet impulsů naměřený v jednom z bodů píku této hodnoty, pokládá se pík za ukončený a další zpracování dat se děje v režimu „pozadí“.

Vliv volby vstupních parametrů na výsledky zpracování rtg.-difrakčních dat programem PF4 je ilustrován na obrázku 4.

Po zadání vstupních parametrů začíná vlastní numerické zpracování dat. Data v souboru „MERENI“ jsou zapsána jako řetězcové údaje. Po každém jejich přečtení jsou převedena do formy numerických údajů. Po načtení prvních pěti údajů je vypočtena aktuální poloha zpracování

a hodnota 1. a 2. derivace v prostředním bodě. Hodnoty 1. a 2. derivace se počítají zjednodušenou metodou nejmenších čtverců podle Savitzkého a Golaye (1964) v pěti bodech difrakční křivky. Postupně se jednotlivé body ve zpracovávané pětici posouvají tak, že se 1. bod vypustí, 2. až 5. bod se posune na 1. až 4. pozici a na 5. pozici se načte další hodnota počtu impulsů z čtecího datového souboru. Po každém přečtení jedné datové věty se kontroluje, bylo-li dosaženo konce zpracování zadané oblasti nebo konce dat příslušného vzorku. Jestliže 1. derivace nedosahuje hodnoty kritéria počátku píku, jsou čtena další data (probíhá zpracování v režimu „pozadí“). V opačném případě začíná pík, je zjištěna poloha začátku píku, hodnoty počtu impulsů jsou přičítány do příslušné proměnné a další zpracování se děje v režimu „pík“. Jsou čteny další body, přičemž se počítá počet bodů v tomto píku, kontroluje se dosažení konce píku a ověřuje se, zdali je lokální maximum v intervalu 2. až 4. bod aktuální pětice. Zjištěná maxima jsou uchovávána na FD (přesná poloha a počet impulsů v bodě nejbližším tomuto maximu).

Po dosažení konce píku je ověřováno, jde-li o významný pík nebo o pouhé kolísání pozadí. Kritériem je počet naměřených bodů v píku (stoupne-li 1. derivace v jedné pětici nad kritérium píku, ale další počet impulsů je pod kritériem konce píku, je takový „pík“ vyřazen z dalšího zpracování), případně je kritériem i minimální integrální intenzita, která byla vložena jako vstupní parametr na začátku programu. Pík, jehož integrální intenzita nedosáhla stanoveného minima, není registrován. Jednalo-li se o významný pík, je spočtena průměrná hodnota pozadí a integrální intenzita. Z poloh krajních bodů píku je vypočtena střední hodnota, která zhruba charakterizuje polohu píku a která bude použita při kvantitativní fázové analýze. Údaje o poloze, integrální intenzitě a počtu impulsů jsou vytištěny do výstupního protokolu. Střední poloha píku a integrální intenzita jsou zapsány do zápisového souboru „SUB3“.

Další operací, která je prováděna po dosažení konce píku, je rozlišení α_1 - α_2 dubletu. Předpokládá se, že maxima α_1 , α_2 , patřící téže difrakční linii, leží uvnitř jednoho píku, tj. že počet impulsů v lokálním minimu mezi maximy α_1 - α_2 je vyšší než počet impulsů daný kritériem konce píku. Je-li v píku nalezeno jediné maximum, předpokládá se, že patří záření α_1 . Je-li v píku zjištěno více maxim, je vypočtena hodnota dubletu pro tento pík. Každé maximum je poté srovnáváno s polohami dalších maxim. Jestliže se polohy maxim liší o hodnotu dubletu s přesností $\pm 0,02^\circ$ 2 theta, předpokládá se, že jde o maxima α_1 , α_2 , a hodnota d je počítána z příslušných vlnových délek. Maximum již zjištěné jako reflexe α_2 je i dále porovnáváno s dalšími maximy pro případ koincidence s α_1 -maximem další reflexe. Během porovnávání jsou do výstupního protokolu tištěny: poloha maxima, hodnota d , identifikátor vlnové délky a přibliž-

ný počet impulsů v maximu. Do zápisového souboru „SUB1“ jsou sekvencně zapisovány: poloha maxima, hodnota d , integrální intenzita píku, identifikátor vlnové délky. Po zpracování všech maxim píku jsou vynulovány proměnné patřící jednomu píku a dál pokračuje zpracování dat v režimu „pozadí“. Po dosažení koncové polohy zpracování jsou uzavřeny zápisové soubory a zpracování dat končí, resp. pokračuje vykonáním dalšího zřetězeného programu.

Korekce na posun difrakčního záznamu

V případech, kdy je požadována vysoká přesnost stanovení poloh difrakčních maxim (výpočet mřížkových parametrů, detailní krystalografické studium, přesná identifikace v rámci izomorfních řad atd.), se ukazuje jako nezbytná korekce na posun difrakčního záznamu. Tento posun bývá zpravidla způsoben odchytkami od dokonalé geometrie experimentu. Posun obecně není stálý v celém úhlovém rozsahu měření, je úhlově závislý. Nejpresnější metodou je použití vnitřního standardu, kdy je ke vzorku přidávána látka se standardními polohami difrakčních linií.

Tento postup je využíván i programem KOR10, který je součástí programového systému rtg.-difrakční analýzy. Tento program počítá difference mezi naměřenými a standardními polohami maxim vnitřního standardu. Velikost diferencí je považována za funkci úhlu 2θ . Funkčními hodnotami je metodou nejmenších čtverců proložena kvadratická křivka (parabola), resp. jsou vypočteny parametry této paraboly. Po výpočtu korekční paraboly jsou touto parabolou korigována všechna zjištěná maxima. Program KOR10 umožňuje i zadání korekční křivky z klávesnice, tedy metodu vnějšího standardu. Korekční křivka je v takovém případě známa z jiných měření.

Kvalitativní fázová analýza

Kvalitativní fázová analýza je prováděna identifikačním programem nazvaným IDP. Tento program je určen pro identifikaci fází z rtg.-difrakčních dat vícenásobných soustav i monominerálních vzorků. Program pracuje s pěti datovými soubory: „SUB1“ = čtecí soubor se vstupními údaji, „STAQS“ = inverzní soubor (soubor standardních dat jednotlivých difrakčních linií seřazený podle stoupající hodnoty 2θ), „SEZ2“ = přímý soubor (soubor standardních dat jednotlivých minerálů), „NADE“ = pracovní soubor čtecí i záznamový, „KVAL“ = záznamový soubor pro uložení výsledků.

Vstupní data programu IDP je možno zadat třemi způsoby: a) vstupní data jsou na FD, b) z klávesnice se zadají hodnoty 2θ a vlnová délka použitého záření, c) z klávesnice se zadají hodnoty d . Dalším vstupním údajem je tolerance úhlu 2θ při vyhledávání.

Pro vlastní porovnávání experimentálních dat se standardním souborem „STAQS“ je použit postup, který umožňuje to, že není třeba prohlédávat celý soubor STAQS. Tím se výrazně šetří doba zpracování. Soubor STAQS je předem setříděn podle stoupající hodnoty 2θ . Analýzou tohoto souboru je zjištěno několik pomocných funkcí závislosti čísla věty v souboru na velikosti 2θ . Tyto funkce jsou přibližné, pro jednoduchost jsou lineární. Jsou udávány čtveřicí hodnot: $F1(j)$ = horní hranice platnosti pomocné funkce, $F2(j)$ = spodní hranice platnosti pomocné funkce, $F3(j)$ = směrnice lineární funkce, $F4(j)$ = absolutní člen této funkce. Je-li standardní soubor STAQS doplňován, je třeba postupně upravovat i tyto funkce.

Vlastní porovnávání se standardními daty probíhá tak, že pro určitou naměřenou linii jsou nejprve vypočteny hranice tolerančního intervalu 2θ , ve kterém bude probíhat porovnávání. Poté je vyhledána příslušná pomocná funkce, pomocí níž bude nastaven směrník do patřičné oblasti souboru STAQS. Z rovnice funkční závislosti čísla věty na 2θ je vypočteno přibližné číslo věty, ve které 2θ zhruba odpovídá spodní hranici tolerančního intervalu. Směrník je nastaven ještě o 20 vět blíže k začátku souboru STAQS, což vyrovná nepřesnost pomocných funkcí a zajistí, že se bude soubor STAQS prohledávat od úhlu nižších, než je ověřovaná hodnota.

Po nastavení směrníku je srovnávána hodnota standardní 2θ s naměřenou. Jestliže standardní hodnota padne dovnitř tolerančního intervalu, je příslušná věta ze STAQS zapsána do pracovního souboru NADE. Je-li standardní hodnota nižší než spodní mez tolerančního intervalu, čte se další věta ze STAQS. Přesáhne-li hodnota 2θ ze souboru STAQS horní mez tolerančního intervalu, vrací se směrník na začátek souboru STAQS a pokračuje se porovnáváním další naměřené linie. Po vyčerpání všech experimentálních linií je uzavřen soubor NADE, jeho směrník se vrací na začátek a probíhá upřesnění kvalitativní analýzy (po etapě „search“ následuje etapa „match“).

Ze souboru NADE jsou čteny všechny zaznamenané linie standardů. Do pole proměnných označeného S(I) jsou ukládány kódy minerálů, do dalšího pole T(I) jsou sčítány relativní intenzity linií jednotlivých minerálů. Tím se přiřazují linie ze souboru NADE jednotlivým minerálům. Jako kritérium identifikace pak slouží poměr součtu zjištěných relativních intenzit k součtu všech relativních intenzit linií standardů.

Přiřazení k minerálu se provádí tak, že se opakovaně prověřují linie

v souboru NADE. Byl-li minerál už jednou nalezen a byla-li mu přiřazena jedna proměnná z pole S(I), pak se pouze přičte relativní intenzita k příslušné proměnné pole T(I). Jde-li o první linii určitého minerálu, založí se další hodnota S(I) a do příslušné proměnné T(I) se vloží relativní intenzita linie standardu.

Po provedení těchto operací obsahuje proměnné pole S(I) kódy všech minerálů, které mohou být přítomny ve vzorku, a T(I) obsahuje součty relativních intenzit standardních linií, jejichž ekvivalenty byly nalezeny v experimentálním záznamu. Konečná hodnota indexu I je rovna počtu minerálů, které byly vybrány jako eventuálně přítomné.

Po ukončení této operace jsou čteny názvy vybraných minerálů ze souboru SEZ2. Zároveň se počítá poměr součtu relativních intenzit standardních linií, jejichž ekvivalenty byly naměřeny, ku celkovému součtu relativních intenzit, jenž je uveden v souboru SEZ2. Tento poměr je označen jako pole proměnných G(I), kde je každému vybranému minerálu přiřazena jedna hodnota. Následuje seřazení minerálů podle velikosti G(I). Toto pořadí přibližně vystihuje pravděpodobnost výskytu jednotlivých minerálů ve vzorku. Je vytištěna tabulka možných přítomných minerálů ve zjištěném pořadí. Na závěr identifikace odsouhlasí operátor přítomné minerály. Jejich kódy jsou zapsány na FD do souboru KVAL.

Vývojový diagram programu IDP je na obrázku 5. Příklad použití programu IDP:

Automatizovaným systémem byl změřen vzorek fylitu z lokality Hermsdorf. Měření proběhlo v krokovém režimu (délka kroku = $0,05^\circ$ 2 theta, čas = 2 s/krok). Automatickým vyhodnocením rtg.-difrakční křivky byla zjištěna tato maxima, která byla použita jako vstupní hodnoty pro identifikační program IDP (uvedeny hodnoty ve $^\circ$ 2 theta $\text{CuK}\alpha$):

6,26	7,55	8,68	8,90	12,53	17,83
18,69	19,86	20,88	22,04	24,16	25,16
26,65	26,87	27,94	28,35	34,47	34,93
38,86	39,49	42,46	45,54	50,14	

Výsledkem automatické identifikace programem IDP byla následující posloupnost minerálů (v závorce uvedena pravděpodobnost výskytu standardu ve vzorku):

wollastonit	(25 %)	olivín	(26 %)	topas	(26 %)
sillimanit	(28 %)	kassiterit	(37 %)	bronzit	(46 %)
disten	(51 %)	plagioklas	(61 %)	fluorit	(71 %)
biotit	(91 %)	chlorit	(93 %)	křemen	(94 %)
muskovit	(95 %)				

Ze srovnání se známým složením fylitu (bylo stanoveno polarizační mikroskopii, rozpočtem chemické analýzy a dalšími metodami) vyplývá, že byly stanoveny všechny hlavní minerální složky fylitu. Podle výsledků analýzy, prováděné programem IDP, přesahuje pravděpodobnost jejich výskytu 60. Vlivem koincidence byl mylně stanoven fluorit. Jeho přítomnost by potvrdila, resp. vyloučila, kvantitativní fázová analýza.

Skutečné složení fylitu: křemen — 33 %, kyselý plagioklas — 19 %, slída — 29 %, chlorit — 14 %, kalcit — 2 %, pyrit <1 %, akcesorie <1 %.

Kvantitativní fázová analýza — program KVN

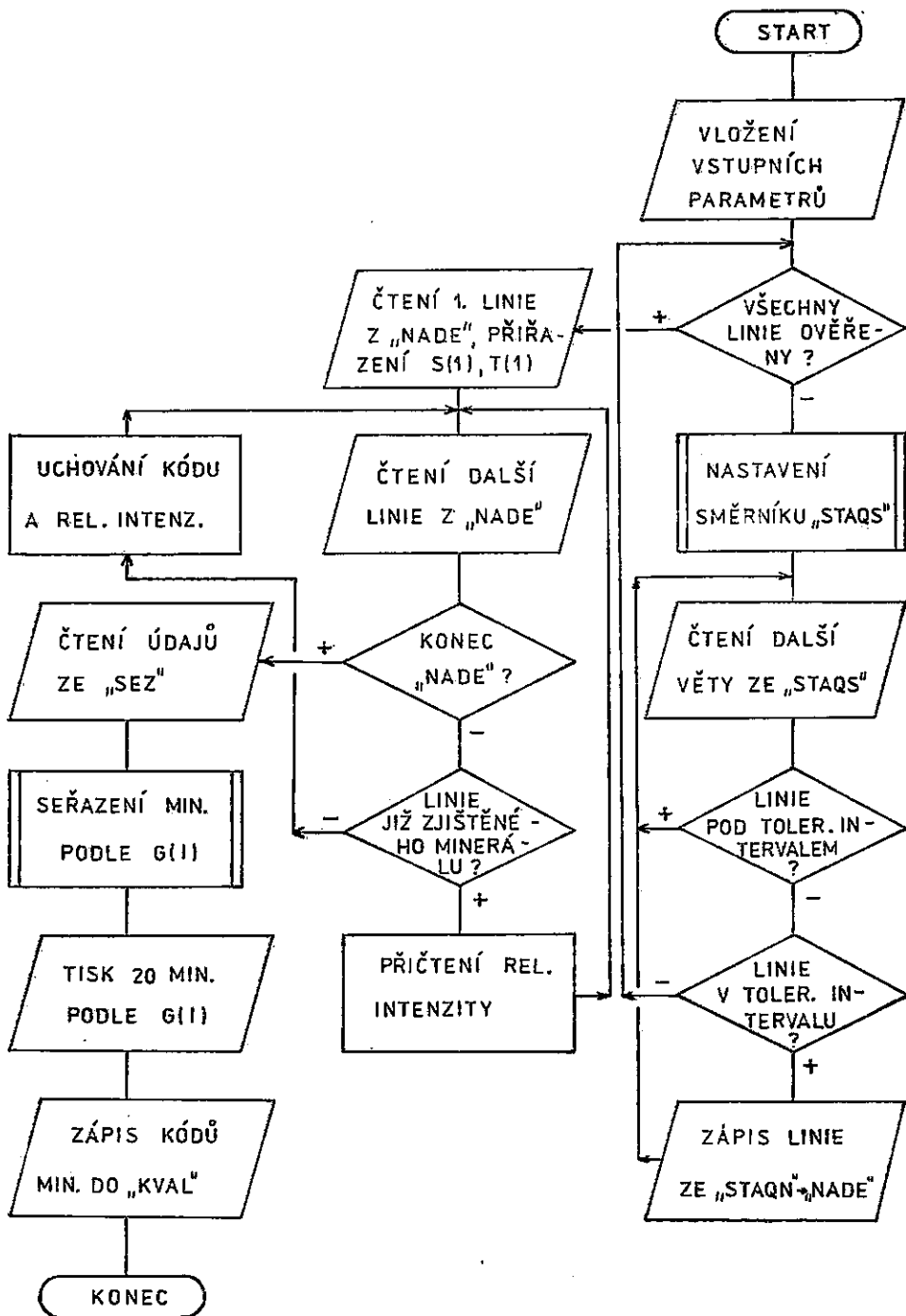
Výpočet kvantitativního fázového složení navazuje na předchozí kroky automatizované rtg.-difrakční analýzy. Program KVN využívá jako vstupní data přibližné polohy píků, jejich integrální intenzity a kódy přítomných minerálů. Jsou třeba tyto datové soubory: „STAQN“ = soubor standardních dat (absolutní intenzity difrakčních linií standardních minerálů), „SEZ1“ = soubor standardních dat (seznam minerálů včetně kódů a údajů o součtu absolutních intenzit atd.). Tyto dva soubory jsou povinné pro všechny varianty výpočtu. Podrobnější údaje o nich jsou uvedeny v další kapitole. Soubor „SUB3“ = datový soubor s přibližnými polohami píků a jejich integrálními intenzitami, „KVAL“ = soubor s kódy přítomných minerálů. Soubory SUB3 a KVAL nejsou třeba v případě ručního vstupu dat z klávesnice.

Podstatou kvantitativní analýzy programem KVN je již zavedená bezstandardní metoda [tj. metoda bez přidávání referenční látky a bez kalibrace měřením vnějšího standardu apod.], popsaná např. Moravcovou a Fialou (1980) nebo Weissem et al. (1983). Tato metoda není ovlivněna koincencemi difrakčních linií. Algoritmus výpočtu je podobný jako u systému XQPA Weiss et al. (1983). Vzhledem k omezeným možnostem Robotronu A 5120 však byl vytvořen nový program včetně odlišného způsobu práce se standardními soubory.

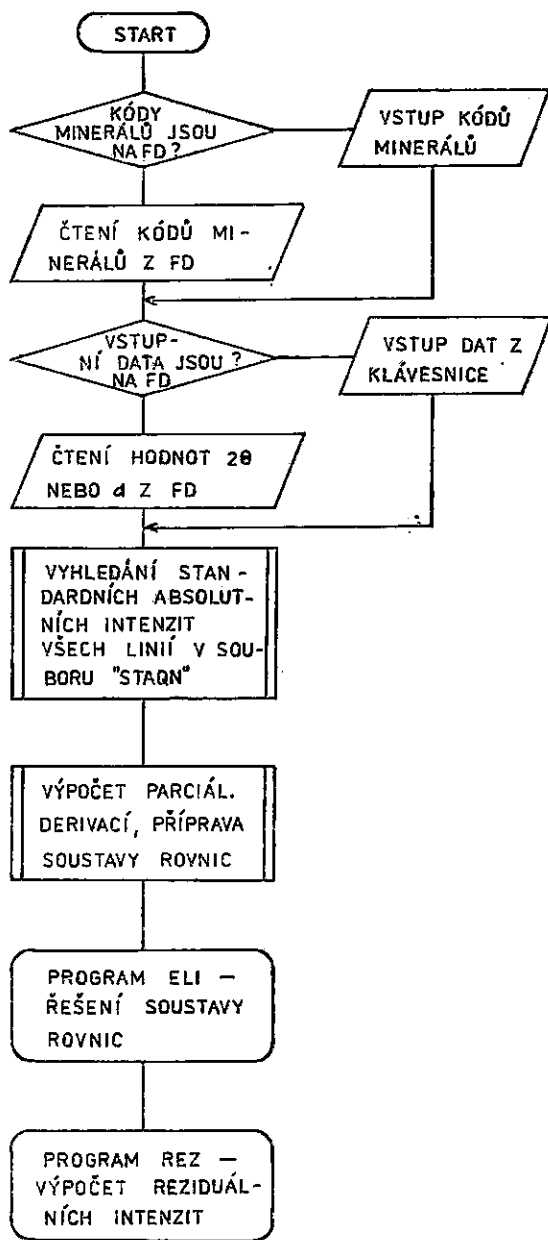
Předmětem výpočtu kvantitativního složení je nalezení čísel c_j , která udávají koncentraci a minimalizují vztah:

$$(x_i - \sum c_j y_{ij})^2 \rightarrow \min. \quad (1)$$

kde x_i jsou naměřené integrální intenzity difrakčních linií analyzované části, y_{ij} jsou standardní absolutní intenzity difrakčních linií jednotlivých složek vzorku obsažené v souboru STAQN. Řešení vztahu (1) metodou nejmenších čtverců vede k soustavě n normálních rovnic o n neznámých, jejichž řešením jsou hledané koncentrace c_j .



5. Zjednodušený vývojový diagram programu IDP pro kvalitativní fázovou analýzu



6. Zjednodušený vývojový diagram programu KVN pro kvantitativní fázovou analýzu

Program KVN vyhledává v souboru STAQN příslušné standardní absolutní intenzity složek vzorku, patřící jednotlivým změřeným liniím a sestavuje soustavu n rovnic o n neznámých (pro n -složkovou směs). Tato soustava je řešena eliminační metodou samostatným programem ELI, který je automaticky zřetěžen s programem KVN. Výsledky výpočtu

koncentrací jsou dále využity pro výpočet reziduálních intenzit, tj. rozdílů mezi naměřenými intenzitami a teoretickými intenzitami vypočtenými ze standardních absolutních intenzit a výsledků kvantitativní fázové analýzy. Velikost těchto reziduálních intenzit, resp. poměr součtu absolutních hodnot reziduálních intenzit ku součtu naměřených intenzit, dává představu o přesnosti kvantitativního stanovení. Tato přesnost je dána zejména mírou shody absolutních intenzit standardů s hodnotami skutečných složek vzorku a přesností měření intenzit, resp. stanovení pozadí.

Kapacita operační paměti mikropočítače a rozlišitelnost v difrakčním záznamu vedou k tomu, že v programu KVN byl omezen počet složek měřené směsi na 10 a počet difrakčních píků na 40. Algoritmus programu KVN je ve zjednodušené formě znázorněn vývojovým diagramem na obrázku 6.

Kvantitativní fázová analýza byla ověřována řadou kontrolních měření standardních směsí. Výsledky některých ověřovacích analýz jsou uvedeny v tabulce 3.

Využití programu KVN není omezeno jen na výpočet kvantitativního složení. Tak například různé varianty výpočtu s různými minerálními standardy mohou vést k přesnějšímu přiřazení standardních dat, tedy k detailní identifikaci minerálu např. v izomorfních směsích. Rovněž v případech, kdy je ve vzorku přítomna neidentifikovaná složka, je možné pomocí KVN odečíst z naměřeného difrakčního záznamu příspěvky stanovených složek a získat tak difrakční záznam neidentifikované složky.

Uvedený postup výpočtu kvantitativního složení vychází z předpokladu, že součet obsahů všech složek je 100 %, tedy že všechny složky vzorku jsou identifikovány a ve vzorku není přítomna amorfní fáze. Není-li některá ze složek identifikována, je třeba předběžným výpočtem odečíst příspěvky známých složek a ze zbylých kladných reziduálních intenzit identifikovat zbývající složku (složky) a výpočet opakovat.

Obsahuje-li vzorek amorfní složku, je možné její obsah stanovit tak, že ke vzorku se přidá jakékoliv známé množství látky dosud ve vzorku neobsažené, jejíž data jsou však ve standardním souboru, a vypočte se relativní zastoupení krystalických složek programem KVN. Skutečné hodnoty pak lze získat přepočtem podle obsahu přidané látky.

Standardní data

Podstatnou součástí kvalitativní i kvantitativní fázové analýzy jsou standardní data stanovovaných minerálů. Na jejich kvalitě je závislá přesnost a správnost fázové analýzy. Standardní data pro kvalitativní

Tabulka 3

Výsledky ověřovacích analýz standardních směsí (%)

směs č. 1 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	plagioklas	muskovit	
	15 14	50 46	20 28	15 11	
směs č. 2 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	granát	plagioklas	amfibol	
	15 8	15 13	40 49	30 30	
směs č. 3 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	plagioklas	biotit	muskovit
	20 25	30 26	30 16	15 22	5 10
směs č. 4 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	sillimanit	plagioklas	granát	
	50 56	25 19	15 8	10 17	
směs č. 5 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	korund	chlorit	muskovit	dickit
	35 27	30 29	25 28	5 3	5 13
směs č. 6 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	amfibol	plagioklas	muskovit	dickit
	35 45	10 3	5 2	20 17	30 33
směs č. 7 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	sillimanit	amfibol	granát
	55 52	5 3	15 17	5 4	20 24
směs č. 8 skutečný obsah stanovený obsah	křemen	K-živec	biotit	chlorit	
	70 62	10 3	10 18	10 15	

fázovou analýzu jsou běžně k dispozici v odborné literatuře (Michejev, 1957, kartotéka JCPDS) a jejich použití je otázkou přepisu těchto dat na paměťové médium.

V případě standardních dat pro kvantitativní fázovou analýzu je situace podstatně složitější. Bezstandardní kvantitativní fázová analýza výše uvedenou metodou vyžaduje tzv. absolutní intenzity (intenzitní faktory) všech difrakčních linií stanovovaných látek. Pojem absolutní intenzita se rozumí poměr integrální intenzity příslušné linie k integrální intenzitě linie 113 korundu (α - Al_2O_3), měřený ve směsi 50 hmot. % minerálů : 50 hmot. % α - Al_2O_3 . Absolutní intenzity nejsou v literatuře běžně dostupné. V posledních letech jsou uváděny v kartotéce JCPDS, avšak až do dílu 35 jsou v této kartotéce k dispozici data velmi omezeného počtu minerálů.

Absolutní intenzity lze rovněž vypočítat z úplných strukturních údajů a z chemického složení (atomových rozptylových faktorů) například programem Lazy Pulverix (Y v o n et al., 1977). Je však známo, že takto teoreticky vypočtené hodnoty se více či méně liší od hodnot zjištěných experimentálně. Značný vliv působí reálná struktura minerálu (tj. odchylky od ideální struktury použité k výpočtu), velikost zrna (primární a sekundární extinkce), přednostní orientace a geometrie experimentu (zejména velikost ozářené plochy při nízkých úhlech 2θ).

Z uvedených důvodů byly pro popisovaný automatizovaný systém použity experimentálně zjištěné absolutní intenzity (Š a n c, 1988). Ty byly zjištěny měřením ve směsi s α - Al_2O_3 pro hlavní horninotvorné minerály a součásti nerudných nerostných surovin.

Struktura standardních souborů

Datový soubor STAQS je určen pro kvalitativní fázovou analýzu. Jsou v něm obsaženy údaje o vybraných liniích minerálních standardů (linie s hodnotou $d > 0,155$ nm a s významnou intenzitou). Pro úsporu místa na disketě je v operačním systému SIOS soubor blokován na logickou délku věty 10 B. Každá věta souboru má tuto strukturu:

- 1.—4. byte = úhel 2θ (CuK α), bez desetinné tečky
- 5.—8. byte = kód minerálu (čtyřmístné číslo)
- 9.—10. byte = relativní intenzita (hodnoty 1—99).

Soubor STAQS je seříděn podle stoupající hodnoty 2θ .

Datový soubor STAQN uchovává kompletní údaje o jednotlivých difrakčních liniích. Je určen zejména pro kvantitativní fázovou analýzu. Každá věta tohoto souboru popisuje jednu difrakční linii. Soubor STAQN obsahuje údaje o všech liniích příslušných standardů. Věty mají logickou délku 23 bytů a mají tuto strukturu:

- 1.—4. byte = úhel 2θ (bez desetinné tečky)
- 5.—8. byte = kód minerálu
- 9.—10. byte = relativní intenzita (hodnoty 1—99)
- 11.—14. byte = absolutní intenzita (celočíslný údaj, stonásobek skutečné hodnoty)
- 15.—23. byte = indexy hkl (jakékoliv znaky).

Při volbě struktury souboru byly porovnávány požadavky na úsporu času výpočtu s požadavky na úsporu místa na disketě. Ukazuje se, že hledisko úspory času při výpočtu je prioritní, a proto byla zvolena taková struktura, že každý minerál má v souboru STAQN vyhrazeno 20 vět,

čímž je posléze urychleno vyhledávání. V rámci dat jednoho minerálu jsou věty seřazeny podle stoupajícího úhlu 2θ . Do počtu 20 jsou věty doplněny nevýznamovými řetězci nul. V rámci celého souboru jsou minerály seřazeny podle stoupajícího kódu minerálu. Díky tomu je možné po zadání kódu minerálu okamžitě nastavit směrnik souboru na údaje požadovaného minerálu.

Soubor STAQN je postupně rozšiřován o další standardy, zejména o další horninotvorné minerály a rudní minerály. V současné době obsahuje soubor STAQN data těchto minerálů, které tudíž lze kvantitativně stanovit: křemen, topas, beryl, andalusit, sillimanit, disten, natrolit, andradit, pyrop, grosulár, granát pyrop-almandinový, aktinolit, obecný amfibol, tremolit, enstatit, bronzit, diopsid, hedenbergit, augit, wollastonit, kordierit, mikroklin, ortoklas, albit, oligoklas, andezín, bytownit, anorthit, muskovit, biotit, flogopit, cinvaldit, montmorillonit (Mg), kaolinit, dickit, antigorit, ripidolit, Mg-chlorit, Fe-chlorit, mastek, kalcit, dolomit, siderit, ankerit, rodochrozit, aragonit, fluorit, apatit, sádrovec, baryt, grafit, kassiterit, rutil, hematit, ilmenit, korund, scheelit, pyrit.

Datový soubor SEZ je určen pro uchování celkových dat jednotlivých standardních minerálů. Je využíván programem IDP při vyčíslení pravděpodobnosti výskytu standardu ve vzorku a v programech IDP a KVN pro výstup názvu minerálu. Datový soubor SEZ je blokován na logickou délku věty 32 bytů. Každá věta má tuto strukturu:

- 1.—17. byte = název minerálu (jakékoliv znaky)
- 18.—21. byte = kód minerálu
- 22.—23. byte = počet linií patřících tomuto minerálu
- 24.—27. byte = součet relativních intenzit
- 28.—32. byte = součet absolutních intenzit.

Jak vyplývá z uvedeného popisu, patří v souboru SEZ každému minerálu jedna věta. Jednotlivé věty jsou seřazeny podle stoupajícího kódu minerálu.

Doplňující programy automatizovaného systému

V rámci vývoje programového vybavení automatizované rtg.-difrakční analýzy byla odladěna řada programů potřebných v různých fázích práce automatizované rtg.-laboratoře, resp. při odladování a rozšiřování hlavních programů, ošetřování datových souborů, testování zařízení apod.

V následujícím seznamu je uveden stručný přehled těchto programů s krátkým popisem účelu:

- RIDD — program pro testování správné funkce styku HZG 4/B — Robotron A 5120
- KRE — program pro semigrafické znázornění difrakčního profilu pořízeného krokovým měřením
- DERIS — výpočet 1., 2. a 3. derivace zjednodušenou metodou nejmenších čtverců v pěticích bodů, tisk výsledků
- PAR — proložení kvadratické křivky soustavou bodů metodou nejmenších čtverců
- KLOPR — vyhlazení difrakční křivky metodou klouzavých průměrů
- ELI — řešení soustavy n rovnic o n neznámých eliminační metodou
- KRVZ — výpočet krystalochemického vzorce z chemické analýzy a zadaného počtu atomů kyslíku
- CHEM — výpočet přibližného chemického složení vzorku z kvantitativního minerálního složení
- STAS — program pro rozšiřování standardních souborů
- ALO — výpočet absolutních intenzit z difrakčního záznamu směsi standardu s α - Al_2O_3
- ZADZ — vyhodnocení dat pořízených programem SIAND pro speciální případ směsi sillimanitu, andalusitu a hlavních horninotvorných minerálů
- LIST — program pro záznam instrukčních vět do souboru SPEJ pro řídicí program SIAND.

Ověření systému

Jednotlivé součásti automatizovaného systému byly ověřovány měřením materiálů známého složení, resp. srovnáváním s výsledky při ručním měření grafického analogového záznamu a „ručním“ zpracování dat. Pro ověření přesnosti měření poloh difrakčních maxim byla zvolena metoda výpočtu mřížkových parametrů programem podle Burnham a (1962). Byly porovnávány výsledky (viz tabulka 4) výpočtu mřížkových parametrů při běžném měření grafického záznamu a při počítačovém vyhodnocení difrakční křivky. Jako kritérium porovnání zde slouží výsledná velikost odchylky, se kterou byly mřížkové parametry stanoveny. Nutno poznamenat, že příklad uvedený v tabulce 4 slouží pouze k porovnání přesnosti měření difrakční křivky, nikoli jako ukázka zjištění mřížkových parametrů. Při použití automatizovaného systému byla data pořízena za podmínek běžného záznamu (velikost kroku $0,05^\circ 2\theta$, čas 3 s/krok) a s vnitřním standardem α - Al_2O_3 . Měření s cílem co nejpřesnějších hodnot 2θ je nutno provádět s menší velikostí kroku, jemnějšími štěrbinami detektoru i divergenční clony a s vnitřním

Tabulka 4

Porovnání přesnosti výpočtu mřížkových parametrů epidotu z dat získaných ručním měřením grafického záznamu, resp. automatickým vyhodnocením rtg.-difrakční křivky programem PF4 (hodnoty v jednotkách 10^{-10} m)

	ruční měření [0,5 °C/min., Pb(NO ₃) ₂ jako vnitřní standard]	autom. vyhodnocení (krok 0,05°, čas 3 s/krok, α-Al ₂ O ₃ jako vnitřní standard)
<i>a</i> standardní odchylka relativní chyba	8,90182 0,00624 7,010 · 10 ⁻⁴	8,90130 0,00368 4,134 · 10 ⁻⁴
<i>b</i> standardní odchylka relativní chyba	5,62971 0,00421 7,478 · 10 ⁻⁴	5,60971 0,00218 3,886 · 10 ⁻⁴
<i>c</i> standardní odchylka relativní chyba	10,17189 0,00603 5,928 · 10 ⁻⁴	10,17794 0,00319 3,134 · 10 ⁻⁴
<i>β</i> standardní odchylka relativní chyba	115,5587 0,0472 4,087 · 10 ⁻⁴	115,5563 0,0300 2,599 · 10 ⁻⁴
počet použitých indexů <i>hkl</i>	12	12

standardem, u něhož je zaručena vysoká přesnost poloh difrakčních maxim (např. mezinárodní standard Si).

Ověření přesnosti stanovení kvantitativního fázového složení bylo provedeno kontrolními analýzami umělých směsí známého minerálního složení a analýzami přírodních materiálů známého složení. Výsledky těchto ověřovacích analýz jsou uvedeny v tabulce 3.

Přesnost kvantitativní fázové analýzy je ovlivněna mnoha faktory. Některé jsou závislé i na způsobu sběru dat a zpracování dat, tedy na možnosti využití výpočetní techniky. To se týká zejména přesnosti měření integrálních intenzit difrakčních píků (proložení hladiny pozadí, sčítání impulsů) a matematického aparátu použitého k vlastnímu výpočtu kvantitativního složení. Možnost výpočtu z intenzit všech naměřen-

ných linií, která existuje při využití mikropočítače, vede k přesnějším výsledkům než kvantitativní analýza provedená na základě měření intenzit pouhých několika vybraných „analytických“ linií.

Dalším faktorem, který se výrazně projevuje na přesnosti kvantitativní fázové analýzy, je shoda mezi standardními rentgenometrickými daty a vlastnostmi konkrétních stanovovaných minerálů. Na výsledcích se negativně projevuje i způsob přípravy vzorku, resp. stupeň přednostní orientace částic práškového vzorku a jejich velikost. Stupeň přednostní orientace lze přibližně sjednotit konstantním způsobem přípravy preparátu (Niskánen, 1964, Bystřom-Askund, 1966), ale zrnitostní složení preparátu nelze dost dobře před analýzou stanovovat, případně unifikovat. Z těchto důvodů je přesnost kvantitativní fázové analýzy omezená. V obecném případě se pohybuje chyba stanovení kolem ± 5 až 10 absolutních %. Ve speciálnějších případech, zejména tehdy, je-li zaručena dokonalá shoda mezi standardními daty a stanovovanými fázemi, je chyba stanovení nižší, ca 2—5 abs. %.

Závěr

Navržený systém lze aplikovat ve všech případech, kde byla dosud užívána prášková rtg.-difrakční analýza pomocí difraktometru s „ručním“ zpracováním naměřených dat. Úspora času při vyhodnocení dat mikropočítačem nejenom zrychluje stanovení, ale umožňuje i běžně sériově provádět speciální měření, která při ručním zpracování byla předmětem dlouhodobého detailního studia.

Programové vybavení i struktura souborů standardních dat umožňuje další rozšiřování systému, tj. doplňování souborů o standardní data dalších minerálů a zdokonalování výpočetních a řídicích programů. Jednotlivé kroky difrakční fázové analýzy jsou prováděny samostatnými programovými bloky. Díky tomu lze zpracovávat i data získaná v jiných laboratořích. Do jednotlivých programových bloků lze vkládat data jak ručně, tak je lze číst z pružných disků. Výsledky mohou být vytištěny do přehledných tabulek a současně mohou být uchovány na pružném disku. Při automatizovaném sběru dat v krokovém režimu difraktometru je zároveň pořizován běžný grafický záznam zapisovačem difraktometru. Tento záznam je totožný s analogovým grafickým záznamem získaném při spojitém měření a poskytuje okamžitou názornou představu o průběhu rtg.-difrakční křivky.

Jednotlivé součásti automatizovaného systému mají přibližně tyto možnosti uplatnění:

a) Sběr dat a vyhodnocení rtg.-difrakční křivky. Díky přímému spo-

jení difraktometru a mikropočítače lze získat rtg-difrakční data libovolného práškového vzorku pro nejrůznější účely. Minimální množství materiálu, které poskytne použitelná difrakční data, je ca 10 mg. Velikost kroku je měnitelná od $0,005^\circ$ do 2° 2θ . Pomocí korekce na vnitřní standard lze při měření s malou velikostí kroku získat velice přesné údaje o polohách difrakčních maxim (s chybou stanovení $\pm 0,001^\circ$ 2θ). Výsledky takových měření lze použít pro přesnou identifikaci látek např. podle kartotéky JCPDS nebo postupů uvedených v odborné literatuře. Rovněž lze provádět v automatizovaném režimu měření sloužící jako podklad pro výpočet přesných mřížkových parametrů, mřížkového napětí, velikosti částic atd.

b) *Kvalitativní fázová analýza.* V současném stadiu vývoje automatizovaného systému lze provádět kvalitativní fázovou analýzu v omezeném souboru ca 60 horninotvorných a dalších běžných minerálů. Je možné identifikovat nejen monominerální vzorky, ale i složité směsi. Dolní mez stanovitelnosti jednotlivých minerálů se pohybuje od 1 % (minerály s vysokou symetrií v jednoduchých směsích) až po 15 % (nízkosymetrické minerály ve složitějších směsích).

Kvalitativní fázová analýza umožňuje identifikaci hlavních složek běžných vyvěřelých hornin včetně produktů jejich zvětvávání a jejich metasomaticky přeměněných ekvivalentů. Soubor standardních dat, který je v současné době dostupný, je vhodný i pro automatickou identifikaci složek nerudných nerostných surovin, tj. např. keramických, žáruvzdorných a stavebních surovin.

c) *Kvantitativní fázová analýza.* Kvantitativní fázová analýza je prováděna měřením navážky ca 1 g vzorku. Standardní data, která jsou nyní k dispozici, umožňují kvantitativní stanovení v rámci téhož souboru minerálů, který je připraven pro kvalitativní fázovou analýzu. Z toho vyplývá použitelnost pro stejné typy materiálů, uvedené v předchozím odstavci. Přesnost stanovení je průměrně $\pm 5\%$ absolutních.

K tisku doporučil J. Benada

Literatura

- Burnham, C. W. [1962]: Lattice constant refinement. — Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 61, 132—135. Washington.
- Byström-Asklund, A. M. [1966]: Sample cups and a technique for sideward packing of X-ray diffractometer specimens. — Amer. Mineralogist, 51, 1233—1237. Washington.
- Fiála, J. - Smrček, L. [1986]: Československé krystalografické názvosloví. — Čes. rada Čs. vědeckotechn. spol. Praha.
- Chung, F. H. [1974]: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of

- mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. — *J. appl. Crystallogr.*, 7, 519—538. København.
- Michejev, V. I. (1957): Rentgenometričeskij opredelitel' mineralov. — Gosgeoltechizdat. Moskva.
- Moravcová, H. - Fiala, J. (1980): Automatizace rtg. práškové difrakční fázevé analýzy. — *Věst. Ústř. Úst. geol.*, 55, 4, 237—244. Praha.
- Niskanen, E. (1964): Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. — *Amer. Mineralogist*, 49, 705—714. Washington.
- Savitzky, A. - Golay, M. (1964): Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. — *Anal. Chem.*, 36, 8, 1627—1639. Washington.
- Šanc, I. (1988): Absolutní intenzity rtg. difrakčních linií souboru minerálů zjištěné experimentálním měřením. — *Nerost. Sur.*, 3—4, 52—75. Kutná Hora.
- Weiss, Z. - Krajíček, J. - Smrček, L. - Fiala, J. (1983): A computer X-ray quantitative phase analysis. — *J. appl. Crystallogr.*, 16, 493—497. København.
- Yvon, K. - Jeitschko, W. - Parthé, E. (1977): Lazy Pulverix, a computer program for calculating X-ray and neutron diffraction patterns. — *J. appl. Crystallogr.*, 10, 73—74. København.

Automatized system of the X-ray diffraction analysis

(Summary of the Czech text)

Ivo Šanc

Received May 28, 1987

A system of automatized X-ray diffraction analysis was formed by direct connection of X-ray powder diffractometer HZG 4/B and micro-computer Robotron A 5120. Software was developed which includes programs for control of the diffractometer and data acquisition, for evaluation of X-ray diffraction data, and for qualitative phase analysis.

The program for the control of diffractometer and acquisition of data enables to record economically stepped X-ray diffraction data on a floppy disk and a fully automated run of the diffractometer according to the control signals placed by the operator or according to the program. Processing of step scanned data stored on the floppy disc consists in retrieval of diffraction peaks, measuring of precise positions of diffraction maxima and determination of integral and height intensity. The essence of these operations is the computation of the 1st and the 2nd derivative by the simplified method of least squares. The results of the evaluation of the diffraction curve can be corrected by the square-law corrective function obtained by measuring with an internal standard.

The program for qualitative phase analysis enables, using comparison with standard data, to identify the components of polycomponent mixtures.

The calculation of quantitative phase composition issues from integral intensity of all diffraction lines of the sample and from integral intensities (intensity factors) contained in the standard file. It is neither necessary to weigh the sample nor to add reference matter (internal standard). The accuracy is approximately ± 5 absolute per cent.

Part of the programme system are also the standard data of the determined minerals. The file of standard data that is available, allows phase analysis in the framework of the major rock-forming minerals and of the components of non-metallic materials.

The automatized system of X-ray diffraction analysis substantially accelerates the processing of X-ray diffraction data and yields more

accurate results than the analysis based on manual measurement of the graphic record of X-ray measurement.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of tables

- Table 1. Structure of instruction theorem for the control of the goniometer by micro-computer.
- Table 2. Structure of data signals from X-ray diffractometer HZG 4/B.
- Table 3. Results of verification analyses of standard mixtures.
- Table 4. Comparison of the accuracy of the computation of lattice parameters of epidote from data obtained by manual measurements of a graphic record, or automatic evaluation of X-ray diffraction curve by program PF4. Values in 10^{-10} m.

Explanation of text-figures

1. Block diagram of contact apparatus.
2. Simplified flow chart of the program SBER4 for control of diffractometer and data acquisition.
3. Simplified flow chart of program PR4 for evaluation of X-ray diffraction curve obtained by stepped measurement.
4. Influence of the choice of length of step and speed of measuring in one step on the determination of the positions of diffraction maxima using program PF4. A sample of phyllite [Hermisdorf, GDR] was used. Measurement range $20.5-21.0^\circ$ 2 theta (lines of quartz, muscovite, and chlorite present). Graphic record illustrates step scan measurement at 0.005° step and time 3 s/step.
5. Simplified flow chart of IDP program for qualitative phase analysis.
6. Simplified flow chart of KVN program for quantitative phase analysis.

Автоматизированная система рентгеноструктурного анализа

В лаборатории по рентгеноструктурному анализу Института минерального сырья в г. Кутна Гора создана автоматизированная система анализа при помощи дифракции рентгеновых лучей. Основными устройствами, входящими в эту систему, являются дифрактометр рентгеновского излучения ХЗГ 4/Б и ЭВМ Роботрон А 5120. В состав программного оснащения входят программы, управляющие дифрактометром и собирающие данные на эластичном диске, и далее программы, обрабатывающие измеренные данные. Автоматизированы оценка кривой дифракции рентгеновского излучения (установление максимумов дифракции, измерение высотных и интегральных интенсивностей, фазовая коррекция) и качественный и количественный фазовый анализ. В статье описаны алгоритмы отдельных программ, структура и типы применяемых совокупностей данных и приведены некоторые результаты проверки отдельных составных частей автоматизированной системы.

Přeložil A. Kříž