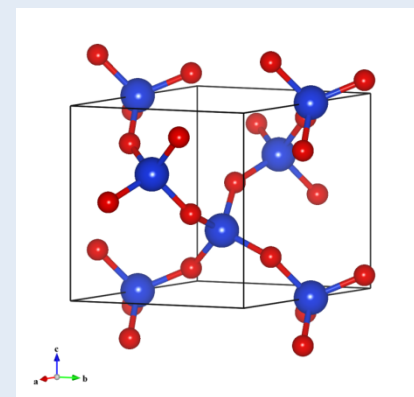


# SPRÁVNOST A PŘESNOST RTG-DIFRAKČNÍCH ANALÝZ RIETVELDOVOU METODOU A AUTOMATIZACE FÁZOVÝCH ANALÝZ V CEMENTÁRNÁCH

Dalibor Všíanský

*Komplexní služby fázové analýzy*



*Karáskovo nám. 17, 615 00 Brno, daliborv@centrum.cz*

## Osnova

1. Proč je prášková difrace tak nepřesná?
2. Příprava vzorku
3. Je Rietveldova metoda to nejlepší?
4. Jak zajistit spolehlivost práškové difrakce?
5. Má zákazník možnost ověřit si výsledky laboratoře?  
(Jaká správnost výsledků je reálná?)
6. Automatizace rtg difrakce v provozech

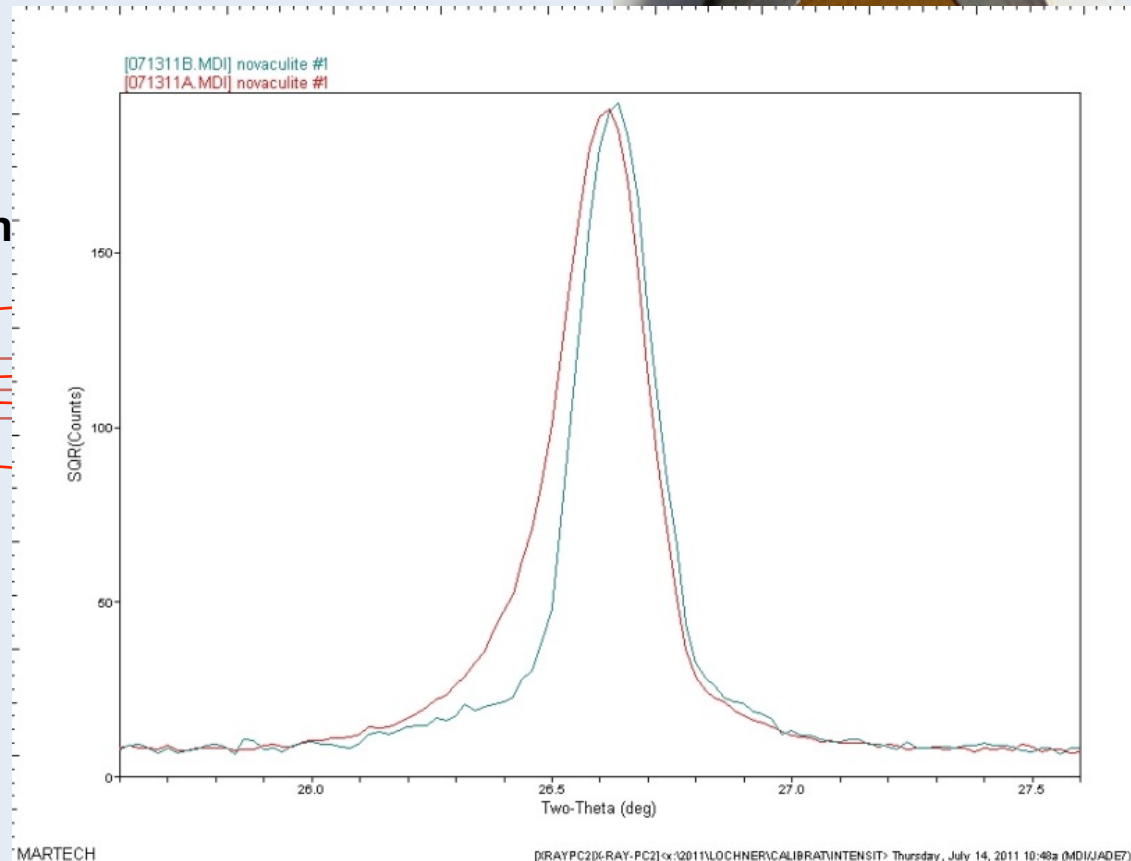
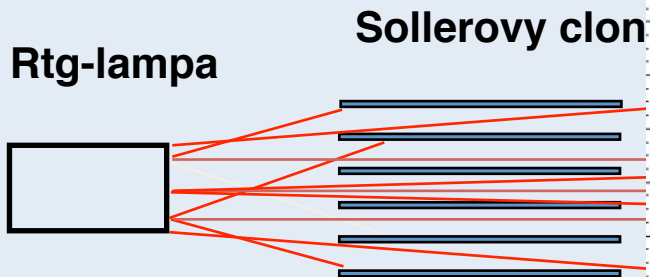
# 1. Proč je prášková difracc tak nepřesná?

Hlavní chyby (parafokusačními geometrie), kterým se **nelze** vyhnout:

I. **Chyba plochosti vzorku** – ideální vzorek:  
povrch=plocha válce s proměnným  
poloměrem ☺



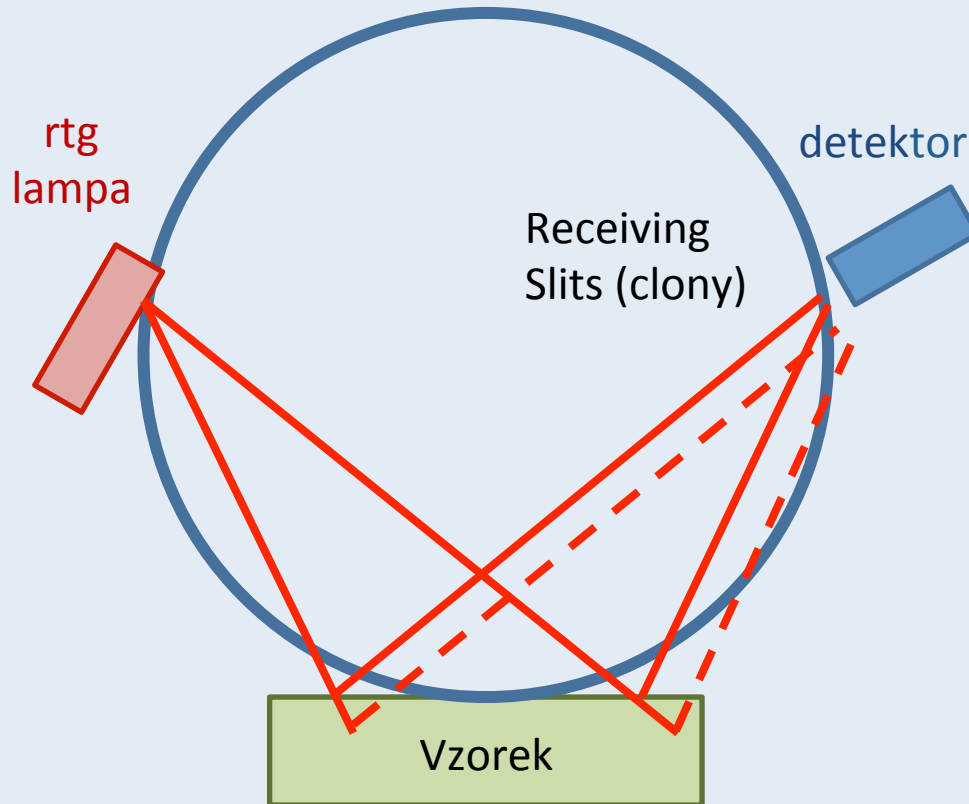
## II. Axiální divergence



# 1. Proč je prášková difracc tak nepřesná?

Hlavní chyby (parafokusačními geometrie), kterým se **nelze** vyhnout:

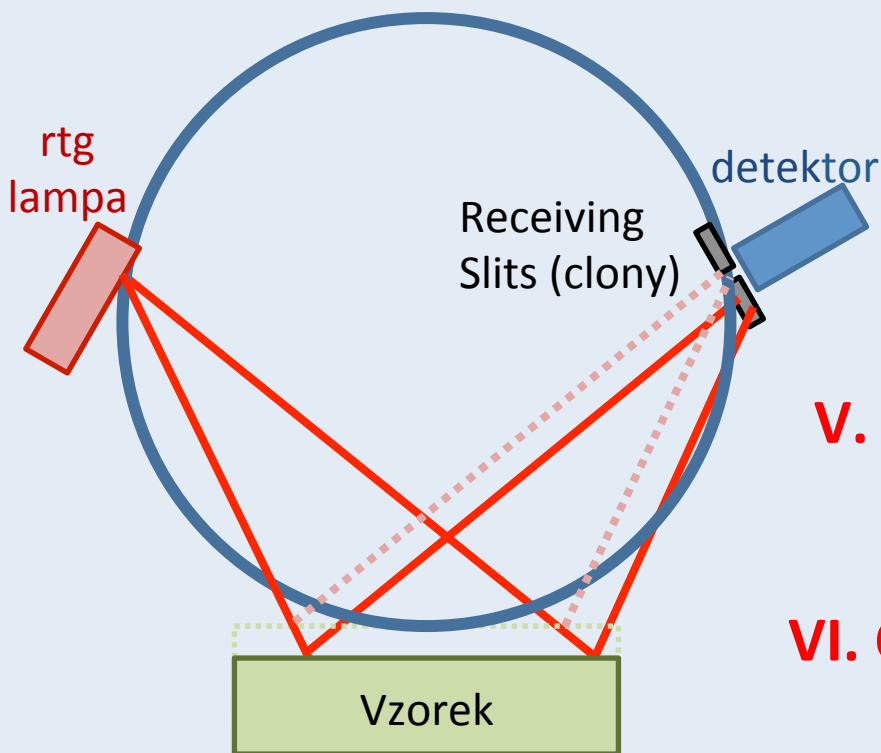
## III. Chyba v transparenenci vzorku



# 1. Proč je prášková difracc tak nepřesná?

Hlavní chyby (parafokusačními geometrie), kterým se lze vyhnout:

**IV. Výšková chyba** – vzorek se nachází a jiné poloze, že by měl být



**V. Jiné chyby justace přístroje**

**VI. Chyby spojené s přípravou práškového vzorku**

## Kde je správnost a přesnost výsledků?

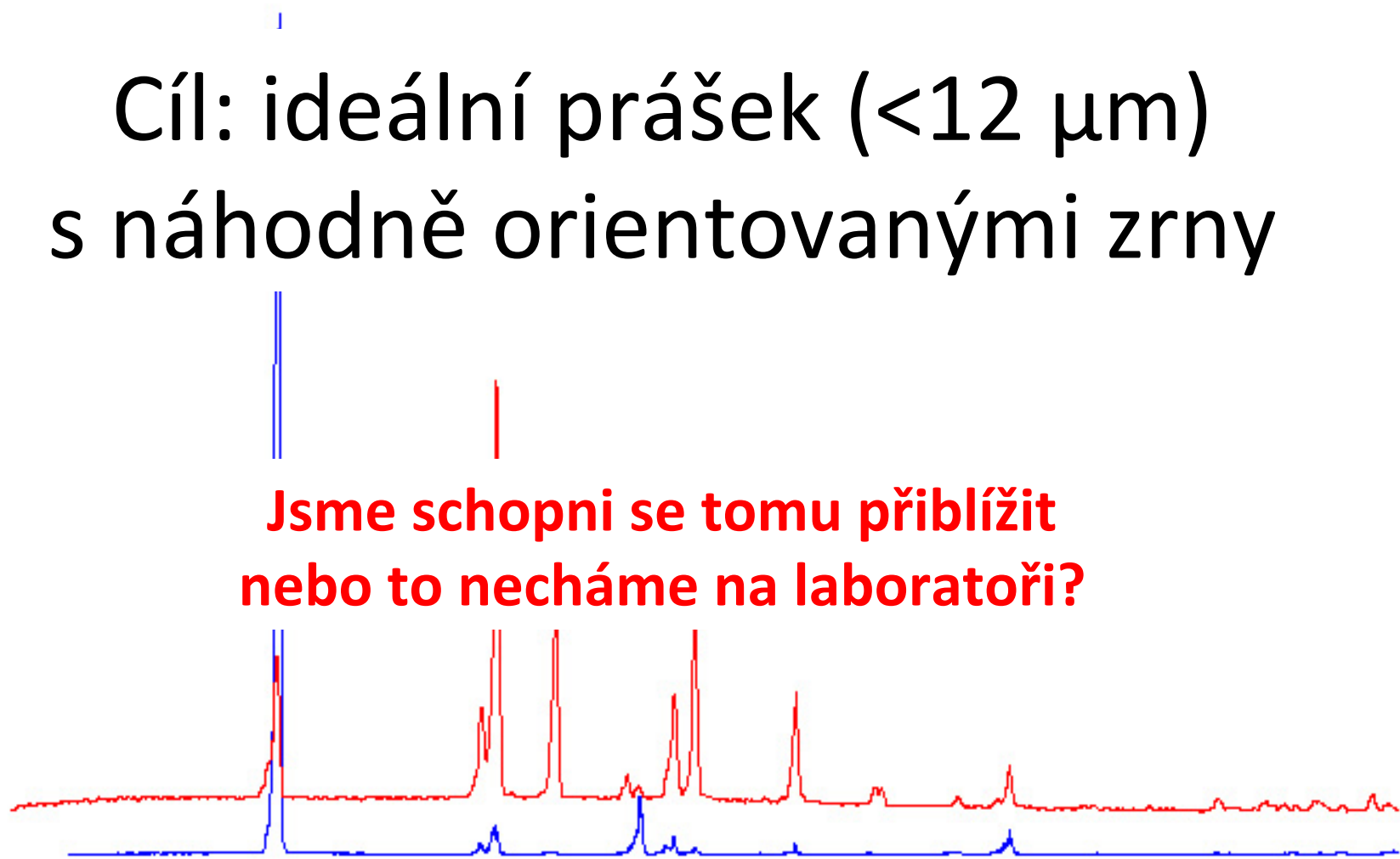
## 2. Příprava vzorku

Cíl: ideální prášek (<12  $\mu\text{m}$ )  
s náhodně orientovanými zrny

rel. intenzita

**Jsme schopni se tomu přiblížit  
nebo to necháme na laboratoři?**

úhel 2theta



### 3. Je Rietveldova metoda to nejlepší?

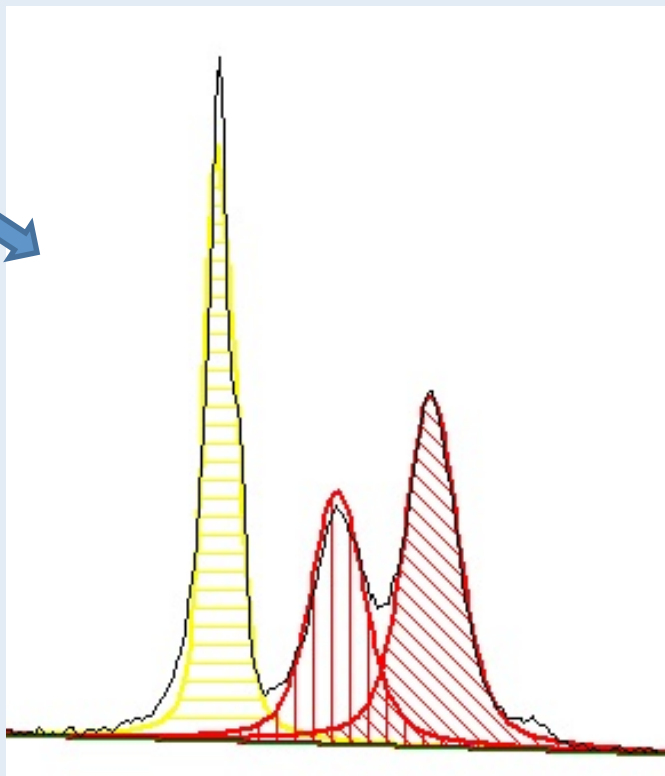
Proč je dnes tato metoda tak populární pro kvantitativní fázovou analýzu?

I. dekonvoluce

II. bezstandardovost

III. výkonnost počítačů

IV. zdánlivá bezpracnost



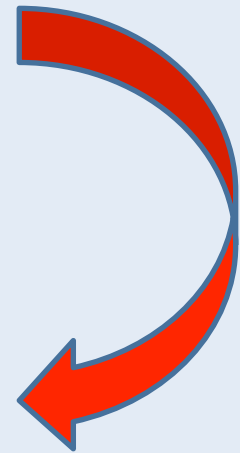
*Hugo Rietveld*

### 3. Je Rietveldova metoda to nejlepší?

#### **Odpověď: Jak na co a jak kdy**

- Jediná možnost pro automatizaci v průmyslu
  - Laboratoř - kompletní analýza složitých směsí (cement)
- Kontrola správnosti výsledků podle parametrů shody –  
Rwp, GOF...?

**NUTNÁ KALIBRACE, jinak**





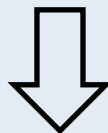
## 4. Jak zajistit spolehlivost práškové difrakce?

*Někteří výrobci difraktometrů: „NIST standardy slínku (např. RM 8487*

*- Portland Cement Clinker) umíme stanovit na desetinu procenta“.*

### **KALIBRACE**

**I. nutná příprava sérií směsí z „čistých“ fází pro nastavení Rietveldovského SW** (komplexní, velké množství možností, jak postupovat)



Časově i materiálně (shánění nebo syntéza standardů) náročné pracné

**II. Kalibrace pomocí spolehlivých (!) výsledků jiné metody**

## 4. Jak zajistit spolehlivost práškové difrakce?

KALIBRACE: korund-mullitová keramika - Rietveldova metoda

### BEZ KALIBRACE

Směs č.	1	
	Rietveld	realita
korund	61,4	55
mullit	27,1	39
crystalit	0,9	0,5
křemen	0,4	0,5
amorf.fáze	10,2	5

## 4. Jak zajistit spolehlivost práškové difrakce?

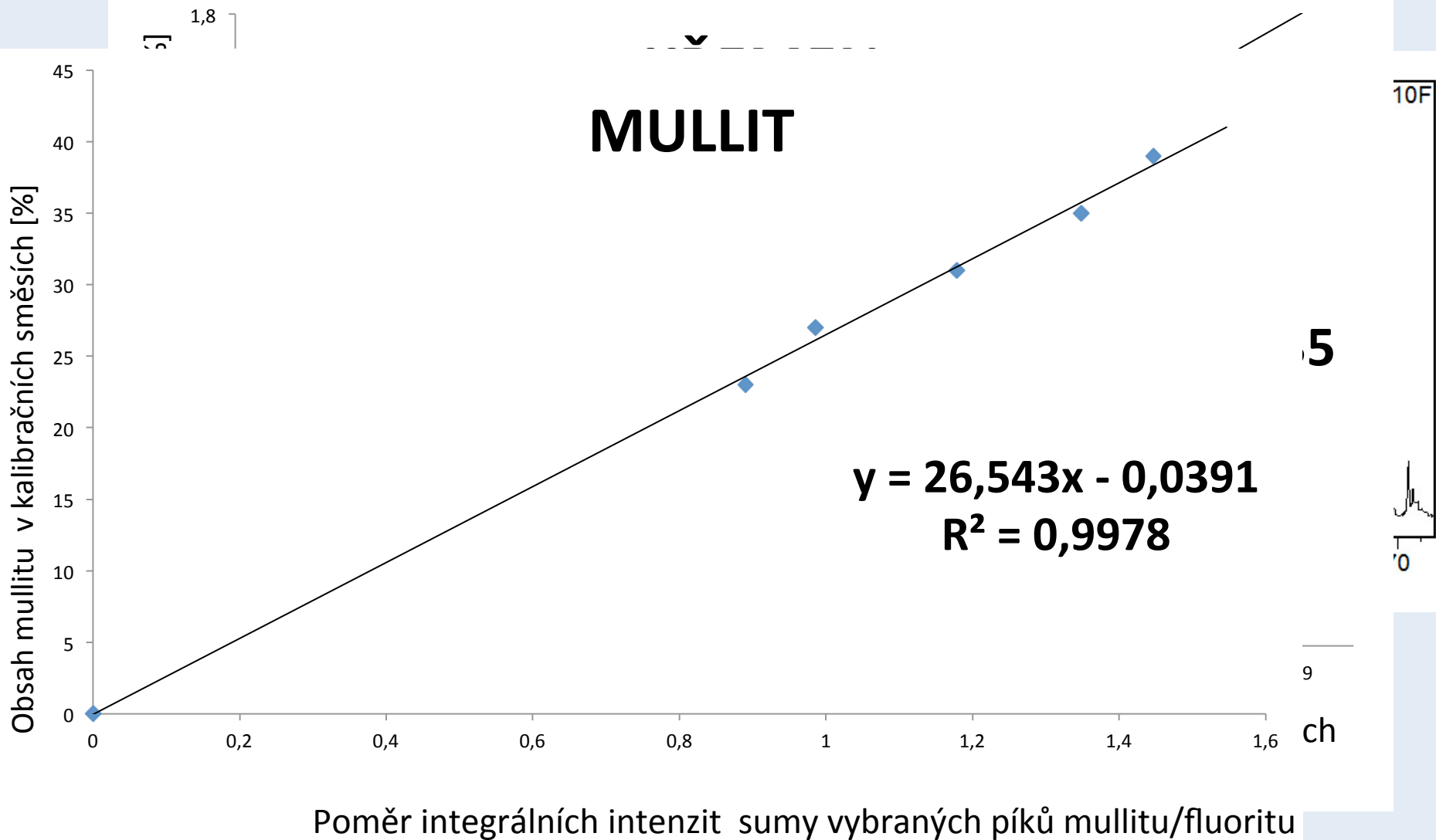
KALIBRACE: korund-mullitová keramika - Rietveldova metoda

### PO KALIBRACI

Směs č.	1		2		3		4		5	
	Rietveld	realita	Rietveld	realita	Rietveld	realita	Rietveld	realita	Rietveld	realita
korund	54,2	55,0	65,0	65,0	44,2	45,0	34,9	35,0	25,2	25,0
mullit	39,2	39,0	23,5	23,0	27,4	27,0	31,8	31,0	34,4	35,0
crystalit	0,7	0,5	1,2	1,3	2,3	2,0	3,1	2,7	3,3	3,4
křemen	0,4	0,5	0,9	0,7	1,2	1,0	1,6	1,3	2,0	1,6
amorf.fáze	5,5	5,0	9,4	10,0	24,9	25,0	28,6	30,0	35,2	35,0
e	5,5	5,0		10,0		25,0		30,0		35,0

# 4. Jak zajistit spolehlivost práškové difrakce?

KALIBRACE: korund-mullitová keramika



5. Má zákazník možnost ověřit si výsledky laboratoře?

**ANO: NECHAT SI ZANALYZOVAT  
VZOREK O ZNÁMÉM SLOŽENÍ**



## 5. Jaká správnost výsledků je reálná?

Těžko říct...

**„Snesitelná“ RELATIVNÍ chyba stanovení při obsahu fáze:**

Nad 60 %...do 5 %

10 – 60 %...do 10 %

5 – 10 %.....do 20 %

Pod 5 %.....nelze zobecnit

Pod 1 %.....není výjimkou 100 % relativní chyba

## 6. Automatizace rtg difrakce v cementárnách

- obtížné
- dobré výsledky pro slínek
- (kromě jiných) problém: kvantifikace nepřítomných fází

