

文章编号 : 0254 - 5357(2008)03 - 0189 - 04

X 射线衍射数据分析系统评价

李建欣¹, 宋党育^{1*}, 张军营², 郑楚光²

(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454100 ;

2. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 :以贵州省高灰、高污染组分煤中矿物质的分析为例,应用 Bruker AXS D8 Advance 衍射仪测得煤中矿物相的 X 射线衍射图谱,分别应用数据分析系统 EVA 12.0、X'Pert HighScore 2.0 和 MDI Jade 5.0 对矿物物相组成的原始测试数据进行定性分析,通过对比分析过程和结果的差异比较了三款软件系统之间的异同和优劣。

关键词 :X 射线粉晶衍射 ; 物相定性分析 ; EVA 12.0 ; X'Pert HighScore 2.0 ; MDI Jade 5.0
中图分类号 : P575.5 ; G202 文献标识码 : A

Evaluation of the X-ray Diffraction Data Analysis System

LI Jian-xin¹, SONG Dang-yu^{1*}, ZHANG Jun-ying², ZHENG Chu-guang²

(1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454100, China ; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract : X-ray Diffraction (XRD) is one of the most effective and commonest methods in crystal qualitative analysis. There are many factors affecting the analysis results, such as sample preparing, setting of the instrumental operating parameters. But the data analysis system is becoming the key factor in the modern instrumental analysis. There are three main software systems in XRD data analysis : EVA 12.0, X'Pert HighScore 2.0 and MDI Jade 5.0. In this paper, the advantages and the disadvantages of EVA 12.0, X'Pert HighScore 2.0 and MDI Jade 5.0 were studied and Evaluated. In this study the samples used in the analysis are high ash yield coals collected from Guizhou Province and Bruker AXS D8 Advance XRD instrument were used for XRD experiments. By comparing the analysis results, the similarities and differences as well as the advantages and disadvantages for these three softwares are evaluated.

Key words : X-ray powder diffraction ; qualitative phase analysis ; EVA 12.0 ; X'Pert HighScore 2.0 ; MDI Jade 5.0

X 射线粉晶衍射(XRD)用于物相的定性研究是一项相对成熟的技术,是晶态物相分析的最有效和最常用的手段之一,广泛应用于晶体、材料和地质等研究领域。它主要是基于任何一种晶态物质都有自身独特的 XRD 谱线,通过将谱图中不同衍

射峰组合与数据库中各个标准卡片进行对比识别晶相。XRD 分析的主要目的是鉴定样品中所含的物相,在影响分析结果的诸多因素中,除样品的处理方法和仪器参数的设置以外,测试图谱的分析方法也是影响分析结果准确性的关键。由于测试样

收稿日期 : 2007-10-04 ; 修订日期 : 2007-12-17

基金项目 : 国家自然科学基金重点项目资助(90410017) ; 国家自然科学基金面上项目资助(40772093)

作者简介 : 李建欣(1981 -), 男, 河南平顶山市人, 硕士研究生, 地质资源与地质工程专业, 从事环境地球化学研究。

E-mail : romantic_1999@163.com.

通讯作者 : 宋党育(1971 -), 男, 河北沧州人, 副教授, 从事环境地球化学研究。E-mail : dangyusong@hpu.edu.cn.

品中往往是多种晶相的混合物,同时卡片库中有标准卡片数量众多,如果事先不了解测试样品的元素组成或不能熟练掌握 XRD 分析的步骤和流程,往往很难获得准确的结果^[1-8]。

XRD 数据处理及分析软件比较丰富,一般性的数据处理软件有 PowderX、WinFit、Microsoft Excel、Origin 等^[9],专门的数据分析软件有 Mudmaster、Crysfire 以及本文将要讨论的 EVA 12.0、X'Pert HighScore 2.0 和 MDI Jade 5.0 等。由于煤中矿物质种类较多,不同煤中所含的矿物质组分变化较大,即使同一样品中的同种矿物结构也不尽相同,所以分析难度较大。本文以我国西南部贵州省 10 个煤样中矿物物相分析的 XRD 原始数据为基础,分别采用 EVA 12.0、X'Pert HighScore 2.0、MDI Jade 5.0 三款数据分析系统,应用 ICDD 的 PDF2-2004 数据库进行物相定性分析,通过对比其分析结果,评价三款软件的数据处理及分析能力。

1 数据获取

1.1 样品的选择与处理

煤是一种以有机质为主并包含多种无机矿物组分的复杂物质,其中的无机矿物主要是石英、黏土矿物(高岭石、伊利石、绿泥石和白云母等)、黄铁矿、方解石和锐钛矿等。由于煤中无机矿物质种类多,主要组成矿物尤其是黏土矿物的结构复杂多变,且不同产地煤中矿物的种类和含量变化较大,所以对其组成特别是次要矿物组分进行准确鉴定一直是一个难题。试验选取我国贵州省六枝、水城、遵义和贵州西南部共 10 个高灰分煤样作为研究对象,通过对各个样品中矿物组成的鉴定分析对比三款数据处理系统的异同与优劣。

为了将内在矿物充分分离,将样品粉碎至 74 μm (200 目)以下。由于有机质的存在可能屏蔽次要矿物的 XRD 衍射信号,为了提高分析的准确性需要去除有机质组分^[10]。用英国产的 K1050X Plasma Asher 等离子体低温灰化仪对煤样进行了低温灰化。其原理是在接近真空的状态下,利用高压射频激发纯氧等离子体,等离子体与有机质发生反应生成二氧化碳,剩余的就是煤中的无机矿物。由于反应腔中的温度低于 150 $^{\circ}\text{C}$,所以无机矿物质在低温灰化过程中几乎不受影响。应用玛瑙研钵对低温灰样品进行充分研磨,尽量降低测试过程中的吸收效应。为了防止衍射峰的位置发生偏移,粉末样品的表面

尽量平整,样品表面保持与样品托的表面齐平。

1.2 数据测试

采用德国 Bruker-AXS 公司生产的 D8 Advance X 射线衍射仪分别对 10 个低温灰样品进行测试,仪器参数设置为:Cu 靶,测试电压 40 kV,测试电流 40 mA,发散狭缝 1.0 mm,防散射狭缝 1.0 mm,索拉狭缝 2 $^{\circ}$,采用 Ni 片滤掉 $K\beta$ 峰,接收狭缝 0.2 mm,闪烁计数器计数,连续扫描方式。为了提高扫描分辨率,扫描速度为 1 $^{\circ}/\text{min}$ ^[11],步长 0.02 $^{\circ}$,角度测试范围 5 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 。

2 X 射线衍射分析软件

2.1 三款分析软件

2.1.1 EVA 12.0

版本 DIFFRAC^{plus} Evaluation Package Release 2006,数据库 PDF2-2004。

EVA 软件是 D8 Advance X 射线衍射仪附带的,一个 XRD 数据处理及分析软件,处理数据过程共有 6 个模块:Scans、Patterns、Peaks、Areas、Labels、Levels。数据分析过程主要使用 Search/match 模块,进行物相的自动检索匹配、定性分析等^[12]。在使用 EVA 进行数据分析时,使用的只是原始数据的一个拷贝,对数据进行扣除本底、平滑、寻峰、定性分析等操作,对原始数据不作任何修改,所以如果在操作过程中不小心出现差错,可以重新处理。对于数据处理的 6 个模块:Scans 是对原始数据的显示,Patterns 是一个 $d-I$ 列表,即晶面间距与强度数据的列表;Peaks 是自动寻峰结果的显示,在 Areas 和 Labels 中,可以加入标签,计算衍射峰积分强度、半峰宽(FWHM)等。Search/match 模块在 PDF 数据库的支持下,可以方便地进行物相定性分析。

2.1.2 X'Pert HighScore 2.0

版本 X'Pert HighScore Release Version 2.0 a,数据库 PDF2-2004。

X'Pert HighScore 是荷兰帕纳科公司(原飞利浦分析仪器公司)生产的 X'Pert PRO X 射线衍射仪附带的 XRD 数据处理及分析软件^[13]。HighScore 软件采用的是第三代检索/匹配程序,可以对原始数据使用 2D、3D 模式进行显示,通过相应的参数设置,进行本底的扣除、寻峰等操作。在 PDF 数据库的支持下,可以对主要物相、次要物相及微量物相进行检索和匹配。

2.1.3 MDI Jade 5.0

版本 MDI Jade 5.0 ,数据库 PDF2 – 2004。

Materials Data Inc (MDI)公司出品的 Jade 软件是用于 X 射线衍射数据处理和分析的软件 ,它是同类软件中通用性最好、功能最强大的软件之一 ,主要用途包括 :检索物相、结晶化度、晶粒大小及微观应变、点阵常数、已知结构的衍射谱、残余应力等 ,多谱显示 ,计算参比强度值等^[14]。MDI Jade 采用的是第三代检索/匹配程序。其原理是将几个可能物相的谱加和 ,与实验谱比较作出鉴定 ,可以称为合成法。该软件对试验数据要求数字化、完整、扣除本底(包括无定形相的贡献)的谱 ,不需要用平滑来除去噪声。该程序对数据质量要求不高 ,即使衍射峰有严重重叠时 ,此法也可使用。对于高质量的单相样品 ,其自动检索程序能很好地鉴别 ,且耗时较短 ,无需用户干预 ;对于大多数含有两个物相的样品 ,主要物相的鉴别比较理想 ,而次要物

相往往需要多次检索才能得出合理的结果 ;对于样品中含有三相及多于三相的复杂样品 ,在具有样品相关信息的情况下也能得到较理想的结果。

2.2 性能对比

三款分析软件在文件输入输出格式、显示特性、自动化程度、分析效果和输出能力方面的差异如表 1 所示。由表 1 中各项指标的对比可见 ,三款软件在基本的文件导入和导出、图谱显示、扣除本底、扣除 $K\alpha_2$ 峰、寻峰等方面各有优点 ,但是在物相定性方面 ,EVA 12.0 的分析能力与后二者相比存在明显的不足 ,X'Pert HighScore 中独特的 Score 值以及 MDI Jade 5.0 中独特的 FOM 值对用户选择物相都有很好的参考价值。不过再好的软件也只是起到一个工具的作用。它可以大大提高人工检索的速度 ,节约时间和精力 ;但它最终不能替代人工的作用 ,还是有赖于实验者从原料、工艺等多方面的因素加以判断。

表 1 三款 X 射线衍射数据分析系统基本性能
Table 1 Performances of three X-ray diffraction data analysis systems

软件性能	EVA 12.0	X'Pert HighScore 2.0 ^①	MDI Jade 5.0
读入文件格式	EVA、RAW、DIF、2CA、4CA、UCA、CAT 等	CAF、CLT、XRDML、IDF、RD、SD、FP、DI、UDF、UDI、LTS、RAW ¹ 、LST、UXD、PRC、DAT、ASC、UDS、LHP、RFL、CIF、JDX、JCP、PD3、RAW ² 、MDI 等	MDI、DIF、BKG、BIN、TXT、DBX、XDA、CMB、RAW、ASC、RD、SD、PD3、CIF、TRU、JDX 等
输出文件格式	EVA	CAF、CLT、IDF、RD、DI、UDF、UDI、PRO、ASC、LHP、RFL、CIF、PD3、WMF、EMF、BMP、JPG、RAW ² 、JDX、XRDML 等	DIF、BIN、BKG、DIF、TXT、SAV、PKS、PDF、PFT 等
图谱显示	分两个窗口显示 ,支持 2D、3D ,放大缩小操作方便快捷 ,鹰眼窗口更利于观察图谱的细节信息	图谱显示效果一般 ,支持 2D、3D ,放大缩小操作方便快捷 ,Additional graphics 窗口作用特殊 ,合理使用可以提高物相检索效率	图谱分两个窗口显示 ,支持 2D、3D ,效果较好 ,放大缩小操作方便快捷 ,鹰眼窗口与 EVA 中的相比作用更加突出
3D 效果	较好 ,可以多角度查看	一般 ,仅能放大、缩小	一般 ,可以多角度查看
检索数据库的建立	可使用 PDFMaint 将 PDF2 – 2004 卡片分组导入	在软件中设置后 ,可以将 PDF2 – 2002 卡片导入 ,软件自动分组	导入卡片时直接按照分组导入并建立索引
扣除本底	调整本底方便	调整本底点较麻烦	调整本底点方便快捷
扣除 $K\alpha_2$ 峰	自动扣除	Rachinger 和 Ladell 两种方法	与扣除本底在同一窗口进行
寻峰	自动寻峰	准确 ,适当调整参数可以改变寻峰的结果 ,使利于物相分析	准确 ,个别参数设置可灵活控制寻峰结果
检索/匹配程序		第三代	第三代
物相定性分析能力	主要矿物识别较好 ,次要及微量矿物识别较差	定性分析能力较强 ,独特的 Score 值可以帮助用户确定结果的准确性 ,	定性分析能力较强 ,独特的 FOM 值可以帮助用户确定结果的准确性
定性结果图表输出能力	输出能力一般 ,用户个人设置的内容较多	输出格式多样化 ,能自动设置相关参数	输出格式多样化 ,并且与 HighScore 相比更具特色
报表输出能力	无	自动生成报表 ,内容全面	可以生成 ,效果一般
操作	简单易学 ,容易掌握 ,快捷键使用熟练后 ,能大大提高效率	功能多 ,操作方便 ,较易掌握 ,使用批命令能提供很多便利	较难掌握 ,鼠标左键和右键结合使用 ,熟练后分析效率成倍提高 ,也是该软件一大特色

① RAW¹ 为 Bruker 二进制文件 ,RAW² 为 GSAS 的 ASCII 码文件。

3 分析过程及结果

以我国西南部贵州省 10 个煤样中矿物质的 X 射线粉晶衍射原始数据为基础,分别采用 EVA 12.0、X'Pert HighScore 2.0、MDI Jade 5.0 三款数据分析系统 应用 ICDD 的 PDF2-2004 数据库进行物相定性分析 得出的结果如图 1 所示 结果综合分析见表 2。

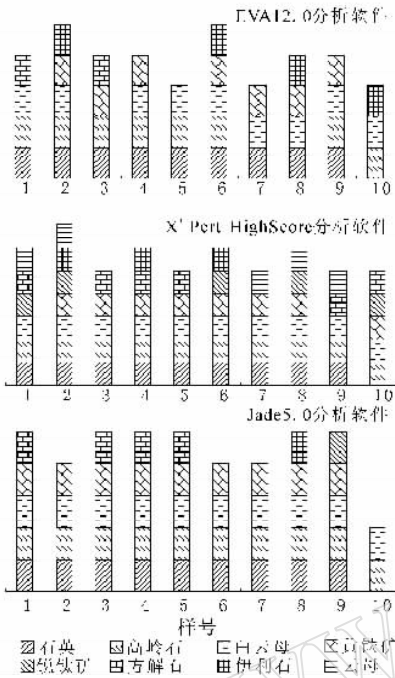


图 1 三款 X 射线衍射数据分析软件的物相分析结果

Fig.1 Qualitative phase analytical results by three X-ray diffraction data analysis software systems

分析图 1 和表 2 中的数据可以得出如下结论：
(1) 对于样品中含有的主要无机矿物石英、高

岭石、白云母,三款软件的物相分析结果 90% 一致,可见对于这三种无机主要矿物的鉴别,三款软件的分析结果比较接近。

(2) 对于黄铁矿、锐钛矿、方解石、伊利石、云母等矿物,三款软件的物相分析结果存在较大的差异。对于黄铁矿的检索,三者的分析结果存在一定的差异;对于锐钛矿的检索,EVA 12 无法检索到该物相,Jade 只在 9#样品中检测出该物相,而 X'Pert HighScore 的检索结果则比较理想;对于方解石、伊利石、云母的检索,三款软件的分析结果的差异显而易见。之所以出现这样的结果,是因为这些矿物的含量较少,在不同的软件中进行分析,由于扣除本底、平滑等操作的顺序以及相关参数设置的不同,对原始数据产生不同的影响,故一些软件能检索出该物相,一些软件则无法检索出。需要特别指出的是,平滑处理对 EVA 分析结果的影响较为显著,平滑处理前后分析结果差异较大;而对另外两款软件不存在如此大的差异。另外,对于操作者的实际经验来说,如何能从十几万张标准卡片中找到理想的结果也是很大的考验。

4 结语

X 射线衍射数据的处理和分析,相对于不同的数据分析系统,由于样品制备、参数设置不同,往往得出不同的结果,但是对于煤中的主要矿物和次要矿物,三款软件都能给出比较接近的物相分析结果。在实际操作过程中,要合理地选择参数,反复地进行试验,直到找到合理的分析结果,并且要与样品的一些原始信息进行比较,以确保分析结果的准确性。

(参考文献下转第 196 页)

表 2 三款 X 射线衍射数据分析软件物相分析结果综合比较^①
Table 2 Comparison of qualitative phase analytical results by three X-ray diffraction data analysis software systems

样品编号	石英			高岭石			白云母			黄铁矿			锐钛矿			方解石			伊利石			云母		
	E	H	J	E	H	J	E	H	J	E	H	J	E	H	J	E	H	J	E	H	J	E	H	J
1	√	√	√	√	√	√	√	√	√	×	×	√	×	√	×	√	√	√	×	×	×	×	√	×
2	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	×	√	×	×	×	×	√	√	×	×	√	×
3	√	√	√	√	√	√	×	√	√	√	√	√	×	×	×	√	√	√	×	×	×	×	×	×
4	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	×	×	×	×	√	√	×	√	×	×	×	×
5	√	√	√	√	√	√	√	√	√	×	√	√	×	×	×	×	√	√	×	×	×	×	×	×
6	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	×	√	×	×	×	×	√	√	×	×	×	×
7	√	√	√	×	√	√	√	√	√	√	√	√	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	√	×
8	√	√	√	×	√	√	√	√	√	√	√	√	×	√	×	×	×	×	√	×	√	×	√	×
9	√	√	√	√	√	√	√	√	√	×	√	×	×	×	√	×	√	×	×	×	×	×	√	×
10	×	×	×	√	√	√	√	√	√	×	√	×	×	√	×	×	√	×	√	×	√	×	×	×

① E—EVA 12 分析结果;H—X'Pert Highscore 分析结果;J—MDI Jade 5.0 分析结果。√—能检索出该物相;×—不能检索出该物相。

(参考文献上接第 192 页)

5 参考文献

[1] 周玉. 材料分析方法[M]. 北京 :机械工业出版社 , 2004 :59 - 77.

[2] 王富耻. 材料现代分析测试方法[M]. 北京 :北京理工大学出版社 2004 :103 - 109.

[3] 王培铭 ,许乾慰. 材料研究方法[M]. 北京 :科学出版社 2005 :76 - 78.

[4] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(上、下册) [M]. 北京 :科学出版社 2003 :223 - 231.

[5] 马礼敦. 高等结构分析[M]. 上海 :复旦大学出版社 , 2002 :157 - 166.

[6] 胡家璠. 高分子 X 射线学[M]. 北京 :科学出版社 , 2003 :23 - 25.

[7] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射——实验技术与数据分析[M]. 北京 :化学工业出版社 2004 :27 - 43.

[8] 陆维敏 ,陈芳. 谱学基础与结构分析[M]. 北京 :高等教育出版社 2004 :49 - 53.

[9] Ian C Madsen , Nicola V Y Scarlett , Lachlan M D Cranswick , et al. Outcomes of the international union of crystallography commission on powder diffraction round robin on quantitative phase analysis :Samples 1a to 1h[J]. *Journal of Applied Crystallography* 2001 34 :409 - 426.

[10] 宋党育 ,张军营 ,郑楚光. 贵州省煤中有害微量元素的地球化学特性[J]. *煤炭转化* 2007 30(4) 13 - 17.

[11] 吴建鹏 ,朱振峰. XRD 中扫描速度对物相分析的影响[J]. *热加工工艺* 2003(4) 53 - 54.

[12] 德国布鲁克公司. DIFFRAC^{plus} Evaluation Package Release 2006 User Manua[Z]. 2006 :194 - 209.

[13] 马辉 ,李崧 ,李永良 ,等. X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪[J]. *现代仪器* 2005 11(2) 38 - 40.

[14] 黄继武. MDI Jade 使用手册——X 射线衍射实验操作指导[Z]. 长沙 :中南大学 2006 :23 - 25.