

矿物X射线粉末衍射定性分析检索程序简介

沈建都 卓肇琨 江超华

(冶金部天津地质研究院) (北京大学仪器厂)

摘要 介绍用APPLE—II微型机编制X射线粉末衍射定性分析的检索程序特点和应用效果。

关键词: X射线 衍射数据 检索系统

近年来,随着电子、特别是电子计算机技术的飞速发展,引起了社会各个领域的革命,也给岩矿实验室测试技术带来了深远影响。就X射线物相分析而言,虽有测试仪器机械性能的提高,但更主要的是采用计算机控制的数据采集和处理系统,并且已有多种所谓“全自动衍射仪”问世。其特点之一是可以将《JCPDS》出版的四万多种化合物的标准X射线衍射数据存储于计算机内,实现了矿物定性分析自动检索等功能。这种先进的衍射仪,并非一般实验室所能装备,因此,利用微机建立有限的实验室常见矿物的标准数据库,实现定性检索实有必要。本文着重介绍在APPLE—II型微机上编制的检索程序特点和应用效果。

一、矿物X射线定性分析检索程序特点

该程序在CP/M系统支持下,用MBASIC语言编写。

该程序包括两部分,即EDPDF建库程序和SEARCH检索程序。整个程序共占26 K内存。

通过EDPDF程序可以建立矿物标准卡片的PDF文件。为适应微机特点,每个PDF文件至多可存四十个矿物,每个矿物最多可取四十条衍射线的d、I值。

因为小数点在存盘时要占七个字节,所以采用整型数据文件存盘(取 $d^* = 10000 / d + 0.5$),扩大了磁盘的存储空间。

为便于检索工作进行,检索原则采用哈那瓦尔特的八强线法。⁽¹⁾为此,在程序中对输入的存盘数据按强度对d值进行排序,⁽²⁾输出标准卡片数据时再依晶面间距d值从大到小排序。

EDPDF建库程序存储的文件信息包括:各矿物相的标准卡片编号、矿物名称、化学分子式、衍射线总条数及每条衍射线的强度值I和晶面间距值d。已知物相的粉末衍射数据是采用“顺序输入方式”写入文件中的。

EDPDF程序具有下述三种功能:

1. 建立一个新的 PDF 文件。
2. 增加新物相的衍射数据到已建立的 PDF 文件中。
3. 修改已建立的 PDF 文件中某一物相的粉末衍射数据。

通过 EDPDF 程序建立的 PDF 数据文件, 供 SEARCH 检索程序使用。PDF 数据库生成之后, 便可以应用 SEARCH 程序对实验衍射数据进行自动解释, 迅速得到检索结果。

运行 SEARCH 程序后, 要按屏幕提示输入以下内容:

MN: 某物相被列为符合物相时必须对上的强线数目 (≤ 8);

EW: 进行 d^* 值对比时的误差窗口。使用 Cu 靶时, $EW = 1$ 相当于 2θ 角误差 0.01° 左右;

以及输入扫描角度范围、是否要求进行衍射强度相似性的比较、日期和样品编号等。

(一)、SEARCH 程序的编制原则

SEARCH 程序检索结果依其可靠程度分两级输出。

1. 可疑物相。凡符合下列条件之一者, 列为可疑物相:

- (1)、该物相的八条强线中的两条 d 值在实验数据中出现。
- (2)、若该物相的最强线同时也是 d 值最大者与实验数据吻合, 亦列为可疑物相。
- (3)、若该物相的八条强线在实验 2θ 角扫描范围内不超过三条时, 只要其中有一条与实验数据吻合就列为可疑物相。

2. 符合物相。凡已列入可疑物相而又符合下述条件者, 计算机便确认为符合物相:

- (1)、八强线中能对上数目已达到规定数目 (MN)。
- (2)、如果要求比较强度的相对程度, 那么该物相所有能与实验衍射线 d 值一致的线条, 彼此在强度方面的相似程度用相关系数 R 进行判断。因为相关系数 $|R| \leq 1$, 所以 $|R|$ 越接近 1, 说明实验衍射线强度值与标准卡片的计算强度值越吻合。一般预先给定 $R \geq 0.8$ 。凡 R 达到或大于预先给定的 R 值者列为符合物相。

R 的定义如下:

$$R = |K| / \sqrt{L \cdot M}$$

$$\text{其中 } K = \sum_{i=1}^n [IN_i - \bar{IN}] [IE_i - \bar{IE}]$$

$$L = \sum_{i=1}^n [IN_i - \bar{IN}]^2$$

$$M = \sum_{i=1}^n [IE_i - \bar{IE}]^2$$

n : 符合物相的卡片数据被对上的线条总数。

IN_i : 第 i 条被对上的衍射线的计算强度值。

\bar{IN} : 全部 IN_i 的平均值 $= \sum_{i=1}^n IN_i / n$ 。

IE_i : 第 i 条被对上的实验衍射线的强度值。

\bar{IE} : 全部 IE_i 的平均值 $= \sum_{i=1}^n IE_i / n$ 。

如果实验衍射数据是多物相的, 计算机可以检出一个以上的符合物相, 并按各物相最强

线对应的实验强度的大小排队。

(二)、SEARCH程序的检索步骤

1. 依条件将数据库中的可疑物相检出, 并列表打印。

2. 将全部可疑物相按各相的最强线所对应的实验强度排队, 然后逐一按符合物相的条件进行复检, 从而选出符合物相。复检条件可以包括或不包括衍射强度相似性的分析。

3. 若要求比较衍射强度间的相似性, 那么在每确定一个符合物相之后, 将从实验强度中减去该物相的贡献。当某实验线条在减去所对上的线条的计算强度后, 如其剩余强度 ≤ 0 , 则认为该线条已获得解释, 不再和继后的待考查物相进行对比。而待考查的物相由于某些实验线条的剩余强度 ≤ 0 , 使它能对上的强线条数目 $< MN$ 条, 且其最强线所对的实验强度亦为零时, 则该物相也不再列为符合物相的考查对象。

4. 每条衍射线剩余强度计算方法如下:

首先计算峰高单位 S (即单位相对强度在实验数据中所对应的相对峰高)。设 MN 为在实验角度范围内必须对上的强线条数目, IR 为该物相相对强度的卡片值, IE 为该物相对上的实验线条的相对强度值, 则 S 取 MN 个 IE / IR 中的最小者。

根据 S 推算该物相在未知样品实验图中线条强度的计算值 IN , $IN = IR \times S$ 。

被对上线条的剩余强度定义为 $IE - IN$, 当 $IE - IN < 0$ 时, 均作零处理。

如果有两个物相均能满足符合物相的条件, 但其绝大部分线条均互相重迭, 则认为属互为多型的物相, 本程序仅选其中能对上线条数较多者做为符合物相。

(三)、SEARCH程序的输出结果

本程序对实验数据的解释结果以表格形式输出, 输出内容分五部分:

1. 实验条件和检索条件说明。

2. 可疑物相名单。每个列为可疑物相的矿物名后面打印它被对上的两条强线的 d 值。

3. 符合物相名单及实验数据与标准卡片数据的比较表。在符合物相名单中, 每个物相名后面打印有两个分数。第一个分数表示在实验角度范围内, 该物相的八条强线被对上的数目和应出现的数目之比。第二个分数表示在实验角度范围内, 该物相被对上的总线数和应出现的总线数之比。两个分数后面打印 IE / IR (即峰高因子 S) 和 R (即衍射强度相关系数)。

4. 未获解释的线条表。实验数据没能与数据库中的物相对上的线条或剩余强度不为零的线条均列入本表。考虑到衍射强度的实验误差较大, 因此某些列入本表的实验线条是否正确需要分析者进行甄别。

5. 符合物相的标准卡片数据表。这部分不属基本的输出内容, 可选择“输出”或“不输出”。此表中凡能与实验线条对上的线条强度值后标有“*”号。

二、SEARCH检索程序的实际应用效果

经过一年的实际工作检验, 该程序基本可以满足实验室工作要求, 节省人工检索时间和

缩小了人工检索范围,打印结果一目了然,便于与标准卡片数据对比。

应用该程序时,要求实测数据准确,衍射线条数在实验角度范围内尽可能齐全,特别应包括该物相的主要强线。误差窗口EW要选择适当,太大易造成可疑物相增多,太小则检不出符合物相。当检不出符合物相时,要适当调整EW,重新运行程序,或根据可疑物相表提供的线索进行人工检索。

该程序对碳酸盐、硅酸盐、硫化物、大部分氧化物及粘土类矿物检索效果良好,如采用计算机收集的数据,效果会更佳。对锰矿物,特别是结晶不良的锰矿物,检索效果不理想。

在建立数据库文件时应尽量避免将强线d值接近的物相编在同一文件中,因SEARCH程序运行时,可疑物相一旦超过四个,计算机将无法进行核准符合物相的工作。

为满足实验室日常工作需要,可将常见矿物的标准卡数据以四十个为一组建立文件,分别存入软磁盘,供检索时使用,一般均可达到定性目的。

参 考 文 献

- (1) Powder Diffraction File Search Manual Hanawalt Method, Published by the JCPDS International Center for Diffraction Data, U. S. A., 1979.
- (2) 沈建都等,建立X射线粉末衍射数据库的排序,《地质找矿论丛》,1986, Vol. 1 No. 4。

A BRIEF INTRODUCTION ABOUT THE SEARCHING PROGRAM OF X-RAY POWDER DIFFRACTION QUALITATIVE ANALYSIS FOR MINERALS

Shen jiandu Zhuo Zhaoqun

(Tian jin Geological Academy, MMI)

Jiang Caohua

(The Instrument factory of Beijin University)

Abstract

JCPDS common standard mineral card data stored by micro-computer and the powder diffraction data obtained from actual measurement are input into the computer for contrast in order to fulfill the qualitative searching. This procedure is performed by programming. The features of the searching program on Apple-II computer, searching principles and effectiveness are also described in the paper.