

doi:10.3799/dqkx.2013.043

麦夸特算法在 X 射线衍射物相定量分析中的应用

曾蒙秀^{1,2}, 宋友桂^{1*}

1. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西西安 710075

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 常规的 X 射线衍射物相定量分析方法有各自的优点, 但这些方法往往也存在一些不足. 在实际应用中迫切需要一种简便、高效的普适性多物相无标样定量分析方法. 选择麦夸特算法、粒子群算法、遗传算法、差分进化算法这 4 种迭代搜索领域的经典算法构建了基于非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统, 以 19 个配制的 4 相样品中各相“前三强线”的积分强度之和作为计算的原始数据, 通过 Matlab 软件进行了含量计算. 理论分析及试验结果表明, 运用麦夸特算法进行定量分析具有更小的计算复杂度、更快的收敛速度及更好的全局搜索能力, 各相含量的计算值与配比值的绝对误差在 5% 以内的约占总计算量的 83%. 为了验证该算法, 计算了昭苏黄土剖面 82 个混合样品及青海湖二郎剑钻孔 359 个混合样品中刚玉的含量, 刚玉含量的配比值与计算值的相关性分别达到 0.83 和 0.63, 刚玉含量的误差超过 5% 的分别约占总计算量的 4.88% 和 9.75%. 基于麦夸特算法的定量分析方法在批量化处理多物相定量中具有效率高、可操作性强、准确度高优点.

关键词: XRD; 物相定量方法; 麦夸特算法; 4 模冗余系统.

中图分类号: P575.5

文章编号: 1000-2383(2013)02-0431-10

收稿日期: 2012-02-25

Application of the Levenberg-Marquardt Algorithm to X-Ray Diffraction Quantitative Phase Analysis

ZENG Meng-xiu^{1,2}, SONG You-gui^{1*}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The conventional X-ray diffraction quantitative phase analysis methods are over-reliant on pure standard substances, working curve and K value. If the phases are more than 3, the fitting results are not good by Rietveld method. In addition, the versatility of quantitative methods with large calculation and fussy operation also need to be expanded. A new non-standard quantitative phase analysis method based on nonlinear model parameters estimation method of 4 modular redundant systems that consist of Levenberg-Marquardt, Particle Swarm Optimization, Genetic Algorithm and Differential Evolution is proposed. Taking the content of 4 phases in 19 mixture powder as the original data, performing the whole process of computing in the Matlab environment, the experimental results show that the Levenberg-Marquardt algorithm is an effective tool with smaller computing complexity, faster convergence speed and better global searching capability and other advantages. It is no need to add reference phase to the samples, which overcomes the problems that all the samples must be determined more than one time, and the method with no need for K value which enlarges the applications and enhances the accuracy of the X-ray diffraction method for quantitative phase analysis of the mixture samples. Replacing the conventional specific single spectrum line intensity or intensity ratios by the sum of the integrated intensity of the top three peaks can improve the precision of the X-ray diffraction quantitative phase analysis. With this method, the content of Corundum in 82 samples of Zhaosu section in Ili basin and 359 samples in ELJ drilling core of ICDP in Qinghai Lake are computed. The correlation coefficient of the match ratio and the calculated value of Corundum in Zhaosu section and ELJ drilling core have reached 0.83 and 0.63. Practice has proved that it is a feasible, effective, rapid and correct technique of quantitative analysis of minerals, and the stability is satisfactory. It can be used for

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 40972230, 41172166).

作者简介: 曾蒙秀 (1987-), 女, 硕士研究生, 从事环境矿物学与环境演变研究. E-mail: zengmengxiu@163.com

* **通讯作者:** 宋友桂, E-mail: syg@ieecas.cn

quantifying the phases in more than 9-phase materials.

Key words: X-Ray diffraction; quantitative phase analysis; Levenberg-Marquardt algorithm; 4 modular redundant systems.

常规的 X 射线衍射(XRD)物相定量分析方法有内标法、外标法、绝热法、无标样法和基体冲洗法(又称 K 值法)等(晋勇等, 2008), Rietveld 全谱拟合法是近年来兴起的一种基于晶体结构计算和全粉末衍射图谱拟合的无标样物相定量分析方法(Wiles and Young, 1981; Hill and Howard, 1987; 马礼敦, 1996). 内标法、绝热法和增量法等定量方法需要在待测样品中加入参考标样并绘制工作曲线, 操作起来比较繁琐, 并且参考标样的谱线容易造成待测样中各物相衍射峰受到干扰, 从而影响到定量结果的准确性; 外标法需要用纯的待测相标准物质制作工作曲线, 且原则上它只适用于确定的两相混合物, 其标准曲线不具普适性; 无标样法等分析方法不需要配入内标物质及绘制工作曲线, 但其有复杂的数学计算过程, 如需要用到联立方程法、抛弃平均法等; 基体冲洗法因对 K 值(参比强度值)的过度依赖而限制了其应用范围. 每种物相在粉末衍射数据库中存在多个 K 值, 这增加了 K 值的选取难度, 并且 K 值的选择会给计算结果带来很大的影响. 如果要计算 K 值, 首先要获得待测样中每种物相的纯物质, 而现实中要找到与实验样品中待测相的结晶情况和晶体结构相同的纯物质并非易事. 因此, 不利于 K 值法的推广应用(晋勇等, 2008). 全谱拟合法要求实验衍射谱具有高分辨率、高准确性, 拟合过程中需要查找并输入每种物相精准的晶体结构参数, 拟合结果的准确度、精度取决于所用的晶体结构模型、峰型模型等模型的准确度及样品 X 射线衍射谱的质量, 有操作繁琐、耗时等不足, 适用于无标样且待测样中只包含 2~3 个物相的情况(储刚等, 2004), 不适于包含多种物相的样品, 也不适合快速处理大批量样品.

目前 XRD 物相定量方法多应用于特定矿物及某些特定环境下的物相定量分析, 各种定量方法的通用性有待加强, 需要有效解决某种矿物或某种环境下的定量方法对其他矿物或在其他环境可能不适用或者计算结果不一致的问题(万红波和廖立兵, 2009; 许聚良等, 2009; 李歌等, 2011). 大多数物相定量方法利用的数据是物相间特定衍射线的强度比值或者单一谱线的衍射强度, 对衍射峰的强度数据所蕴含的信息并没有进行深入挖掘和充分利用. 此外, 这些方法普遍存在操作复杂、误差容易叠加、样

品的批量化处理能力不足等问题(Al-Jaroudi *et al.*, 2007). 因此, 迫切需要提出一种更为快捷、简便、准确度高、可操作性强的普适性多物相无标样定量分析方法, 以使其能在批量化处理数据方面发挥更大的作用.

该文尝试选择了迭代搜索领域的 4 种经典算法, 它们包括麦夸特算法(Levenberg-Marquardt, LM)、粒子群算法(Particle Swarm Optimization, PSO)、遗传算法(Genetic Algorithm, GA)、差分进化算法(Differential Evolution, DE), 来构建基于非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统, 经过算法原理、计算结果的分析比较, 最终选择了具有更大优势的麦夸特算法应用于 XRD 物相定量分析. 利用该算法计算了 19 个 4 相混合样中已知配比值的各物相含量. 为了进一步验证该方法的实际应用价值和可靠性, 对来自新疆昭苏地区的黄土样品和青海湖二郎剑钻孔岩心沉积物的全岩样品进行了矿物相定量分析.

1 计算方法

1.1 XRD 定量方法原理简介

对于由 N 种物相组成的样品, 假设样品的总质量为 M , 组成样品的第 i 种物相的质量记为 m_i , $i = 1, 2, \dots, N$, 第 i 种物相的质量分数记为 q_i , 对应物相的峰强记为 P_i , 则样品的总质量 M 可用式(1)来表示:

$$M = \sum_{i=1}^N m_i = \sum_{i=1}^N M q_i. \quad (1)$$

由 Alexander and Klug(1948)推导出的 N 相中第 i 相的衍射强度公式表明, 试样中 i 相的衍射强度和 i 相所占的体积分数呈正比. 刘仕子(2001)进一步揭示了现今对称布拉格情形粉末厚平板试样中物相的质量分数与它的累积强度呈正比的关系, 如式(2)所示:

$$P_i = CK = \frac{\omega}{\mu} q_i, \quad (2)$$

在式(2)中, C 为与仪器条件及仪器性能衰变有关的常数; K 是取决于物相结构和性质的常数; μ 为样品平均质量吸收系数; ω 为物相的取向因子; C 及 μ 对于同一批实验的每个样品中的各物相来说均为常

数; K 、 ω 及 q_i 则因物相的不同而存在差异. 粉末衍射谱的线型、强度包含了样品、仪器及实验条件等诸多信息, 比较丰富也比较复杂. 而事实上, 这些信息都包含在样品的衍射峰强度数据这一最重要的物理参数中, 绝大多数定量方法主要通过该参数进行物相含量计算. 因此, 对于样品中的不同物相, 式(2)可改写成式(3)所示的表达式:

$$P_i = \lambda_i q_i, \quad (3)$$

其中, λ_i 是与 C 、 K 、 $\bar{\mu}$ 及 ω 有关的因子, $\lambda_i \geq 0$. 把式(3)代入到式(1)可得式(4):

$$1 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\lambda_i} P_i, \quad (4)$$

利用对多组样品测量得到的各物相的衍射峰强度数据, 再通过参数估计优化算法对式(4)进行求解, 即可求得各物相的 λ_i , 再借助式(3), 即可获得各物相的质量分数.

常规的物相定量方法在计算过程中利用的是物相间特定衍射线强度比值或者单一谱线的衍射强度, 并没有充分运用衍射峰强度数据所包含的信息. C 、 K 、 $\bar{\mu}$ 及 ω 等参数的信息在衍射峰强度数据中都能得到体现, 而这些信息在常规方法中因繁琐的计算过程或因多次的试样制作及多次的 XRD 测量或因计算中采用的是物相间衍射峰强度比值, 而没有得到足够的重视或被直接忽略掉. 该文的重点就是选择合适的方法从衍射峰强度数据中提取出这些有用的隐含信息, 用于计算样品中各物相的含量. 如式(4)所示, 该文方法只需提取出各物相对应的系数 λ_i 即可, 因为 λ_i 与 C 、 K 、 $\bar{\mu}$ 及 ω 等相关, 这不仅保证了该文方法的准确性, 且有较小的计算代价, 可操作性强.

1.2 计算方法及步骤

由 Alexander and Klug(1948) 推导出的 N 相中第 i 相的衍射强度公式来看, 该组分的衍射强度不仅与它的质量分数有关, 而且还与体系总的质量吸收系数有关. 由于受样品的吸收、反射、散射等因素的影响, 使样品中物相的衍射线强度在通常情况下与其相对含量并不呈线性关系, 而是曲线关系. 此外, 测试样品中通常是由多种物相组成的, 这使得所建立的目标方程(公式(4))往往带有多个变量, 使公式(4)不具有线性特征. 如果通过实验测量或理论分析等方法确定该曲线关系, 则可以从实验测得的强度数据中计算出该相的含量. 麦夸特算法、粒子群算法、遗传算法和差分进化算法作为迭代搜索领域的

几个经典算法, 被选作为该文的研究方法. 借助计算机系统中判断系统输出是否可信的思想, 该文构建了非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统. 通过该模型, 对于相同的任务, 运用多数裁决器的表决结果即可判断出所选用的参数估计模型是否合理, 以此决定输出的结果是否可以接受. 再利用选定的参数估计优化模型, 对采集到的数据进行计算.

不妨设非线性系统 j 具有式(5)所示的表达式:

$$y_k^j = u_j(X_k, \theta), \quad j = 1, 2, \dots, 4, \quad (5)$$

式中: y_k^j 是系统 j 在输入为 X_k 时的输出; $X_k = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ 是实测的第 k 个输入向量; $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N)$ 是参数向量; u_j 表示由第 j 种优化算法所构建的目标函数. 通过 n 个样品取得的衍射峰强度数据记为 $((x_1, x_2, \dots, x_N)_k, y_k), k = 1, 2, \dots, N$. 利用样品的强度数据, 使式(6)的值最小, 此时即求得到式(5)在系统 j 下的参数 θ 的估计值 $\hat{\theta}$.

$$Q_j = f_j(y_k, u_j(X_k, \theta)), \theta_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, N, k = 1, 2, \dots, n. \quad (6)$$

式中: f_j 表示由第 j 个算法所构建的参数估计模型; Q_j 为第 j 个参数估计模型, 它表示第 j 个系统所计算的目标值与实测值的关系.

对于由式(6)求得的估计参数 $\hat{\theta}$, 通过多数裁决器选择出符合要求的参数估计模型 $f_j(y_k, \hat{u}_j(X_k, \hat{\theta}))$, 并对样本数据进行计算, 以求得样品中各物相的质量分数. 非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统可用图 1 来表示, 其中 δ 为判定条件. 4 模冗余系统的计算过程:

(1) 根据先验知识, 给向量 $\delta = (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_N)$ 设

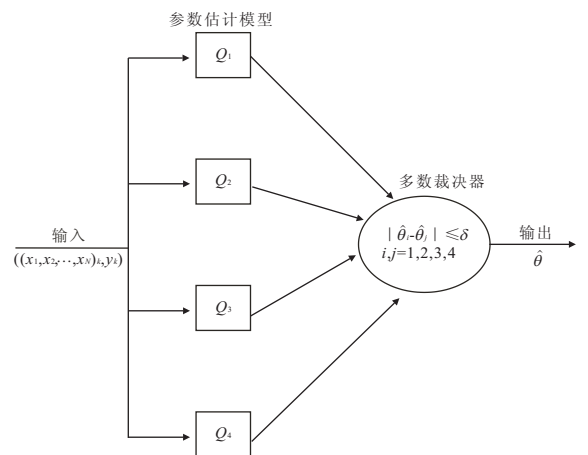


图 1 非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统示意
Fig. 1 The process of 4 modular redundant systems based on nonlinear model parameters estimation method

置合适的值;

(2)把测试数据导入到非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统,并利用参数估计模型 $Q_j, j=1, 2, \dots, 4$ 进行计算;

(3)利用多数裁决器 ($|\hat{\theta}_i - \hat{\theta}_j| \leq \delta, i, j=1, 2, \dots, 4$)对(2)的计算结果进行表决,若 4 组参数估计值都满足条件,则转(6),否则转(4);

(4)若只有 3 组估计值满足条件,则转(6),否则转(5);

(5)若只有两组估计值满足条件,则转(6),否则回到(1);

(6)按照参数估计优化算法的复杂性对其进行排序,选取复杂性最低的优化算法的估计值 $\hat{\theta}$ 输出;

(7)把 $\hat{\theta}$ 代入到公式(4),并计算样品中各物相的质量分数。

从以上的计算过程可知,只要有不少于两组估计值满足条件,就有理由认为得到了合理的估计值。因为对于由两个不同原理的方法所计算的估计值,若满足误差条件,则估计值就具有较高的可信度。

以遗传算法为代表的优化算法由于其求解过程不依赖于目标函数的解析性质,同时又能以较大的概率收敛于全局最优解,因此参数估计优化算法的应用领域广泛。遗传算法具有内在的隐并行性和较好的全局寻优能力,能自动获取和指导优化的搜索空间,能自适应地调整搜索方向,并具有并行搜索特征,但其要求具备较强的先验知识并存在局部搜索能力差、成熟收敛和随机游走等现象,导致算法收敛性差、操作时间长(葛继科等, 2008; 邹良超和王世梅, 2011)。

麦夸特算法一方面可以克服多项式插值带来的数值振荡,另一方面又不会产生 3 次样条插值所带来的大计算量问题,且收敛速度快;在初始值设定问题上,麦夸特算法可以从任意随机初始值开始求取全局最优解,而且能有效减小拟合结果的误差;对于大规模的数学优化问题,麦夸特算法实现容易且有较快的计算速度和较好的全局搜索能力。因此,麦夸特算法应用广泛,尤其是在参数估计领域(同济大学计算数学教研室, 2004; Fan, 2005)。粒子群算法概念简单,系统初始化为一组随机解,它通过最近优先原则迭代寻找最优解,具有需要调节的参数较少、个体数目和运算量小、运算速度和收敛速度快、鲁棒性好等优点,但其容易陷入局部极值(Kennedy and Eberhart, 1995; 谢晓峰等, 2003)。差分进化算法实施随机、并行、直接的全局搜索,稳健性好,简单易

用,受控参数少,鲁棒性强,但其仍然要求具备少许的先验知识且易出现早熟收敛现象等(Storn and Price, 1997; 方强等, 2004)。为了确定何种算法在 XRD 物相定量方法中的应用具有更大的优势,作者配制了 19 个 4 相样品进行试验。

2 样品、实验及数据采集与处理

选择高纯度石英、钠长石、刚玉和方解石 4 种矿物,作为配制混合样品的标样。先对这 4 种矿物进行定性分析,矿物的衍射图谱上各衍射峰尖锐,峰宽较窄,峰形良好,衍射强度重复性良好,且杂质衍射峰较少,表明这 4 种矿物结晶良好,杂质含量较少。将各种矿物的 XRD 图谱和数据与粉末衍射数据库 PDF2002 的图谱和数据进行比较,根据卡片序号、3 条最强线的 d 值(晶面间距)和衍射强度、各衍射角的对应情况及数据的可信度来确定与混合样品中石英、刚玉、方解石和钠长石最匹配的 PDF 卡片,最终确定与石英、刚玉、方解石和钠长石最匹配的卡片的序号分别为 01-083-2465、01-074-1081、01-072-1652 和 00-009-0466(图 2)。

用精度为百万分之一的电子秤进行样品称量,按不同比例共配制了 19 个样品,每个样品总重在 183.39~345.15 mg 之间。将称量好的各物相粉末放入玛瑙研钵中研磨混合,研磨过程中的压力要适度且要保证每个样品受到相同的压力和研磨时间。反复进行混合和研磨之后采用压片法对样品进行制样。测试工作在黄土与第四纪地质国家重点实验室环境矿物室完成,测试仪器为荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert Pro MPD 多晶 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,使用超能阵列探测器,采用 Ni 片滤掉 $\text{K}\beta$ 峰,管压和管流分别为 40 kV 和 40 mA,采用连续扫描方式,扫描范围(2θ)为 $3^\circ \sim 70^\circ$,扫描步长 $0.0167^\circ/\text{步}$,扫描速度 $0.0711 \text{ s}/\text{步}$ 。测试数据使用仪器自带的 X'Pert HighScore 软件进行处理,通过 Matlab 软件实现算法。混合样品的 X 射线衍射谱如图 3 所示。

该文采用“前三强峰”积分强度之和作为计算的原始数据。在 X'Pert HighScore 软件中扣除衍射谱背底、剥离 Ka_2 、寻峰后导出衍射谱的数据,根据所确定的与这 4 种矿物实验所得的衍射线对应得最好的 PDF 卡片中“前三强峰”的 d 值,提取出每种矿物“前三强峰”的积分强度,其中石英的 d 值分别为 3.34425 \AA 、 4.25634 \AA 、 1.81832 \AA ,刚玉的 d 值分别为 2.55057 \AA 、 2.08478 \AA 、 1.60117 \AA ,方解石的

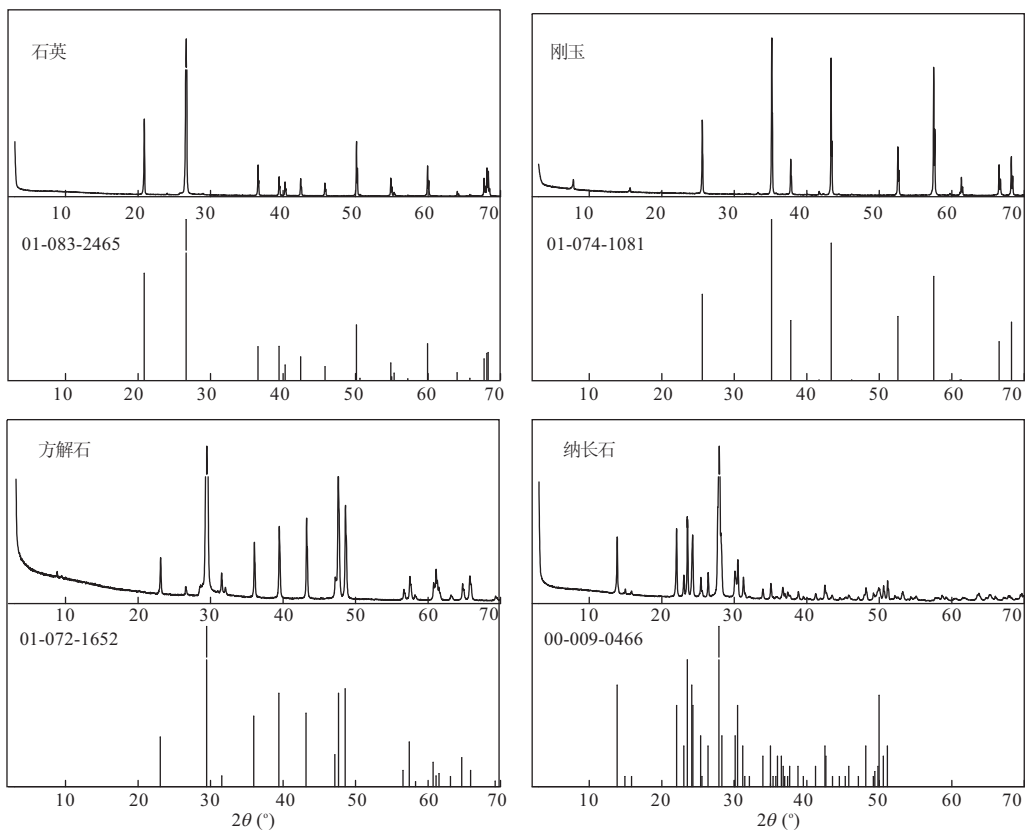


图 2 4 种矿物的 X 射线衍射谱与标准卡片中衍射谱的对比

Fig. 2 Comparison of 4 kinds of minerals' X-ray diffraction patterns with standard card

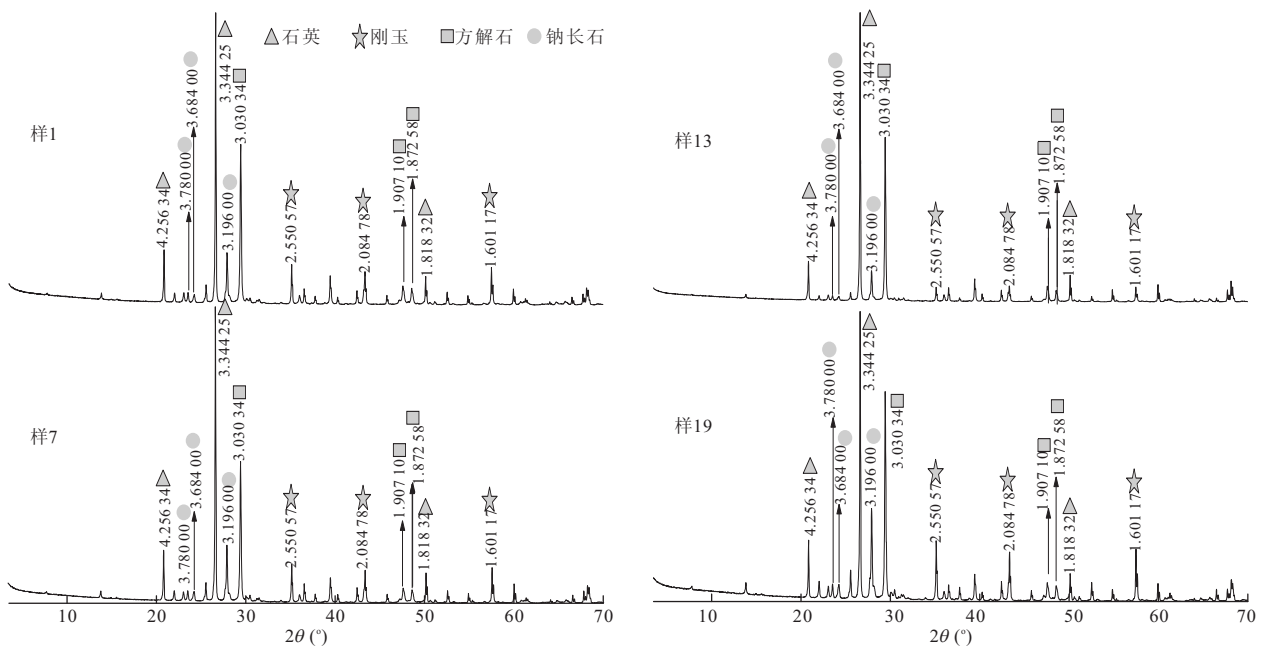


图 3 4 个混合样品的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of 4 samples in 19 prepared samples

d 值分别为 $3.030\ 34\ \text{Å}$ 、 $1.872\ 58\ \text{Å}$ 、 $1.907\ 10\ \text{Å}$ ，钠长石的 d 值分别为 $3.196\ 00\ \text{Å}$ 、 $3.780\ 00\ \text{Å}$ 、

$3.684\ 00\ \text{Å}$ 。将“前三强线”的积分强度求和用于物相含量计算。

3 计算与结果

运用非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统对采集到的 19 个样品的 4 种矿物的“前三强线”积分强度值之和计算了各物相的含量. 各种方法的误差分析、时间开销及获得系数等如表 1 所示.

在表 1 中, $Q_i (i=1, 2, 3, 4)$ 分别表示麦夸特算法、差分进化算法、遗传算法、粒子群算法. 收敛指标用来判断计算是否可以结束; 参数设置指模型计算前需要的一些先验知识, 其中 α 表示交叉因子, β 表示变异因子, k 表示邻近种群数, c_1 、 c_2 表示学习因子; 均方差和残差平方和用来判断模型的估计效果; 时间开销记录了参数估计所花费的时间; 最后一行系数表示式(4)的估计参数 $\lambda_i, i=1, 2, \dots, 4$, 其中 $\delta = [10^{-10}, 10^{-10}, 10^{10}, 10^{-10}]$.

从准确性上来说, 前 3 种方法计算结果的均方差、残差平方和基本相等, 得到的估计参数也相差不大, 而第 4 种方法计算结果的均方差和残差平方和则要比前 3 种方法的计算结果要大; 另一方面, 第 4 种方法的估计参数也与前 3 种方法的计算结果有一定的差异. 因此, 前 3 种方法的计算准确度要高于第 4 种方法. 根据提出的非线性模型参数估计方法的 4 模冗余系统, 可知前 3 种方法的估计参数被认为是可以接受的. 以准确性为前提, 先验知识及收敛速度等作为辅选条件, 对前 3 种算法的复杂性由低到高进行了排序, 结果为: 麦夸特算法、差分进化算法、遗传算法. 表 1 同时也显示差分进化算法的时间开销是最大的, 并且通过差分进化算法计算所得的刚玉的系数与通过另外 2 个算法获得的系数不同, 根据少数服从多数的原则, 判断差分进化算法的计算结

果误差更大. 此外, 遗传算法在计算过程中要加入遗传算子、交叉因子及变异因子等, 而麦夸特算法不需要任何先验知识. 显然, 基于麦夸特算法的参数估计模型要比另外两种方法有更小的计算复杂性, 不需要任何先验知识且有较小的时间开销等优势, 故其被选作该文的物相定量计算方法. 利用基于麦夸特算法的参数估计模型计算了 19 个样品中各物相的含量, 计算结果与配比值的绝对误差如图 4 所示.

在上述 4 种矿物的计算结果中, 绝对误差的最大值为 6.89%, 最小值为 0; 计算结果的绝对误差小于 5% 的占总数的 82.9%, 大于 5% 的占总数的 17.1%. 除钠长石外, 其他矿物含量的计算结果的绝对误差相对较小. 其中刚玉含量计算值的绝对误差的最大值为 2.70%, 最小值为 0, 平均绝对误差为 1.08%; 石英含量的计算值的绝对误差的平均值为 2.91%, 最大值为 5.7456%, 最小值为 0.0347%; 方解石含量计算值的绝对误差的平均值为 3.50%, 最大值为 5.88%, 最小值为 0.59%; 钠长石含量的绝对误差平均值为 4.07%, 最大值为 6.89%, 最小值为 0.53%.

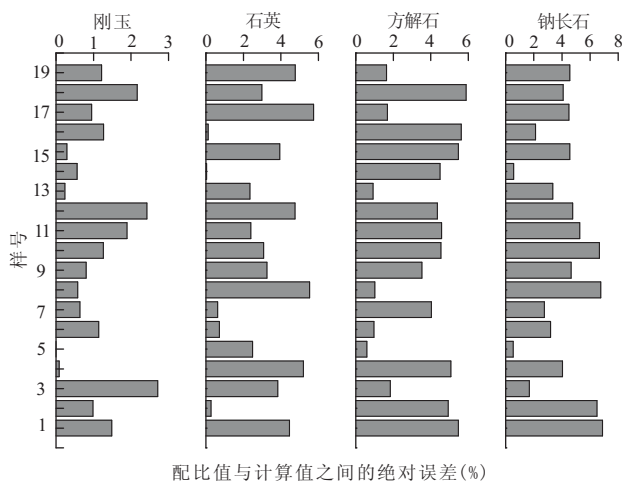
为了进一步验证该文方法的有效性与合理性, 还比较了样品配比的总质量与计算的总质量, 结果如图 5 所示.

在 19 个混合样品中, 绝大部分的样品配比质量在 240 mg 以下, 超过 300 mg 的样品只有 2 个. 由于样品的配比质量整体上较小, 因此, 外部引入的微小误差都可能会导致配比值误差的成倍放大, 从而造成配比的总质量与计算的总质量的绝对误差也相对较大, 介于 0.3%~15.3% 之间. 从图 5 可知, 除 7 个样品外大多数样品的配比的总质量与计算的总质

表 1 4 模冗余系统的计算结果

Table 1 The computed results of the 4 modular redundant system

项目	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
收敛指标	1E-10	1E-10	1E-10	1E-10
参数设置	—	$\alpha=0.7$ $\beta=0.85$	$\alpha=0.7$ $\beta=0.85$	轮盘选择法 $k=2$ $C_1=2.05$ $C_2=2.05$
均方差	1.521E-02	1.521E-02	1.521E-02	2.658E-02
残差平方和	2.775E-03	2.775E-03	2.775E-03	8.479E-03
时间开销(s)	0.47	0.78	0.219	0.188
	3.693E-04	6.931E-04	3.693E-04	4.996E-04
系数($\hat{\theta}$)	4.7719E-05	4.7720E-05	4.7719E-05	4.2264E-05
	3.9780E-05	3.97789E-05	3.9780E-05	5.2621E-05
	5.2082E-05	5.2077E-05	5.2082E-05	2.8438E-07



配比值与计算值之间的绝对误差(%)

图 4 各物相含量的计算值与配比值之间的绝对误差

Fig. 4 The absolute error between matched value and computed results of 4 kinds minerals in 19 samples

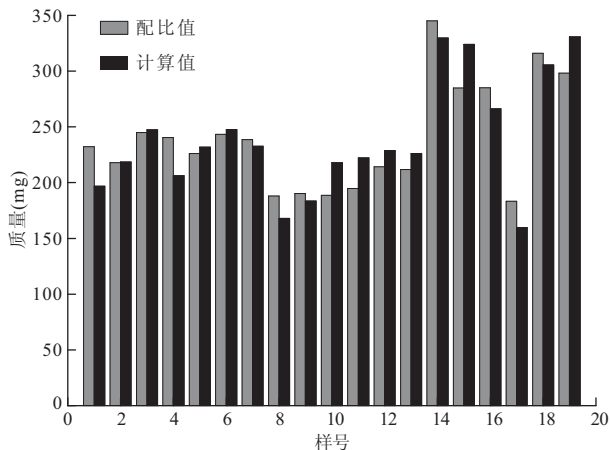


图 5 各样品总质量的配比值与计算值的对比

Fig. 5 Comparison between the matched value and the calculated value of 19 samples' total mass

量之间的绝对误差不超过 10%。各物相含量及样品总质量的计算结果及其误差分析表明该文所提方法的准确性能满足定量要求。

综上所述,基于麦夸特方法的参数估计优化模型的矿物含量计算方法有较高的计算精度,同时也说明利用该方法来估计样品中各物相的质量分数与其“前三强线”的积分强度之和的比例系数,进而用于计算各物相的含量是合理可行的。该系数,一方面包括了样品中物相吸收、消光效应等损失的那部分 X 射线,它具体反映到式(2)中的因子 $C_i \mu_i$ 及 τ_i ;另一方面,它还囊括了捕捉到的各物相释放的那部分能量(即峰强),具体反映到式(2)中代表与各物相结构和性质相关的因子 K_i 。

4 应用实例

基于该文所提的方法,计算了新疆伊犁盆地昭苏黄土—古土壤剖面(ZSP)(Song *et al.*, 2010)上部 4 m 82 个黄土样品中 9 种矿物的含量和青海湖二郎剑钻孔(ELJ)(An *et al.*, 2006)736 m 主孔的 359 个湖相沉积物样品中 14 种矿物的含量,每个样品中都配入了已知重量的刚玉粉。在两组样品中,刚玉含量的计算值与配比值皆呈良好的正相关关系,如图 6 所示。

在昭苏剖面 82 个全岩样品中(图 6a),计算所得的刚玉质量分数与配比的质量分数呈显著的正相关,相关系数为 0.826 5;刚玉计算值的绝对误差最大为 6.34%,最小为 0.008%,平均为 1.85%;误差超过 5%的只有 4 个,约占样品总数的 4.87%;刚玉质量分数最大配比值的计算值的绝对误差为 4.89%,最小配比值的为 4.00%。在二郎剑钻孔 359 个全岩样品中(图 6b),刚玉的计算值与配比值的相关性较强,相关系数为 0.627 5;刚玉计算值的绝对误差最大为 7.08%,最小为 0.002%,平均为 2.40%;误差超过 5%的只有 35 个,约占样品数的 9.75%;刚玉质量分数最大配比值的计算值的绝对误差为 0.22%,最小配比值的为 1.40%。这说明在实际应用中,利用基于麦夸特算法的参数估计模型来计算矿物的含量有较好的可重现性,计算结果的可信度较高。

该文所提的方法属于无标样定量分析方法,通过刚玉含量的配比值与计算值的误差比较分析验证了该定量分析方法的稳定性、合理性及计算结果的

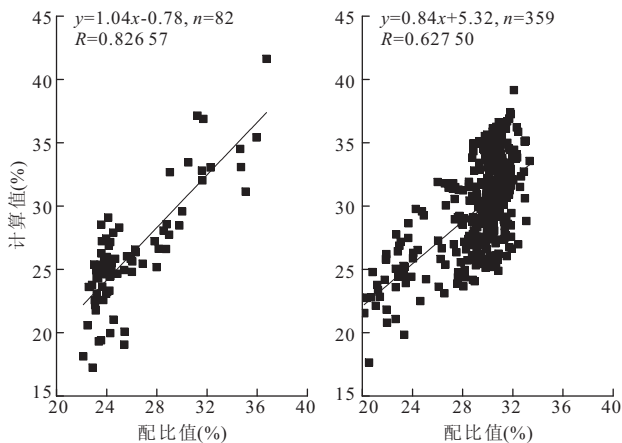


图 6 刚玉的计算值与配比值的相关分析

Fig. 6 Relationship of calculated value and matched value of Corundum in ZSP section and Erlangian drilling

可靠性,它还可用于评价所计算出来的矿物含量的准确性.

5 讨论

5.1 影响定量分析精度的因素及改进方法

衍射峰强度作为计算的原始数据,其准确性直接影响到定量结果的精度.而衍射峰强度的误差主要产生于样品、制样、测试及数据处理过程中,因此衍射峰强度有较复杂的影响因子且不可能全部都准确获得,从而影响定量结果的准确性.为了降低强度对定量结果的影响,该文通过各物相的“前三强线”积分强度之和来计算物相含量.“前三强线”积分强度之和能较真实地反映物相衍射峰强度,该值反映了各影响因子对强度的影响,同时还反映了各物相固有的性质,因此有助于提高定量结果的准确性.而不同物相的“前三强线”有可能重叠,重叠峰的存在将导致物相的强度失真,从而影响计算结果的精度.另外,人工配制的混合样品中各物相的含量可能与其配比值存在差异.还有一些其他不可避免或不可控制的误差的存在,如物相的晶体结构对各物相“前三强线”的影响、压片法制样不能完全消除择优取向问题等,也使得衍射峰强度数据难以保证能达到要求的精度,这可能也是影响该文方法定量结果准确性的重要原因.虽然麦夸特算法可不依赖于初始值,但合适的样品数有助于提高定量结果的准确性.样品数越大,麦夸特算法的自学习能力就越强,提取到的信息就越能全面反映数据间的内在关联性,使计算结果的精度得到进一步的提高.

理论上来说,大部分的迭代搜索算法不可避免地存在早熟现象,使获得的解析值通常并非最优,因此需要进一步改善算法以获得准确度更高的估计值.具体措施有:在参数的选择上增加收敛因子,在满足收敛条件的前提下尽量增加迭代次数,在实际应用过程中加入样品来源地区的地质背景等先验知识作为限定条件等.从操作过程和操作结果来看,精确的实验和数据处理过程是获得准确的计算结果的关键,从测试中提高扫描精度、改进制样方法、通过拟合分峰及对衍射峰积分面积重新积分等方法将重叠峰分离开来等方面改进.该文没有过多考虑不同物相存在重叠峰及晶体结构对各物相“前三强线”的影响,这是作者下一步将要研究的重点.此外,由于该文建立的是多矿物质量分数的单目标计算,而多矿物含量的多目标分析能减少部分计算值的精度损

失,因此,多目标规划也将在下一步研究中完成.

5.2 麦夸特算法定量分析的优势

(1)克服了某些常规的物相定量分析方法对相关条件的过度依赖等方面的不足.如,大多常规的 XRD 物相定量方法对标准物质、工作曲线或 K 值有较强的依赖性.事实上,有些物质难以找到标准物质,这导致了它们的应用范围受限.而基于麦夸特算法的物相定量方法在实验中不必绘制标准曲线、不需查找或计算 K 值,一次连续扫描即可得到计算所需的所有物相的衍射峰强度数据,使工作量大为减少;同时麦夸特算法还减少了因配制试样、测量条件变化等不可避免引入的外部误差;麦夸特算法还避免了全谱拟合方法中只有获得了每种物相的晶体结构参数与非结构参数后才能计算出物相含量的困境.(2)计算过程简单.该文方法在计算过程中只需把所有可能的影响因子量化为一个解析值即可,可在计算过程中通过对测量数据进行拟合的方法获得,这大大简化了计算的过程.(3)在消除实验误差等方面效果比较好.通过“前三强线”的积分强度之和,使隐含在强度数据中的绝大部分有用信息得到利用,且能有效避免由采用强度比或特定单一谱线强度而携带的实际测量中各种因素所产生的随机误差.如避免了由于择优取向、消光效应给最强峰或次强峰带来的误差.系统误差通常可借助数理分析进行估计及消除,在运用麦夸特算法进行计算时,通过搜索迭代算法在实数域内找到了一组系数使得残差最小,使尽可能降低仪器性能与环境等因素对衍射峰强度造成的影响,从而使在计算中引入的误差较小且具有一致性.此外,常数 $\hat{\lambda}_i$ 的引入还可以减少各衍射强度的误差传递,从而得到较准确的结果.所分析的 19 个混合样品中的 4 种物相和 ZSP 的 82 个样品及 ELJ 的 359 个样品中刚玉含量的计算值与配比值具有较好的一致性也说明了这一点.(4)批处理能力.从操作效率上来说,运用该文方法,能够在较短的时间内完成成批的样品中多物相定量,从而满足了批量化处理样品、多物相定量的需求.

6 结语

该文详细阐述了非线性模型参数估计方法的 4 模块冗余系统在 XRD 物相定量分析中的原理与应用,验证了在 XRD 物相定量分析中麦夸特算法是这 4 种算法中的最佳算法,同时也指出采用该方法进行物相定量分析的优势、误差产生的原因,并给出

了一些具体的改进措施. 麦夸特算法应用于XRD物相定量时无需标样, 数学模型及要求的数据结构简单, 计算机批量处理数据的效率高; 试样制作简单, 易于控制, 测试、数据输出、计算机处理等所有流程所需时间开销较小, 且有较小的误差; 只作一次扫描即可得到所有强度数据, 用一个试样即可进行多物相的分析. 针对大批量数据, 麦夸特算法是计算物相含量的有效工具. 需要注意的是, 该方法也具有一定的局限性, 它没能充分考虑“前三强线”中若有重叠峰和晶体取向对定量分析的影响, 这是今后定量分析研究需要重视的方面, 而多矿物含量的多目标分析也将在下一步的工作中展开.

References

- Alexander, L. , Klug, H. P. , 1948. Basic Aspects of X-Ray Absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures. *Analyses Chemical* , 20(10): 886—894. doi:10.1021/ac60022a002
- Al-Jaroudi, S. S. , Ul-Hamid, A. , Mohammed, A. R. I. , et al. , 2007. Use of X-Ray Powder Diffraction for Quantitative Analysis of Carbonate Rock Reservoir Samples. *Powder Technology* , 175(3): 115—121. doi:10.1016/j.powtec.2007.01.013
- An, Z. S. , Ai, L. , Song, Y. G. , et al. , 2006. Lake Qinghai Scientific Drilling Project. *Scientific Drilling* , 2: 20—22. doi:10.2204/iodp.sd.1.05.2006
- Chu, G. , Zhai, X. J. , Fu, Y. , et al. , 2004. The Multi-Peak Match Intensity Ratio Method for X-Ray Diffraction Quantitative Phase Analysis. *Journal of Instrumental Analysis* , 23(1): 48—51 (in Chinese with English abstract).
- Fan, J. Y. , 2005. A Modified Levenberg-Marquardt Algorithm for Singular System of Nonlinear Equations. *Journal of Computational Mathematics* , 21(5): 625—636. doi:cnki:ISSN:0254-9409.0.2003-05-007
- Fang, Q. , Chen, D. Z. , Yu, H. J. , et al. , 2004. The Application of Differential Evolution Algorithm Based on Dugenic Strategy and ITS in Chemical Engineering. *Journal of Chemical Industry and Engineering* , 55(4): 598—602 (in Chinese with English abstract).
- Ge, J. K. , Qiu, Y. H. , Wu, C. M. , et al. , 2008. A Research Review on Genetic Algorithms. *Application Research of Computers* , 25(10): 2911—2916 (in Chinese with English abstract).
- Hill, R. J. , Howard, C. J. , 1987. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. *Journal of Application Crystal* , 20: 467—474. doi:10.1107/S0021889887086199
- Jin, Y. , Sun, X. S. , Xue, Q. , 2008. X-Ray Diffraction Analysis Technology. National University of Defence Technology Press, Beijing, 193—203 (in Chinese).
- Kennedy, J. , Eberhart, R. , 1995. Particle Swarm Optimization. *IEEE International Conference on Neural Networks*. IEEE Service Center, Piscataway, 4: 1942—1948. doi:10.1109/ICNN.1995.488968
- Li, G. , Ma, H. W. , Wang, H. L. , et al. , 2011. Modal Analysis of Montmorillonite in Bentonites Using Phase Mixing Equation; A Comparative Study. *Earth Science Frontiers* , 18(1): 216—221 (in Chinese with English abstract).
- Liu, S. Z. , 2001. The Tactics Construction of Quantitative Phase Analysis by X-Ray Diffraction. *Rock and Mineral Analysis* , 20(2): 81—87 (in Chinese with English abstract).
- Ma, L. D. , 1996. A New Method of X-Ray Powder Diffraction-Rietveld Whole Pattern Fitting. *Progress in Physics* , 16(2): 251—265 (in Chinese with English abstract).
- Song, Y. G. , Shi, Z. T. , Fang, X. M. , et al. , 2010. Loess Magnetic Properties in the Ili Basin and Their Correlation with the Chinese Loess Plateau. *Science China Earth Sciences* , 53(3): 419—431. doi:10.1007/s11430-010-0011-5
- Storn, R. , Price, K. , 1997. Differential Evolution—A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. *Journal of Global Optimization* , 11(4): 341—359. doi:10.1023/A:1008202821328
- Tongji University Computing Mathematics Staff Room, 2004. *Modern Numerical Mathematics and Computation*. Tongji University Press, Shanghai, 78—89 (in Chinese).
- Wan, H. B. , Liao, L. B. , 2009. Quantitative Phase Analysis of Montmorillonite in Bentonite. *Journal of the Chinese Ceramic Society* , 37(12): 2055—2060 (in Chinese with English abstract).
- Wiles, D. B. , Young, R. A. , 1981. A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Patterns. *Journal of Applied Crystallography* , 14: 149—151. doi:10.1107/S0021889881008996
- Xie, X. F. , Zhang, W. J. , Yang, Z. L. , 2003. Overview of Particle Swam Optimization. *Control and Decision* , 18(2): 129—134 (in Chinese with English abstract).
- Xu, J. L. , Li, Y. W. , Chen, T. S. , 2009. Rietveld Method Used in Quantify the Content of Solid Solution in Mullite. *Refractories* , 43(4): 303—305 (in Chinese with

English abstract).

Zou, L. C., Wang, S. M., 2011. Empirical Creep Model Used in Slipped Zone Soil of Gushubao Landslide. *Journal of Engineering Geology*, 19(1): 59–64 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 储刚, 翟秀静, 符岩, 等, 2004. X 射线衍射多谱峰匹配强度比定量相分析方法. *分析测试学报*, 23(1): 48–51.
- 方强, 陈德钊, 俞欢军, 等, 2004. 基于优选策略的差分进化算法及其化工应用. *化工学报*, 55(4): 598–602.
- 葛继科, 邱玉辉, 吴春明, 等, 2008. 遗传算法研究综述. *计算机应用研究*, 25(10): 2911–2916.
- 晋勇, 孙小松, 薛配, 2008. X 射线衍射分析技术. 北京: 国防科技大学出版社, 193–203.
- 李歌, 马鸿文, 王红丽, 等, 2011. 相混合计算法确定蒙脱石含量的对比研究. *地学前缘*, 18(1): 216–221.
- 刘仕子, 2001. X 射线衍射定量相分析的策略架构. *岩矿测试*, 20(2): 81–87.
- 马礼敦, 1996. X 射线粉末衍射的新起点——Rietveld 全谱拟合. *物理学进展*, 16(2): 251–265.
- 同济大学计算数学教研室, 2004. 现代数值数学和计算. 上海: 同济大学出版社, 78–89.
- 万红波, 廖立兵, 2009. 膨润土中蒙脱石物相的定量分析. *硅酸盐学报*, 37(12): 2055–2060.
- 谢晓峰, 张文俊, 杨之廉, 2003. 微粒群算法综述. *控制与决策*, 18(2): 129–134.
- 许聚良, 李亚伟, 陈汀水, 2009. Rietveld 全谱拟合法测定莫来石固溶体含量. *耐火材料*, 43(4): 303–305.
- 邹良超, 王世梅, 2011. 古树包滑坡滑带土蠕变经验模型. *工程地质学报*, 19(1): 59–64.