



主元分析和分峰拟合 PCA & PeakFit

徐伟

北京同步辐射装置
中国科学院高能物理研究所



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

内容提要



- ⊕ PCA简介
- ⊕ PCA分析原理
- ⊕ 应用举例
- ⊕ PeakFit简介
- ⊕ PeakFit分析原理
- ⊕ 应用举例



内容提要



- ⊕ PCA简介
- ⊕ PCA分析原理
- ⊕ 应用举例
- ⊕ PeakFit简介
- ⊕ PeakFit分析原理
- ⊕ 应用举例



主元分析(Principal Component Analysis)



- ✦ 一种数学统计分析方法

Malinowski, E. R. & Howery, D. G. (1980). *Factor Analysis in Chemistry*, New York, John Wiley and Sons.

- ✦ 广泛应用于图像处理

- ✦ PCA在吸收谱中的应用起始于1992年

- ✦ 近年来，环境、矿物等领域科学家对吸收谱兴趣浓厚

- ✦ 由于体系的复杂性，吸收谱的解释成为挑战性的难题

- ✦ 分析复杂体系中的吸收谱，也成为吸收谱分析的一个重要问题



主元分析(Principal Component Analysis)



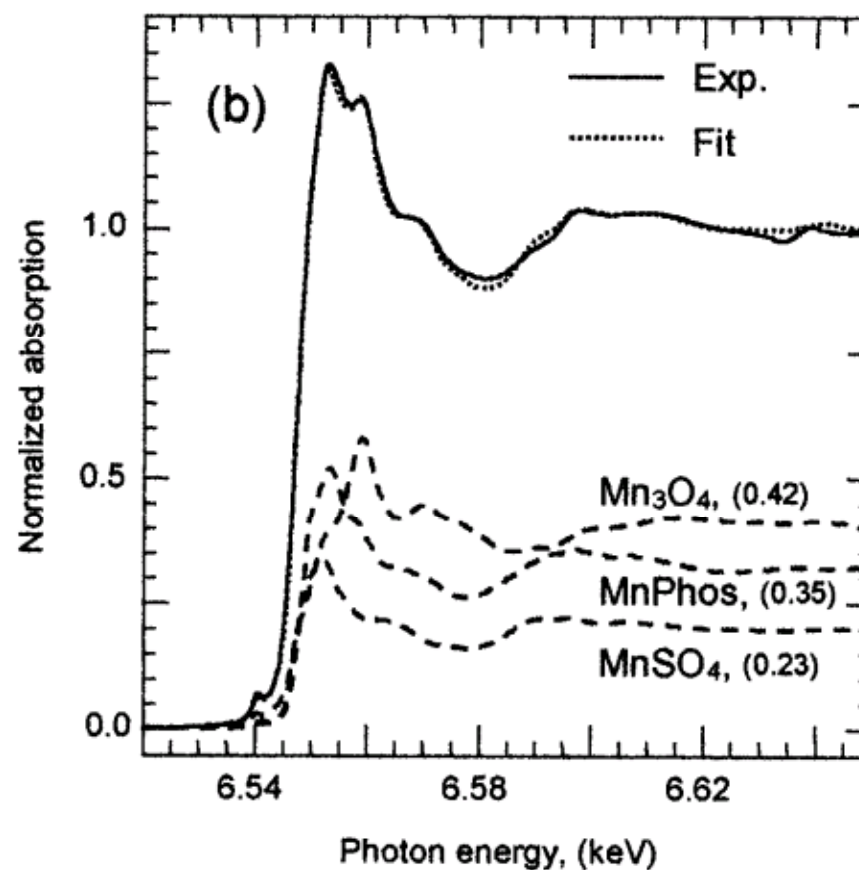
Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 950–958

Quantitative Speciation of Mn-Bearing Particulates Emitted from Autos Burning (Methylcyclopentadienyl)manganese Tricarbonyl-Added Gasolines Using XANES Spectroscopy

THORSTEN RESSLER,^{†,‡} JOE WONG,^{*,†}
JOSEPH ROOS,[§] AND ISSAC L. SMITH[§]

Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, P.O. Box 808, Livermore, California 94551, Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institute of the Max-Planck-Society, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany, and R&D Center, Ethyl Corporation, P.O. Box 2189, Richmond, Virginia 23217

XANES中的应用



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7–8日

主元分析(Principal Component Analysis)



J. Synchrotron Rad. (1999). 6, 284–286

EXAFS and principal component analysis: a new shell game

Stephen R. Wasserman,^{a*} Patrick G. Allen,^b David K. Shuh^c, Jerome J. Bucher^c, and Norman M. Edelstein^c

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 116, NUMBER 21

1 JUNE 2002

Phase speciation by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy

Anatoly I. Frenkel^{b)}

Department of Physics, Yeshiva University, New York, New York 10016

Oded Kleinfeld

Department of Structural Biology, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

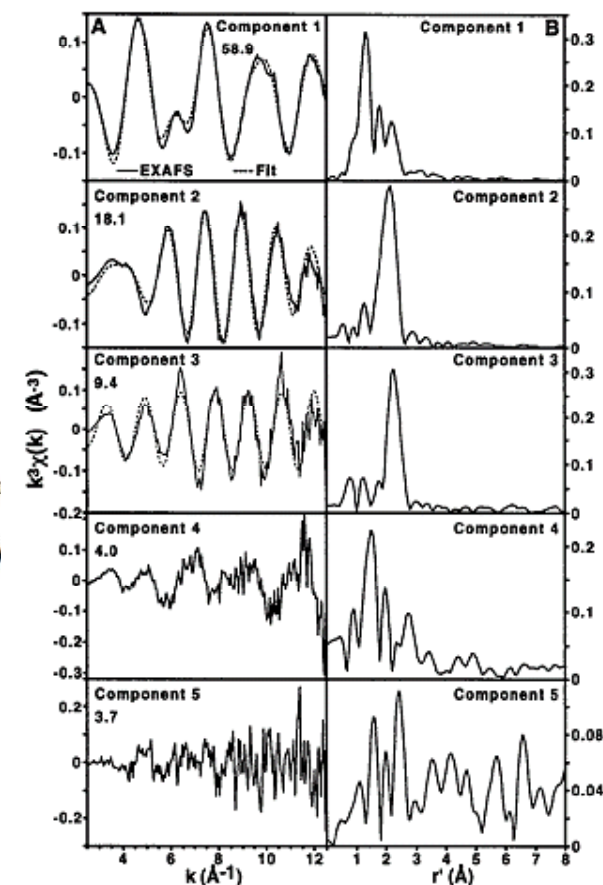
Stephen R. Wasserman

MediChem Life Sciences, Woodridge, Illinois 60517

Irit Sagi^{b)}

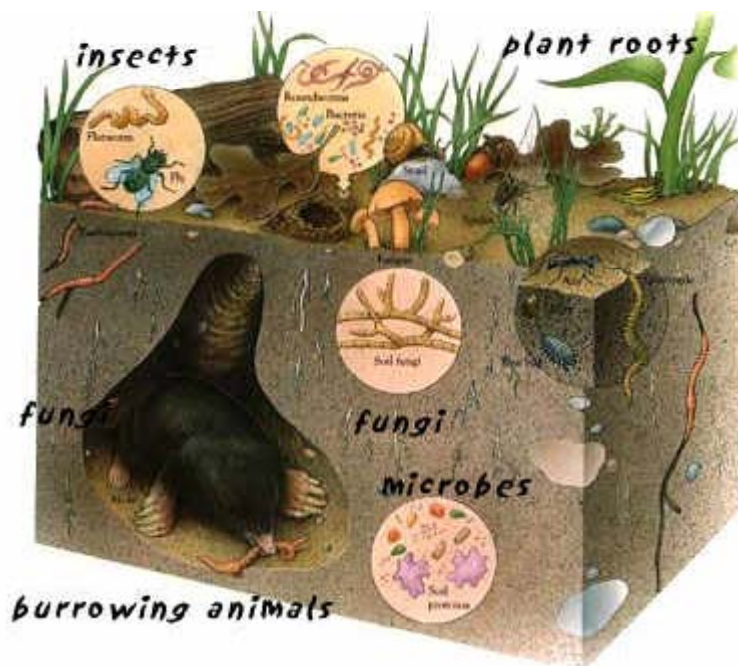
Department of Structural Biology, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

EXAFS中的应用



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7–8日

土壤地质样品-复杂混合体系



环境

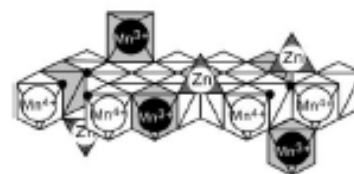
Hexagonal birnessite



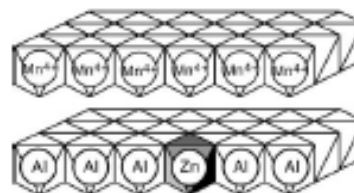
High-Zn birnessite



Low-Zn birnessite



Lithiophorite

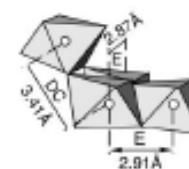


Zn

Pyrolusite (MnO_2)



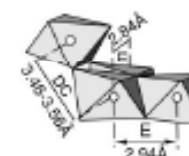
Ramsdellite (MnO_2)



Hollandite ($\sim\text{MnO}_2$)



Todorokite ($\sim\text{MnO}_2$)



Mn

地质



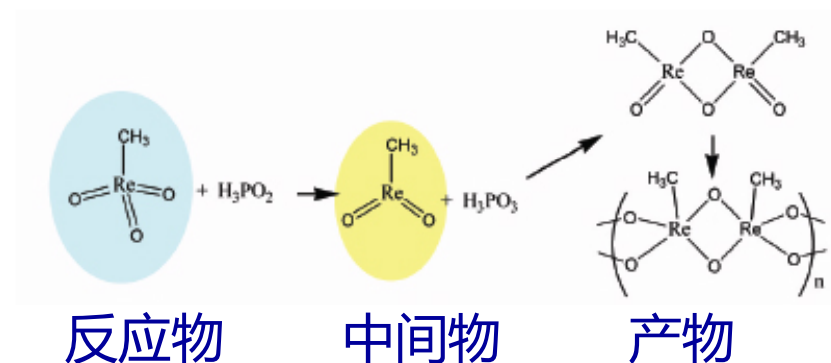
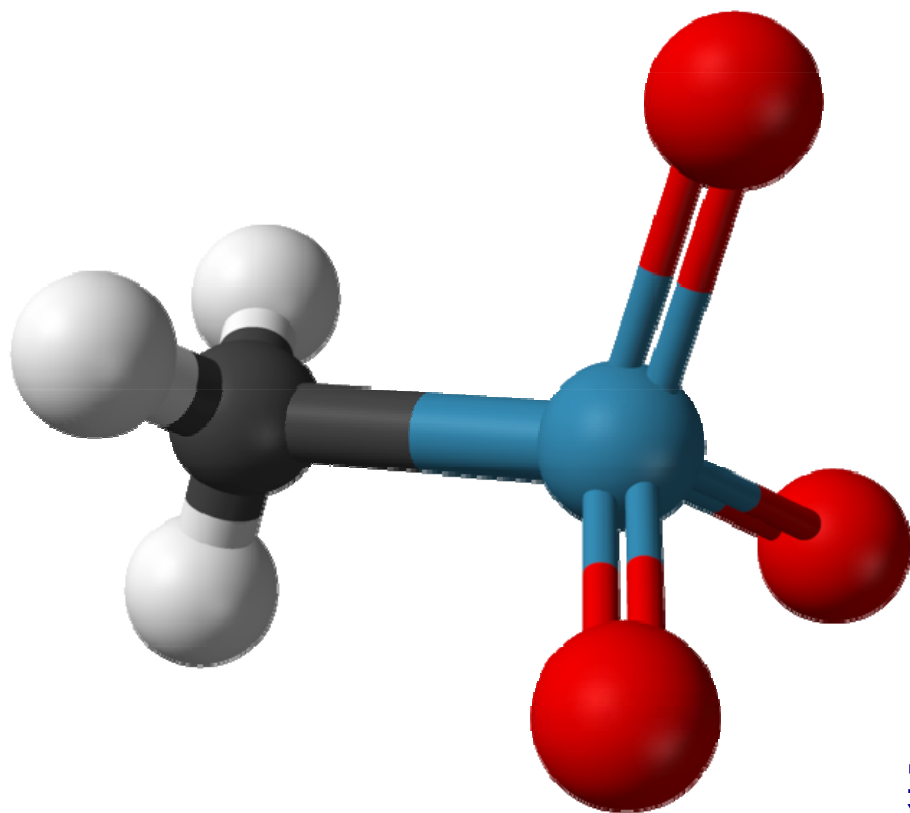
北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

化学反应过程-中间态



铼 CH_3ReO_3 (MTO)

溶液催化剂，
催化各类有机反应



实验中无法分离中间物，无法确定其结构

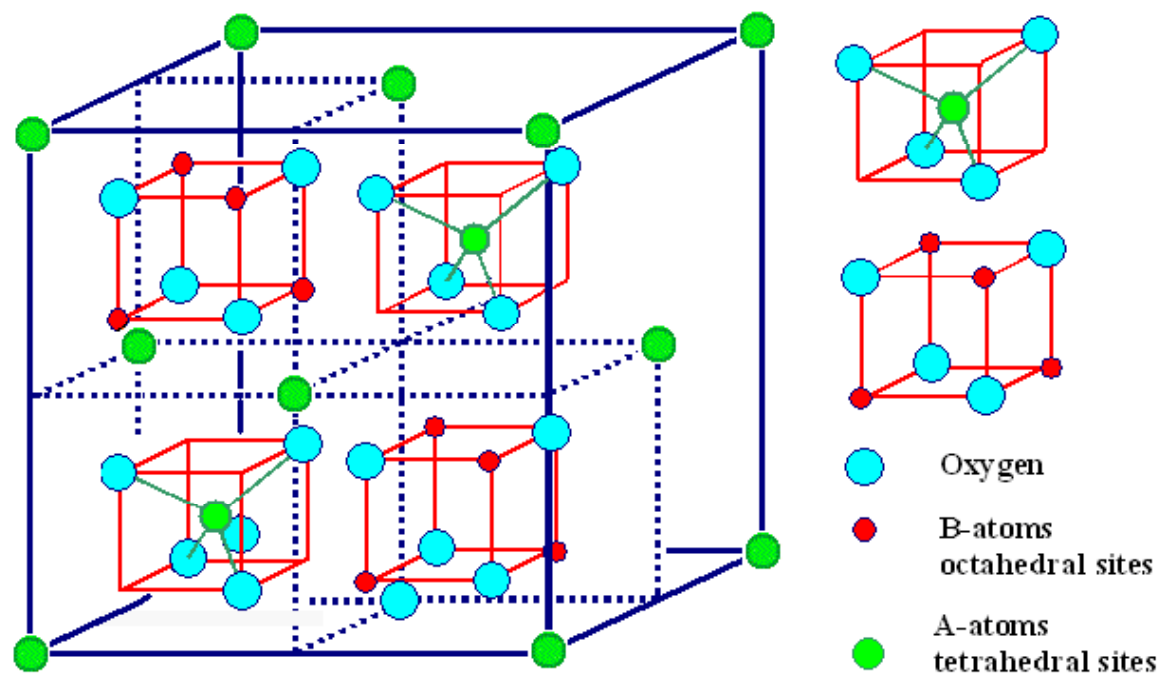
近边吸收谱是多种物质混合物



物理结构相变-中间态



尖晶石(Spinel)或者石榴石(garnet)



AB_2O_4 spinel The red cubes are also contained in the back half of the unit cell

纳米相 $ZnFe_2O_4$ 高温下
由无序-有序的转变

转变过程中的物质形态？



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

适合PCA分析的应用举例



已知成分(也可能出现中间未知物质)

催化过程中的催化剂

充放电过程的固体燃料电池

高压高温相变过程中的晶体

未知成分

锅炉燃烧出来的飞灰

环境污染后的土壤

考古样品

- ✓ 体系中含有哪些成分？如何确定？
- ✓ 已知成分间的比例？



内容提要



- ⊕ PCA简介
- ⊕ PCA分析原理
- ⊕ 应用举例
- ⊕ PeakFit简介
- ⊕ PeakFit分析原理
- ⊕ 应用举例



PCA原理-拆分主元



$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ n_{31} & n_{32} & \dots & n_{3n} \\ e_{41} & e_{42} & \dots & e_{4n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{m1} & s_{m2} & \dots & s_{mn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} & \dots & E_{1n} \\ i_{21} & i_{22} & \dots & i_{2n} \\ g_{31} & g_{32} & \dots & g_{3n} \\ c_{41} & c_{42} & \dots & c_{4n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ n_{m1} & n_{m2} & \dots & n_{mn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & v_{22} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & v_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{1n} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{n1} & w_{n2} & \dots & w_{nn} \end{bmatrix}$$

$$[A] = [E] \cdot [V] \cdot [w]^t$$

M*N

吸收谱数据组

M*N

组元数组

N*N

本征值

N*N

权重因子

(在整个数据组的权重) (单个谱的权重重要性)

Malinowski Edmund R (1977) Anal. Chem. 49, 606.

Malinowski, E. R. *Factor Analysis in Chemistry*, 2nd ed.; John Wiley: New York, 1991.

Wasserman S R (1997) J. Phys. IV France 7, C2-203.

Wasserman S R (1999) J. Synchrotron. Rad. 6, 284

Ressler *et al*, Environ.Sci.Technol. (2000),34,950-958

主元分析提取主要成分 (数学模型)



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

PCA原理-目标变换



$$\begin{pmatrix} T_1^* \\ e_1^* \\ s_1^* \\ t_1^* \\ \vdots \\ v_m^* \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} \\ i_{21} & i_{22} \\ g_{31} & g_{32} \\ e_{41} & e_{42} \\ \vdots & \vdots \\ n_{m1} & n_{m2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{11} & i_{21} & g_{31} & e_{41} & \dots & n_{m1} \\ E_{12} & i_{22} & g_{32} & e_{42} & \dots & n_{m2} \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T_1 \\ e_1 \\ s_1 \\ t_1 \\ \vdots \\ v_m \end{pmatrix}$$

$$(T^*) = [E] \cdot [E]^t \cdot (T)$$

变换谱

组元数组

组元数组的转置矩阵

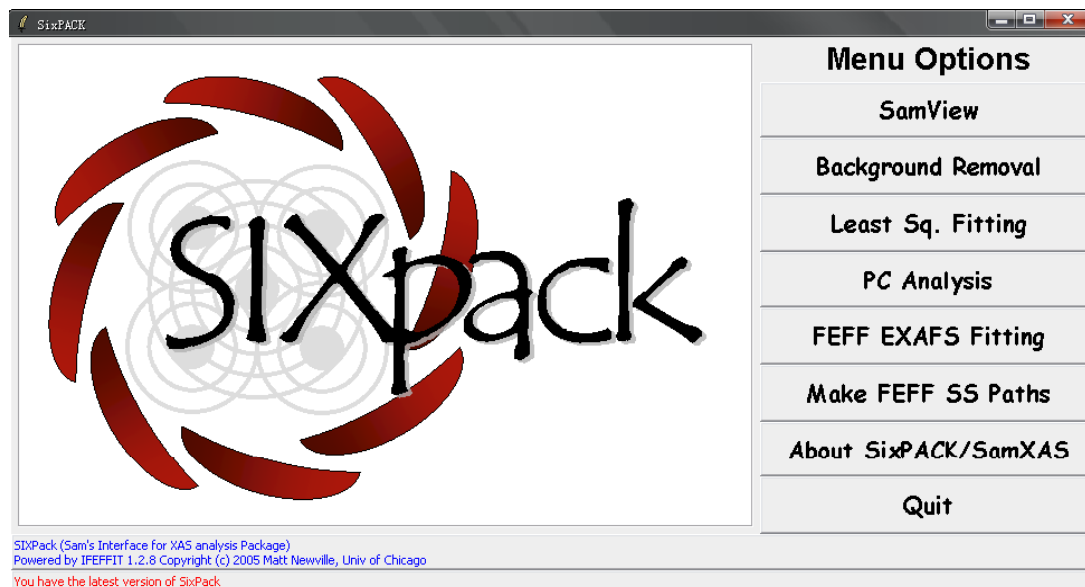
参考样品谱

目标变换寻找合适的参考样品



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

PCA分析与LCF软件



IFEFFIT

斯坦福光源SSRL, Sam Webb开发

美国华盛顿大学Matt Newville, Bruce Ravel, Shelly Kelly, J.J. Rehr等人开发

IFEFFIT: <http://cars9.uchicago.edu/~ifeffit/src/ifeffit-1.2.11.exe>

SixPACK: <http://www-srl.slac.stanford.edu/~swebb/sixpack.zip>



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

适用范围



- 未知成分的体系，当体系中存在多种化合物形态如：矿物、生物、环境、中间状态未知的材料
- 分析一系列变化(时间、温度、压强等依赖)的XANES谱中的主要组成部分



实验谱采集

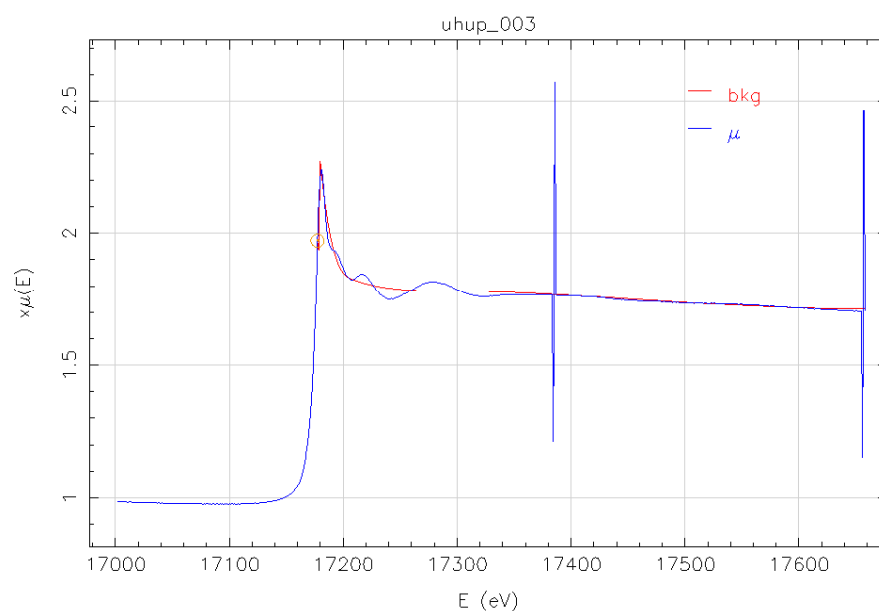


- 实验时，单色器在转动时由于机械原因导致能量发生位移，需先采用单质金属箔片（如测Fe K边选用Fe Foil）校准单色器能量
- 条件允许，同一样品谱多次采集后取平均
- 实验条件尽量保持一致，如果由于重新注光导致实验中断，注入后被中断实验谱重复测量一次

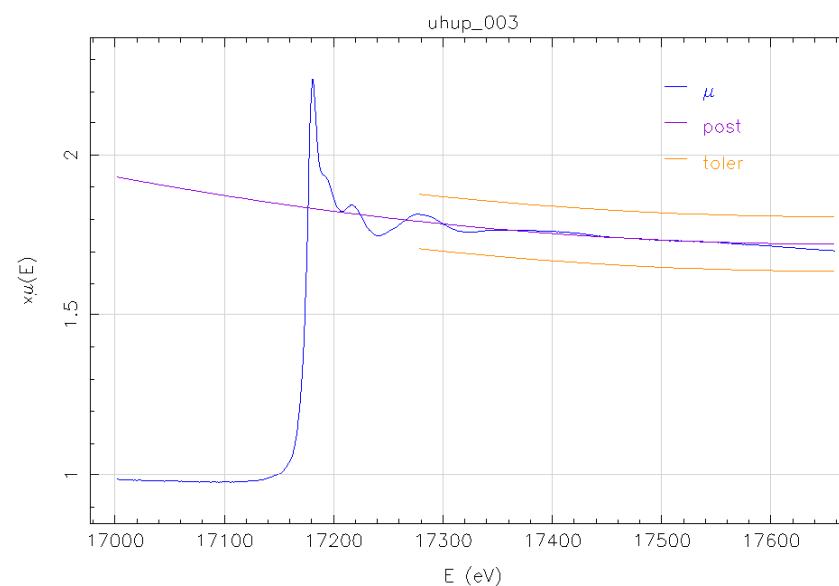


实验谱预处理

✓ Glitch修正



修正前



修正后

IFEFFIT/Athena/Data/Deglitch Data



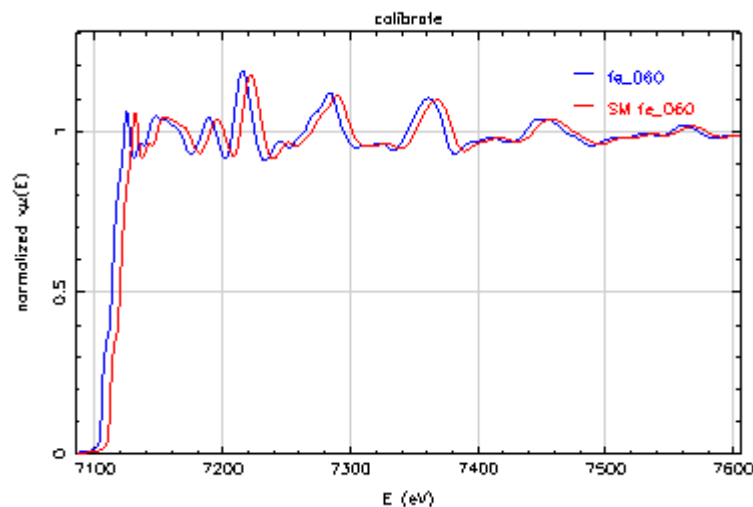
北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

实验谱预处理



✓ 能量校准(数据处理 E_0 位置)

- 利用Athena作归一化处理前，程序会自动选择一阶导数最大值作为 E_0
- 需要重新标定能量，使最大值能量正好与吸收边能量一致
- 可参照Athena自带例子Calibrate.prj



IFEFFIT/Athena/Data/Calibrate energies

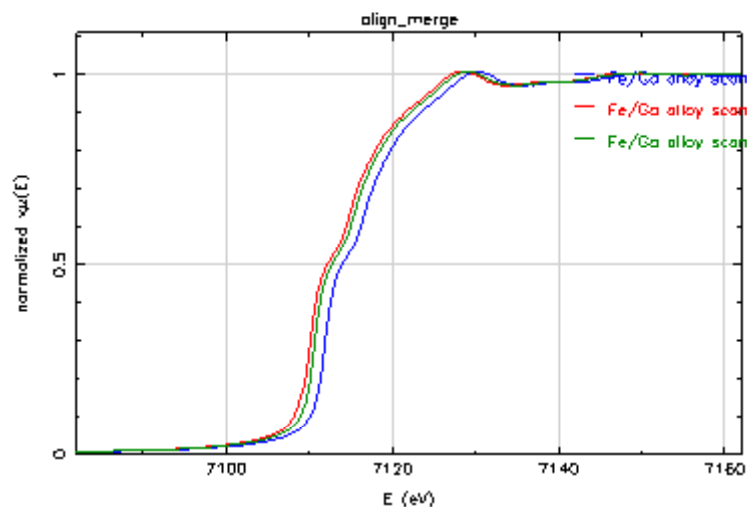


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

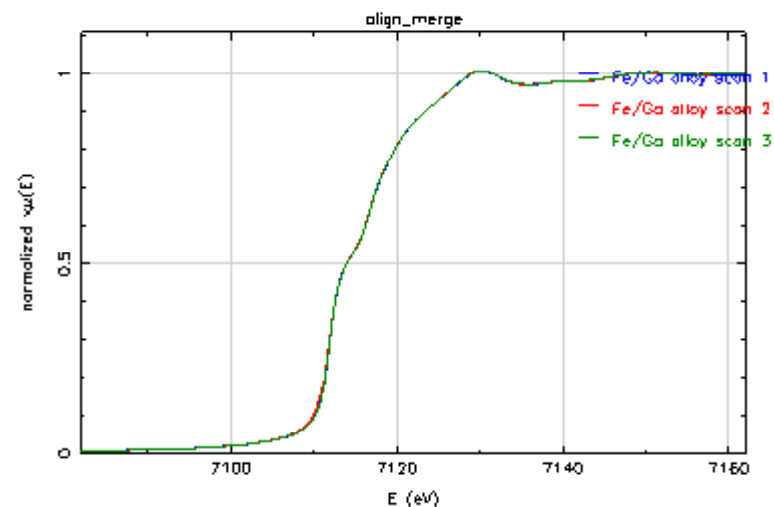
实验谱预处理



✓ 多个实验谱能量一致化(align)



Align前



Align后

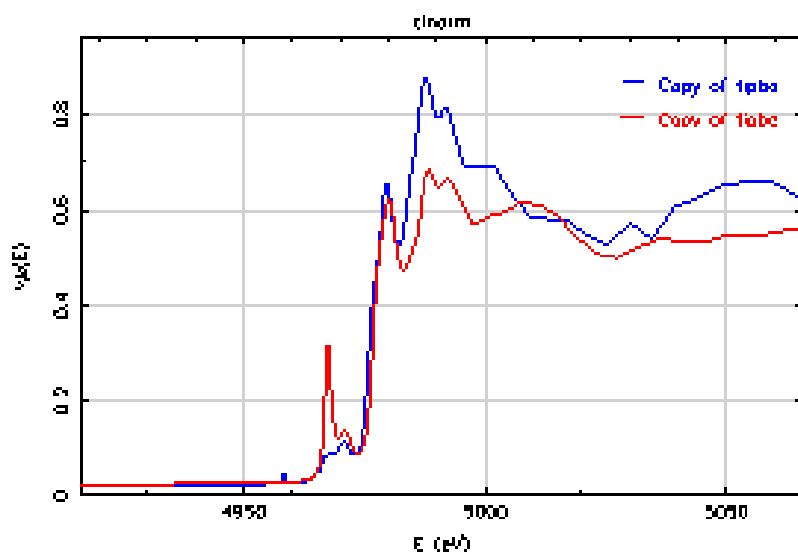


实验谱预处理

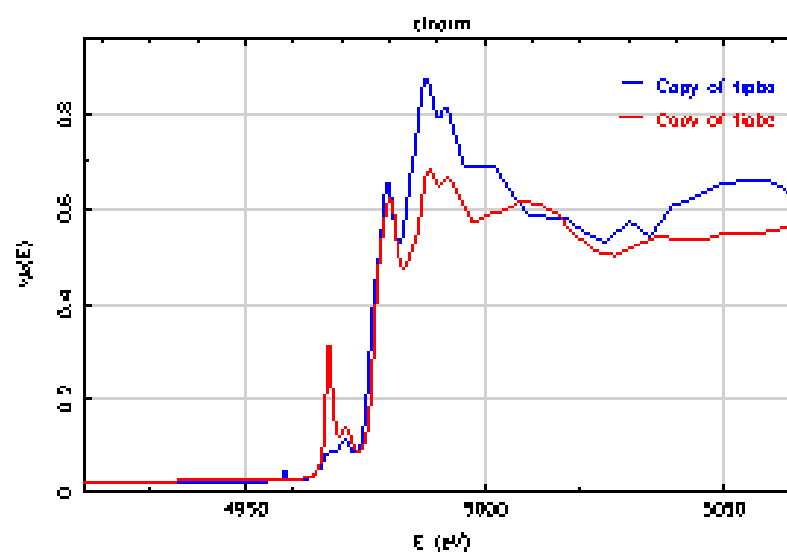


✓ 归一化 (Cromer-Liberman normalization)

XANES谱数据短，使用CL归一化；有时Autobk归一化也可尝试扣除边前峰后，一般需要选择边后300eV左右，进行归一化



CL



Autobk

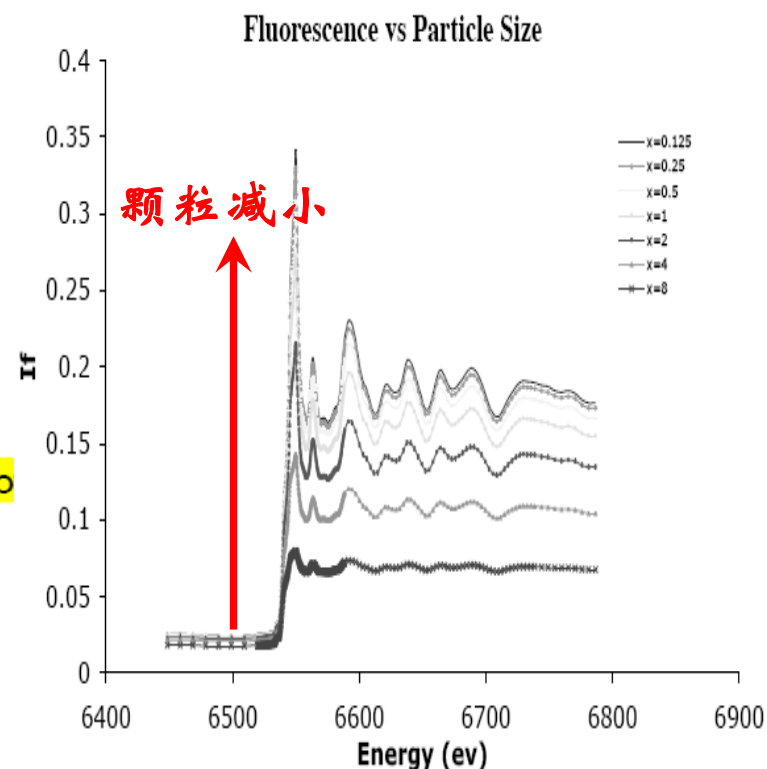


自吸收校正



Fluorescence samples

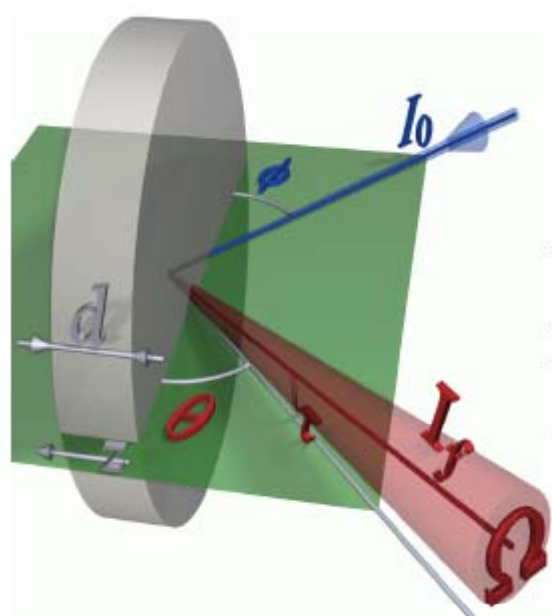
- Thin concentrated limit is simple
- Thick dilute limit is simple
- Thick concentrated requires numerical corrections (e.g. Booth and Bridges, Haskell's fluo). Thickness effects can be corrected also if necessary by regularization (Babanov et al).
- Sample Requirements
 - Particle size must be small compared to absorption lengths of particles (not just sample average)
 - Can be troublesome for in situ studies
 - Homogeneous distribution
 - Flat sample surface preferred



自吸收校正



$$I_f(E) = C \frac{\mu_X(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \frac{\sin \phi}{\sin \theta \cos \tau} \left(1 - e^{-\mu_T(E)d/\sin \phi} e^{-\mu_T(E_f)d/(\sin \theta \cos \tau)} \right)$$



- 自吸收效应发生在荧光探测模式下，当入射光进入样品，激发出二次荧光；
- 当二次荧光逃离出样品时，被吸收边能量低于二次荧光能量的元素所吸收。
- 吸收后剩余荧光光子逃离样品进入探测器

低能量其他元素原子吸收 出射到荧光探测器

$$dI_f(z, E) = \underbrace{I_0}_{\text{入射光}} \underbrace{e^{-\mu_T(E)z/\sin \phi}}_{\text{样品吸收入射光}} \mu_X(E) \frac{dz}{\sin \phi} \underbrace{\epsilon_f}_{\text{吸收原子的荧光产额}} \frac{\Omega}{4\pi} \underbrace{e^{-\mu_T(E_f)z/(\sin \theta \cos \tau)}}_{\text{出射到荧光探测器}}$$

入射光 样品吸收入射光

吸收原子的荧光产额



自吸收校正



- 1, 需要知道样品的成分及元素比例。
- 2, 成分相同, 较厚样品自吸收效应更严重
- 3, 成分相同, 浓度较高的样品自吸收效应更明显

四种校正方法

- 1, FLUO, 用于XANES谱的自吸收校正, 无限厚度
- 2, Booth, 用于EXAFS谱的自吸收校正, 有限厚度
- 3, Troger, 用于EXAFS谱的自吸收校正, 无限厚度
- 4, ATOMS, 用于EXAFS谱的自吸收校正, 无限厚度

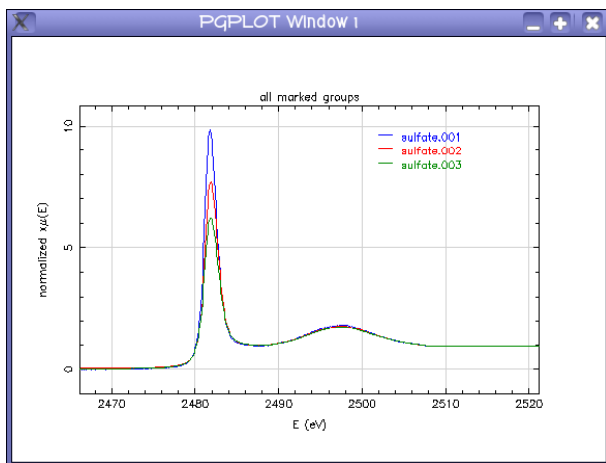
需要参数: 1, 化学式; 2, 入射、出射角度; 3, 样品厚度

软件: IFEFFIT/Athena/Data/Self-Absorption

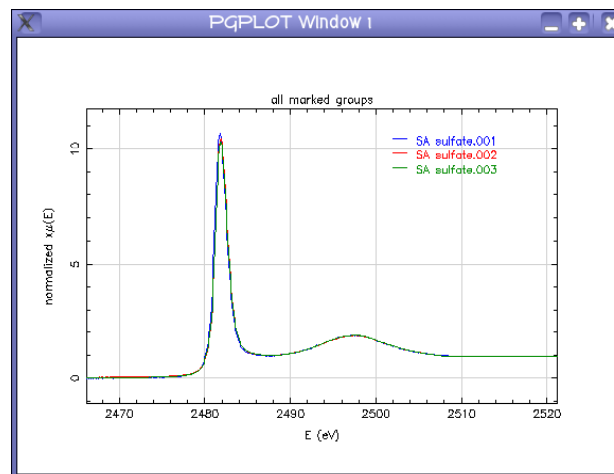


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

自吸收校正

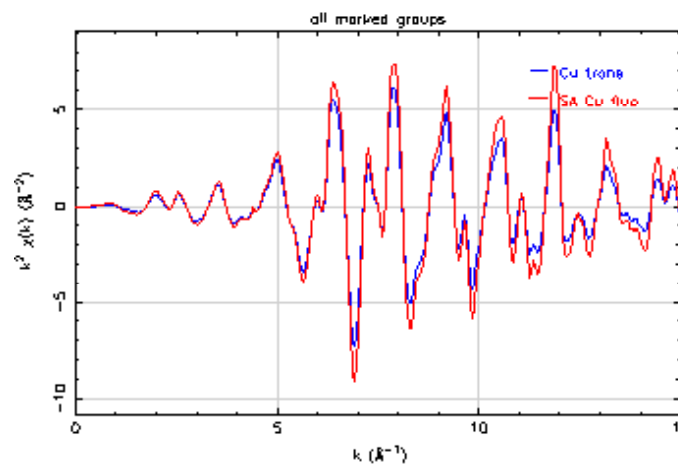
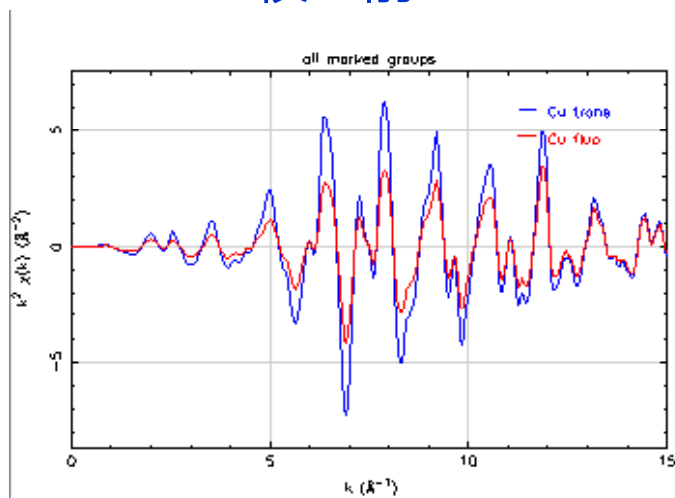


校正前



校正后

S K-edge

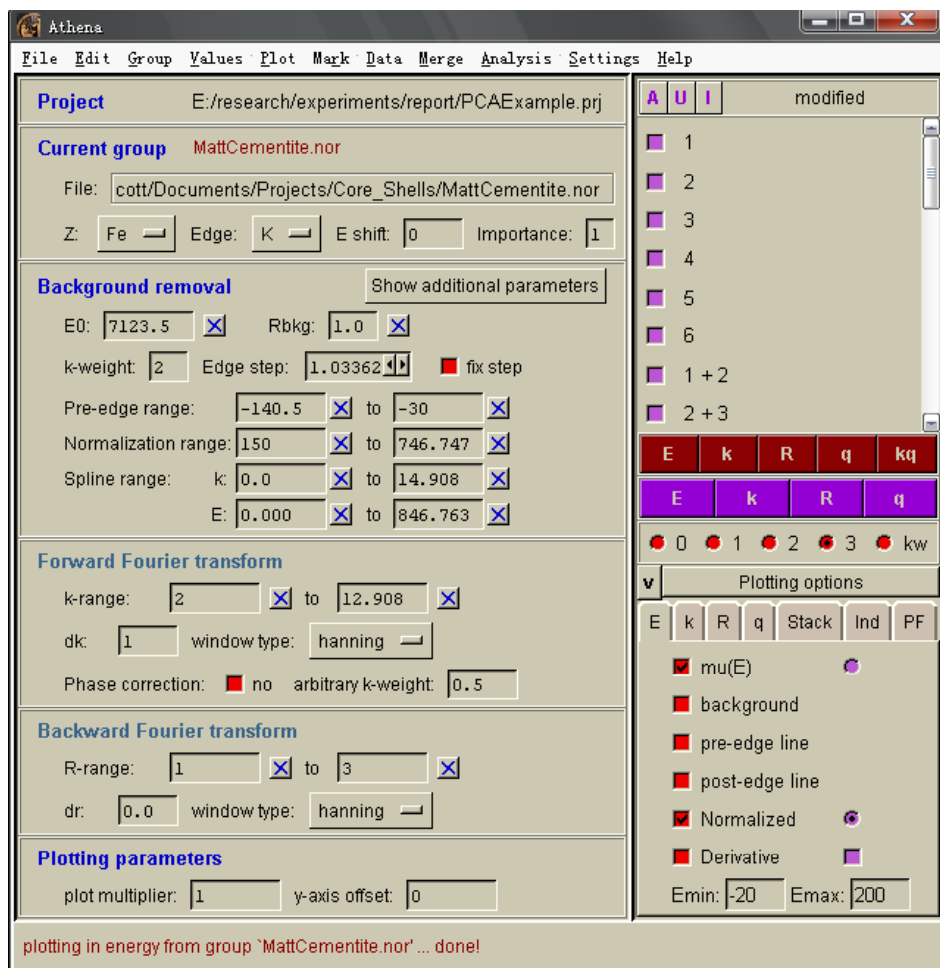


Cu K-edge



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

软件及使用方法



采用Athena归一化 保存归一化后的数据

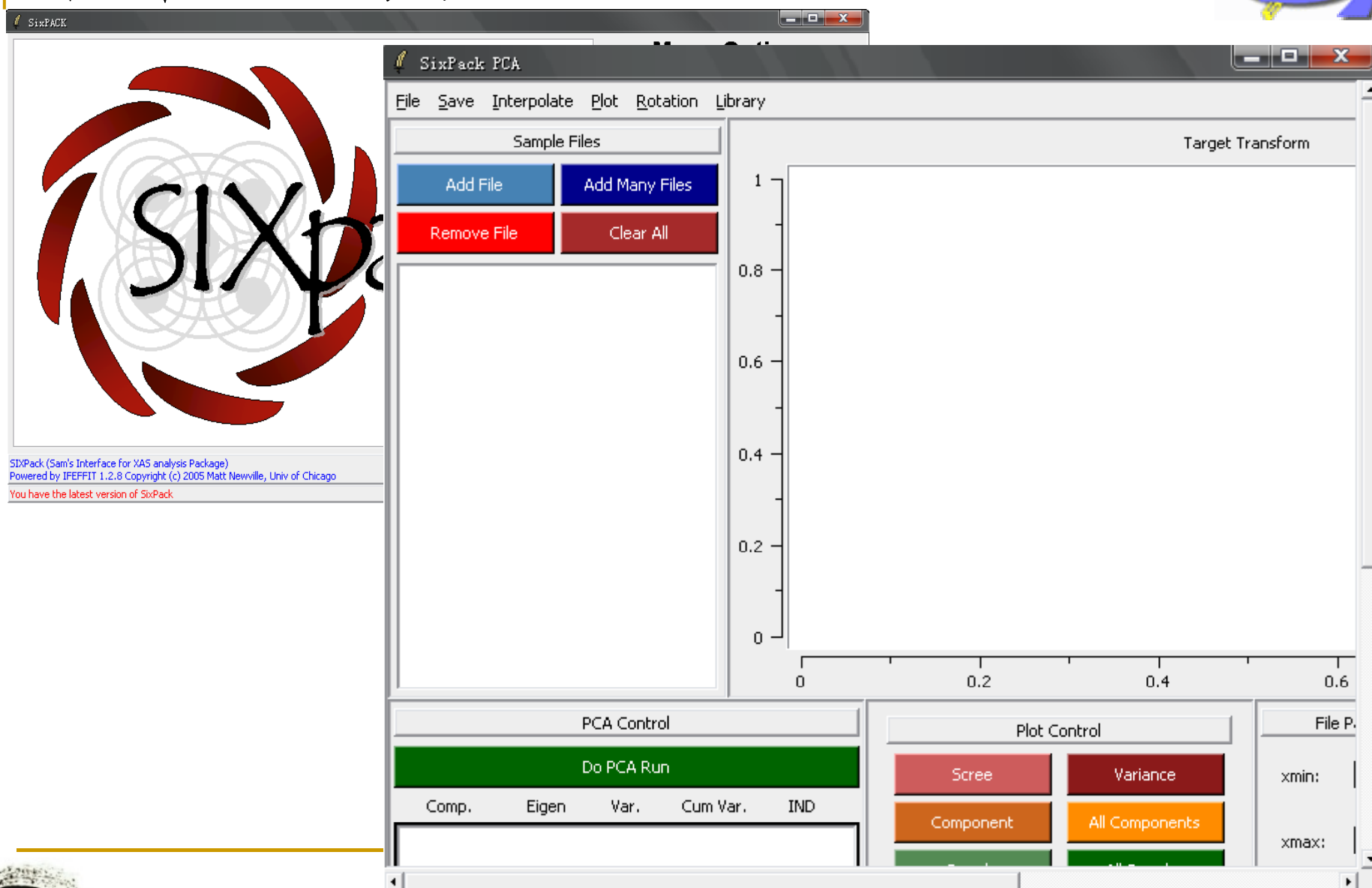
注意:

- 1, 首先保证实验谱能量标定准确
- 2, 信噪比较差时可以多采几次作平均
- 3, 同一组数据选择同样的归一化处理
- 4, 采用同样的数据段
- 5, 一般选择吸收边附近100eV之间的数据段



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

软件及使用方法

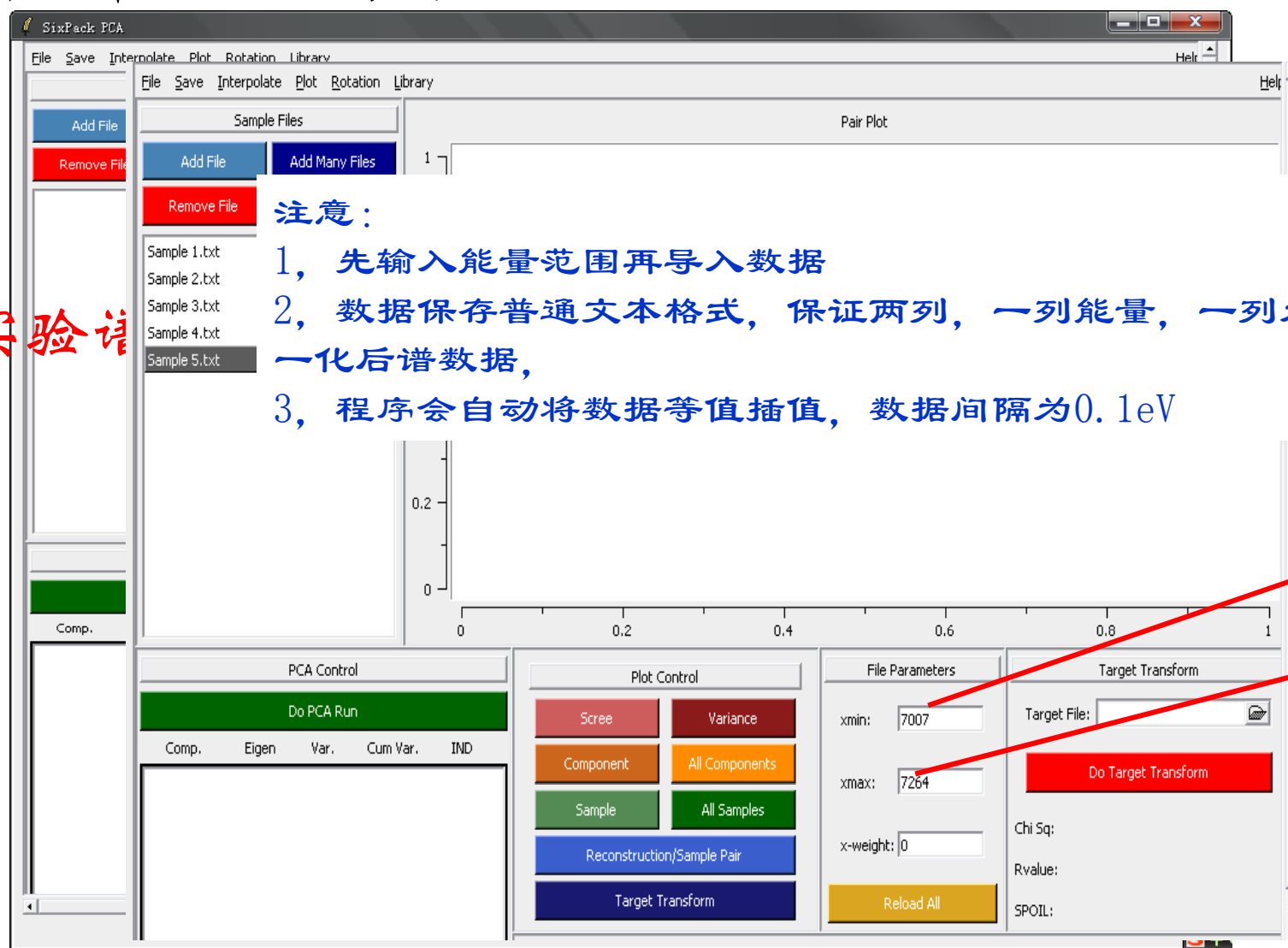


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

软件及使用方法



实验课



注意：

- 1, 先输入能量范围再导入数据
- 2, 数据保存普通文本格式, 保证两列, 一列能量, 一列为归一化后谱数据,
- 3, 程序会自动将数据等值插值, 数据间隔为0.1eV

能量最小值

能量最大值



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

软件及使用方法



PCA Control

Do PCA Run

Comp.	Eigen	Var.	Cum Var.	IND
X Comp 1	82.954	0.965	0.965	0.06660
X Comp 2	2.047	0.023	0.989	0.03810
X Comp 3	0.473	0.005	0.994	0.06350
Comp 4	0.333	0.003	0.998	0.13231
Comp 5	0.132	0.001	1.0	NA

Plot Control

Scree Variance

Component All Components

Sample All Samples

Reconstruction/Sample Pair

Target Transform

File Parameters

xmin: 7007

xmax: 7264

x-weight: 0

Reload All

Target Transform

Target File:

Do Target Transform

Chi Sq:

Rvalue:

SPOIL:

PCA Results

Comp	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
1	0.446	0.449	0.446	0.446	0.446
2	0.682	0.320	-0.084	-0.443	-0.477
3	0.361	-0.512	0.017	-0.478	0.614
4	0.031	-0.439	0.803	0.009	-0.400
5	0.450	-0.488	-0.385	0.612	-0.185

Matrix with **M** rows and **N** columns

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{U} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{V}^T \end{bmatrix}$$

M × **N**

M × **N**

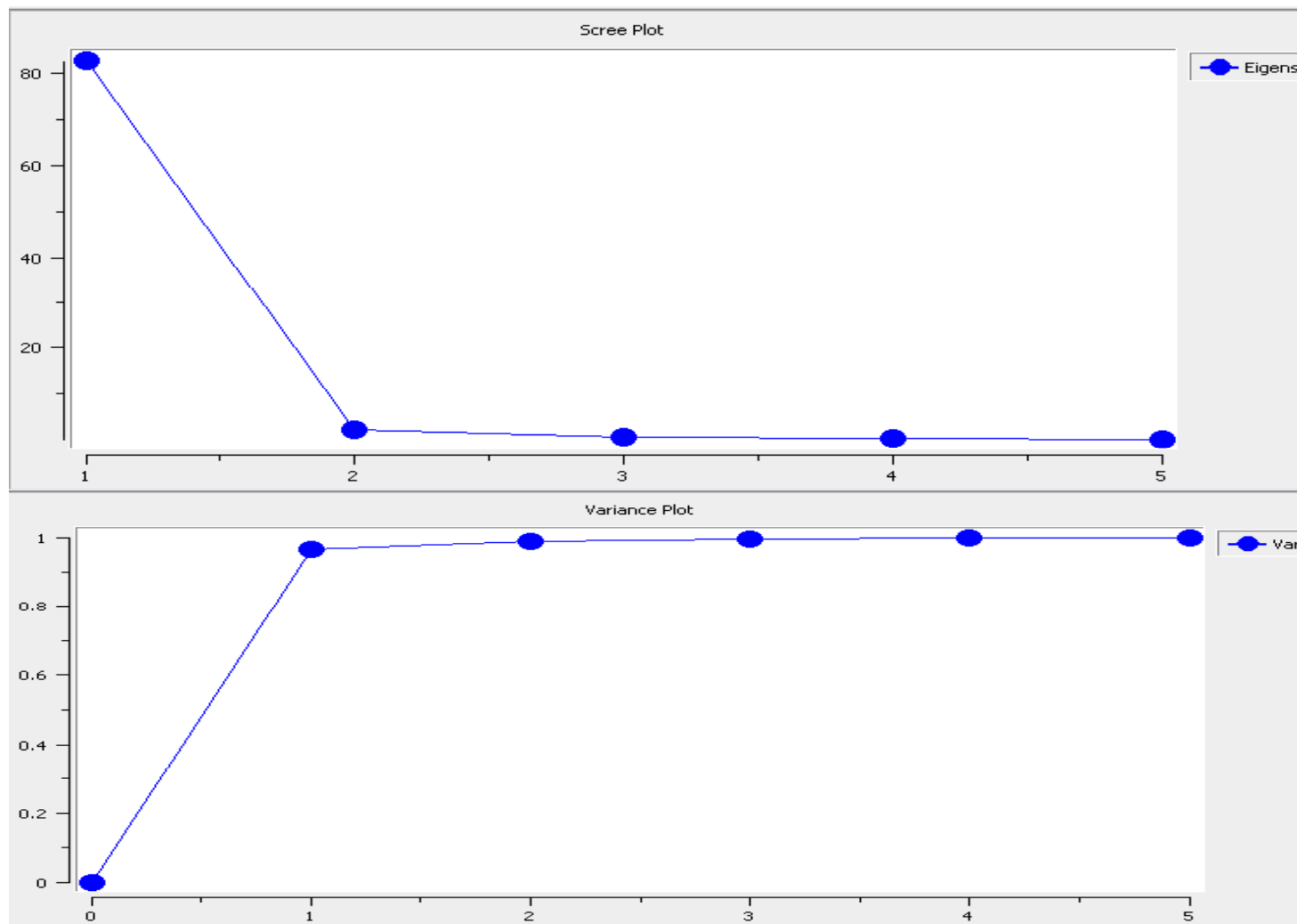
N × **N**

N × **N**



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

软件及使用方法

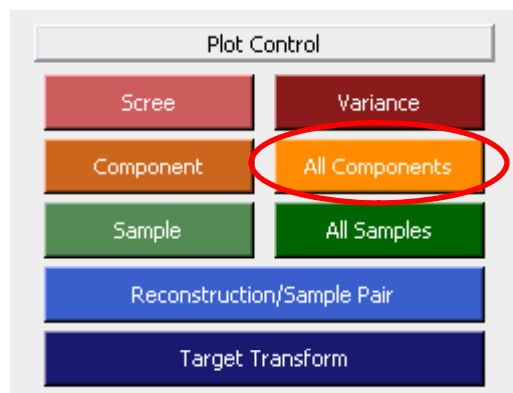


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

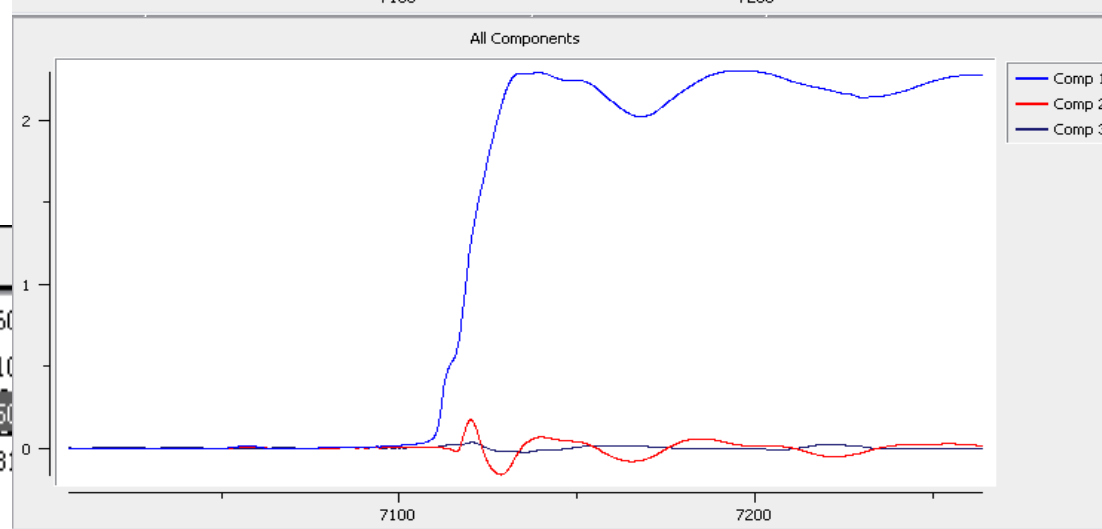
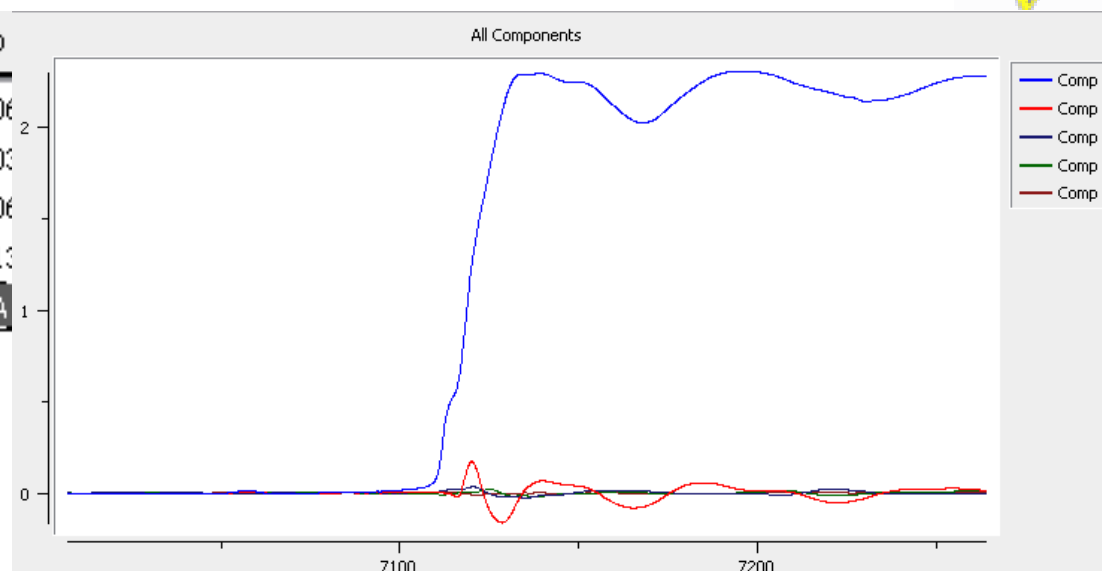
软件及使用方法



Comp.	Eigen	Var.	Cum Var.	IND
X Comp 1	82.954	0.965	0.965	0.06660
X Comp 2	2.047	0.023	0.989	0.03810
X Comp 3	0.473	0.005	0.994	0.06350
X Comp 4	0.333	0.003	0.998	0.13231
X Comp 5	0.132	0.001	1.0	NA

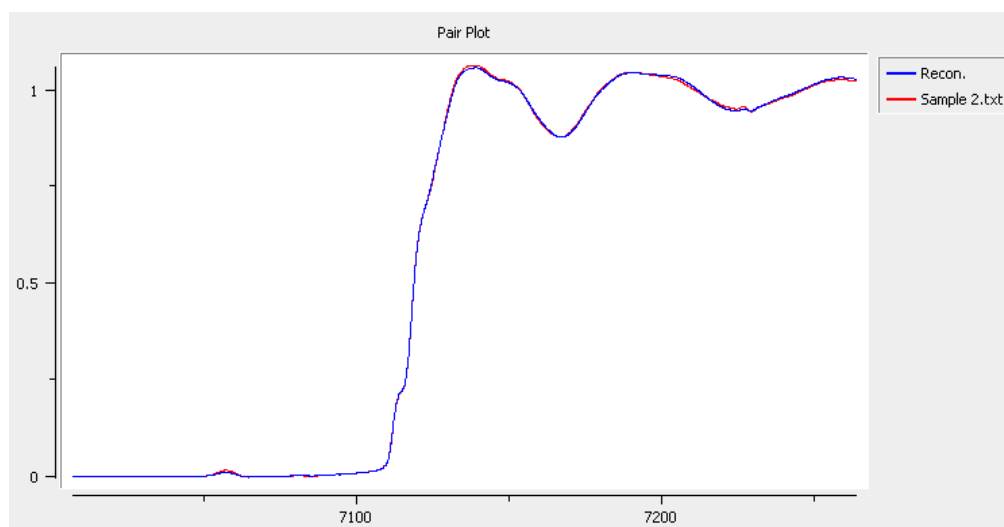
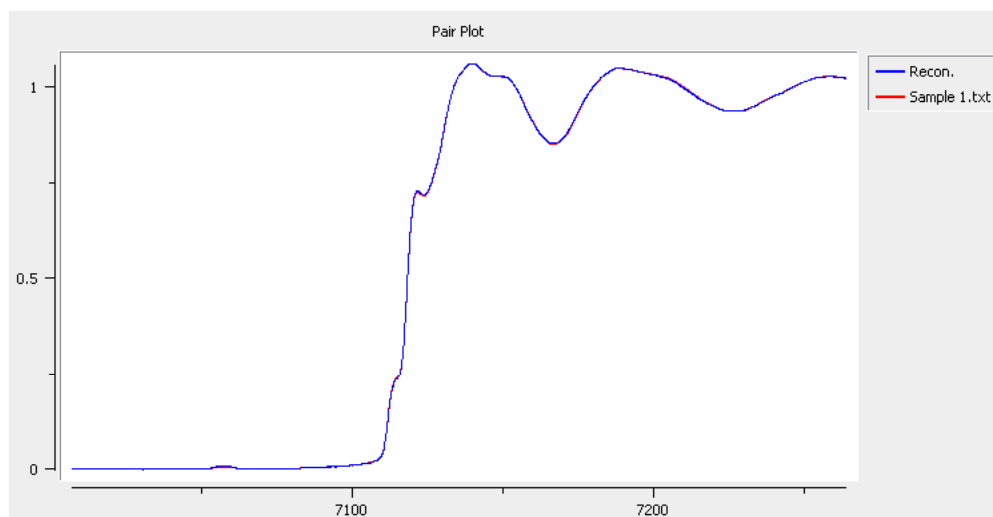
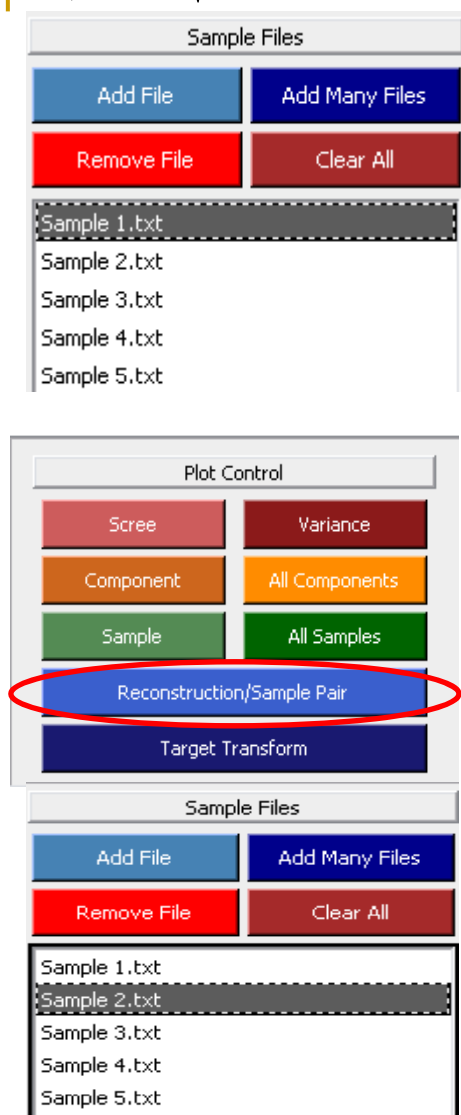


Comp.	Eigen	Var.	Cum Var.	IND
X Comp 1	82.954	0.965	0.965	0.06660
X Comp 2	2.047	0.023	0.989	0.03810
X Comp 3	0.473	0.005	0.994	0.06350
Comp 4	0.333	0.003	0.998	0.13231
Comp 5	0.132	0.001	1.0	NA



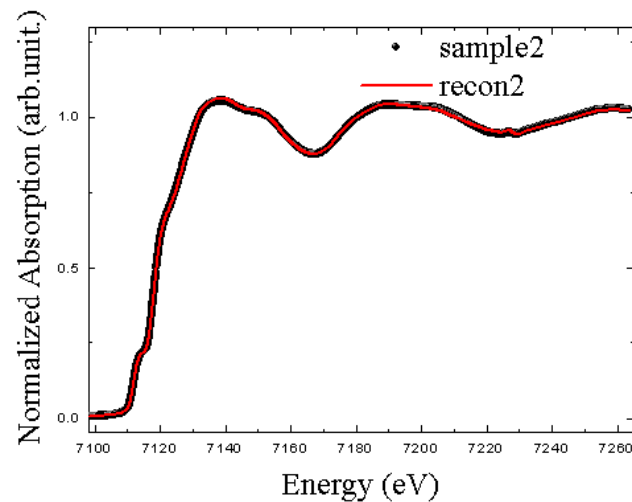
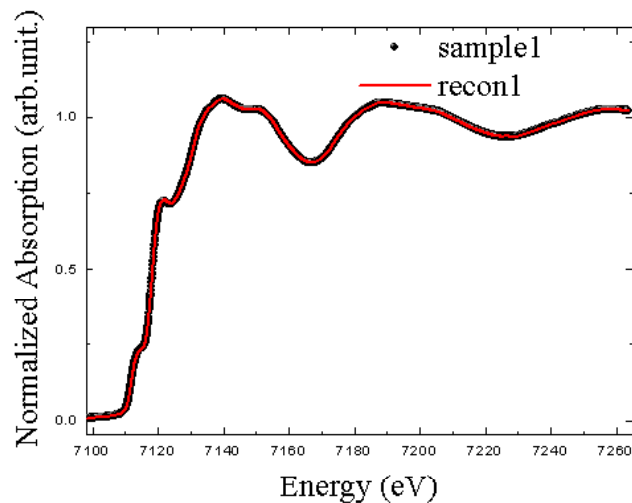
北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

软件及使用方法

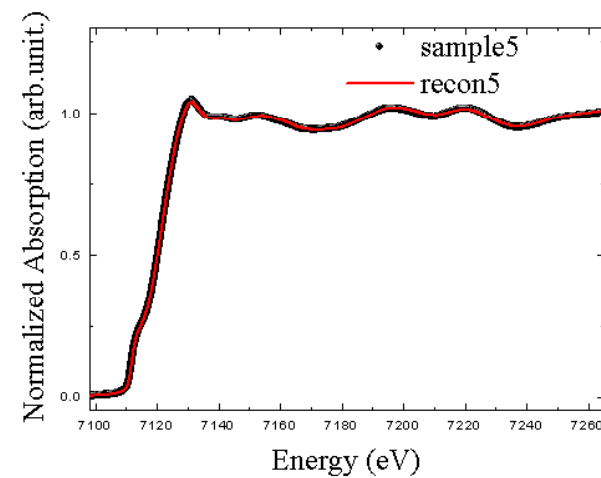
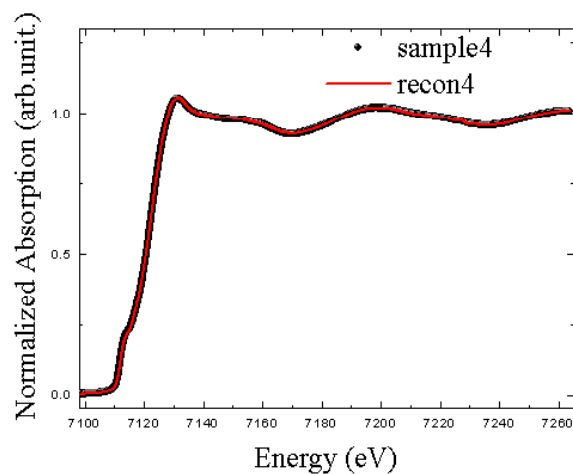
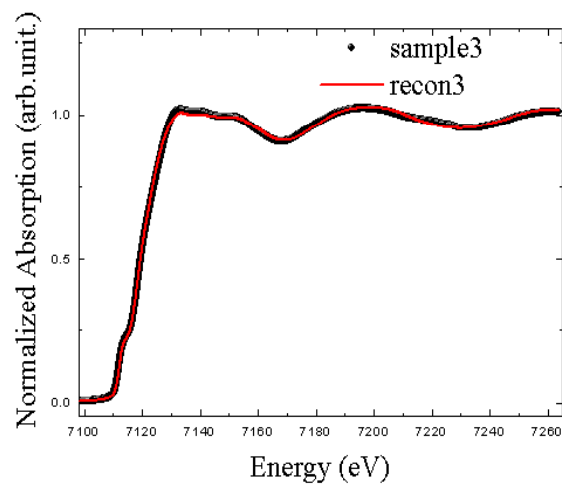


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

软件及使用方法

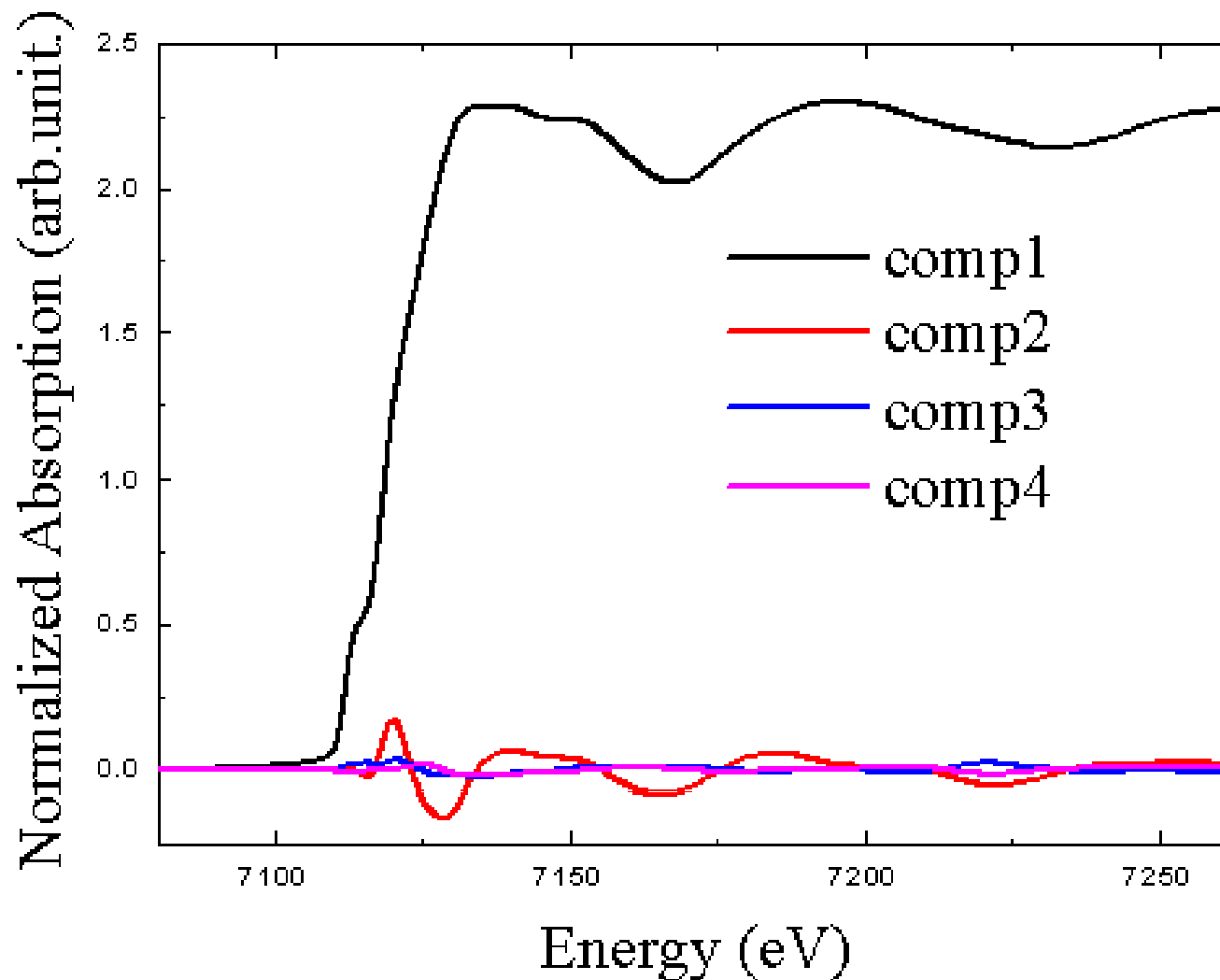


三种组元



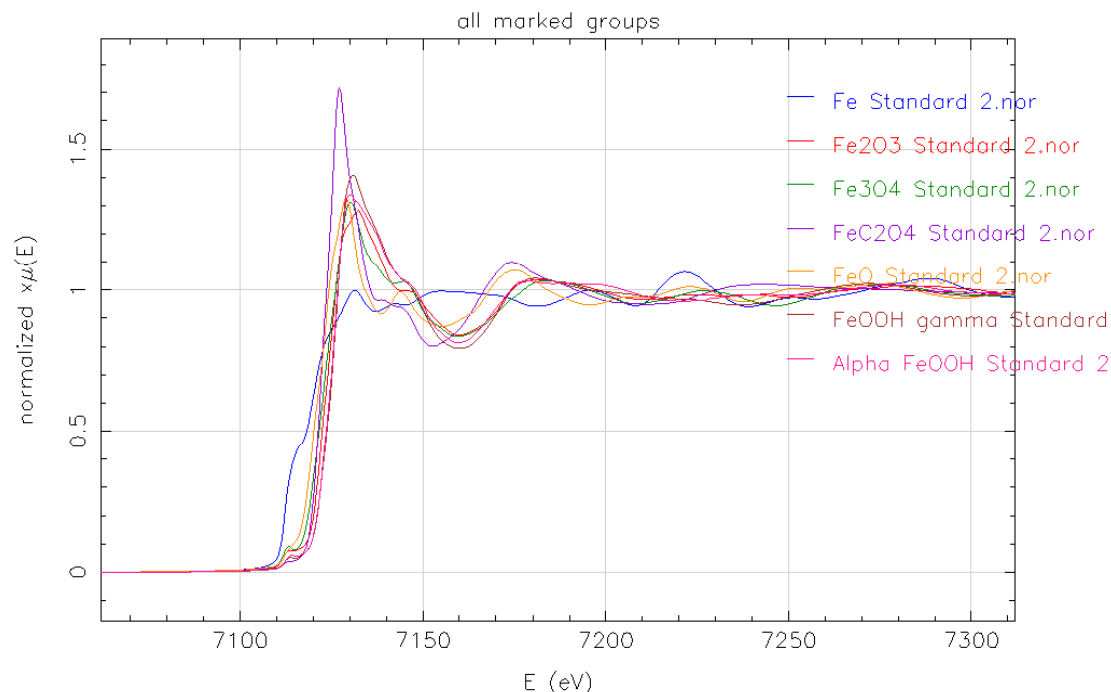
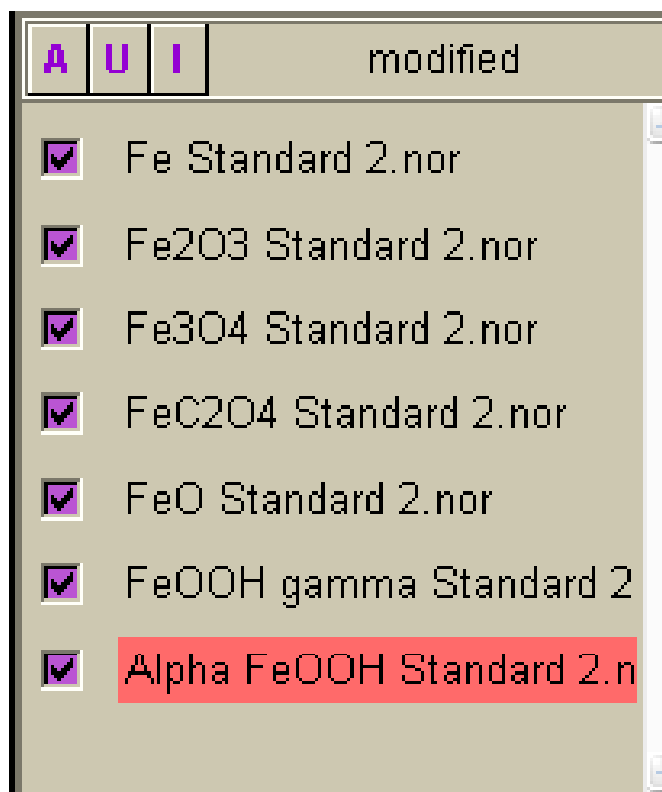
北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

软件及使用方法



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

软件及使用方法



参考样品标准谱

- 1, 能量严格标定,
- 2, 归一化处理数据
- 3, 保存数据段与先前数据一致

进一步处理时, 注意数据格式:

- 1, 仅保存能量和归一化吸收系数两列数据
- 2, 尝试导入SIXPACK-PCA, 如不能导入, 需要适当调整数据格式




北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

软件及使用方法



Target Transform

Target File: rse\Resources\Alpha.txt 

Do Target Transform

Chi Sq: 1.58937

Rvalue: 0.00113

SPOIL: 0

寻找合适的参考谱

$$SPOIL = \sqrt{\frac{N(M-C) \sum_i (\tilde{\chi}_i^{ref} - \chi_i^{ref})^2}{(N-C) \sum_{\alpha=C+1}^M \lambda_\alpha^2 \sum_{a=1}^C \left[\lambda_a^{-1} \sum_i E_i^a \chi_i^{ref} \right]^2} - 1} .$$

实测谱取代数学理想谱后引起拟合误差的因子

<1.5, excellent

1.5 -3, good

3- 4.5, fair

4.5- 6, poor

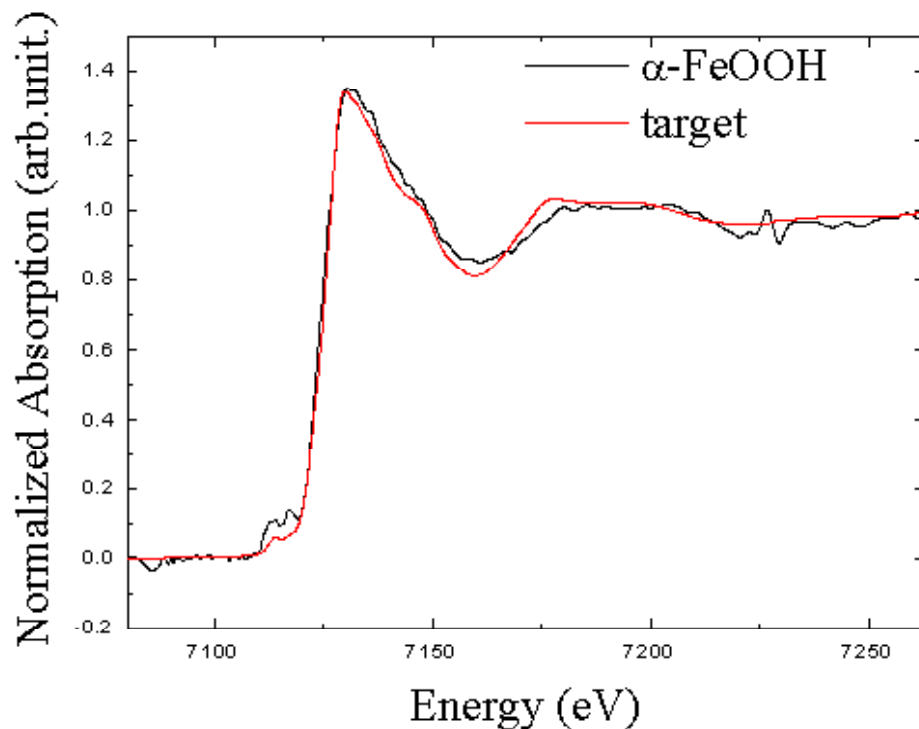
>6, unacceptable

Manceau, A.; Marcus, M. A.; Tamura, N.
Geochem. Environ. Sci. **2002**, *49*, 341–428.



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7–8日

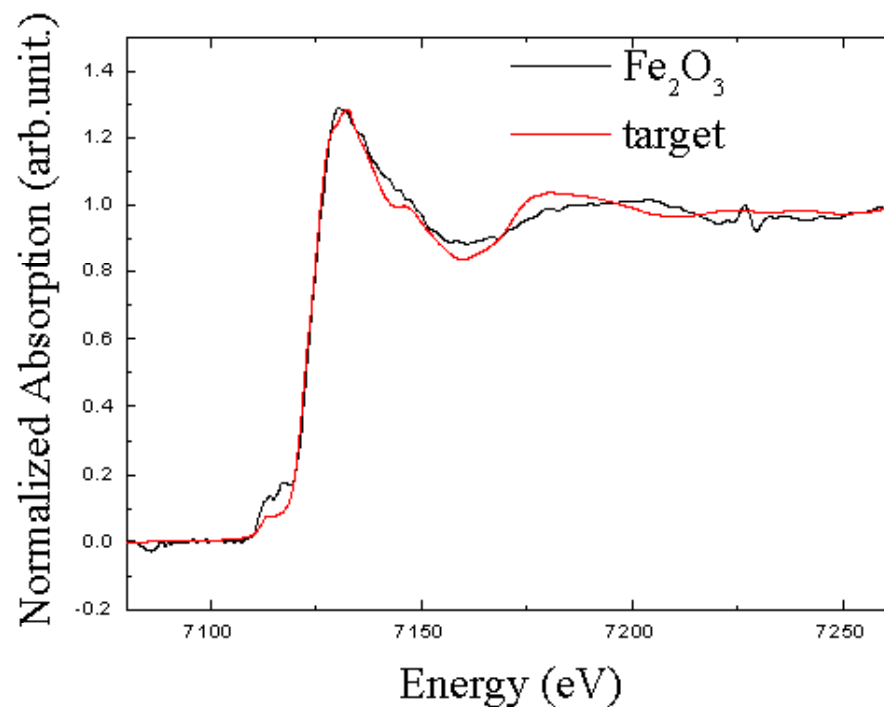
软件及使用方法



Chi Sq: 1.58937

Rvalue: 0.00113

SPOIL: 0



Chi Sq: 1.72280

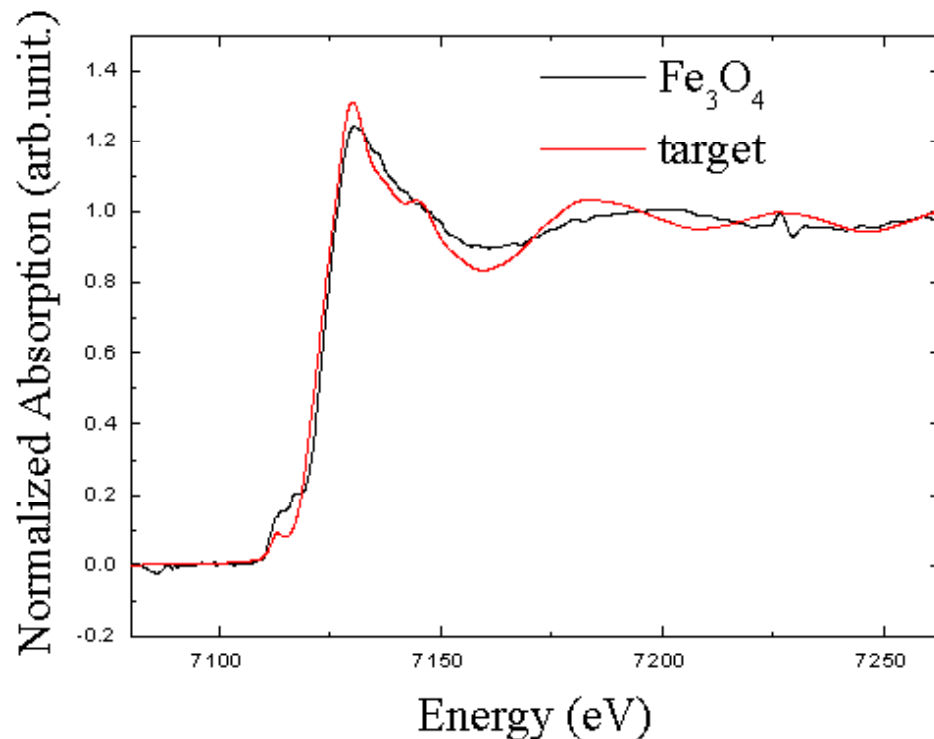
Rvalue: 0.00124

SPOIL: 0.8818



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

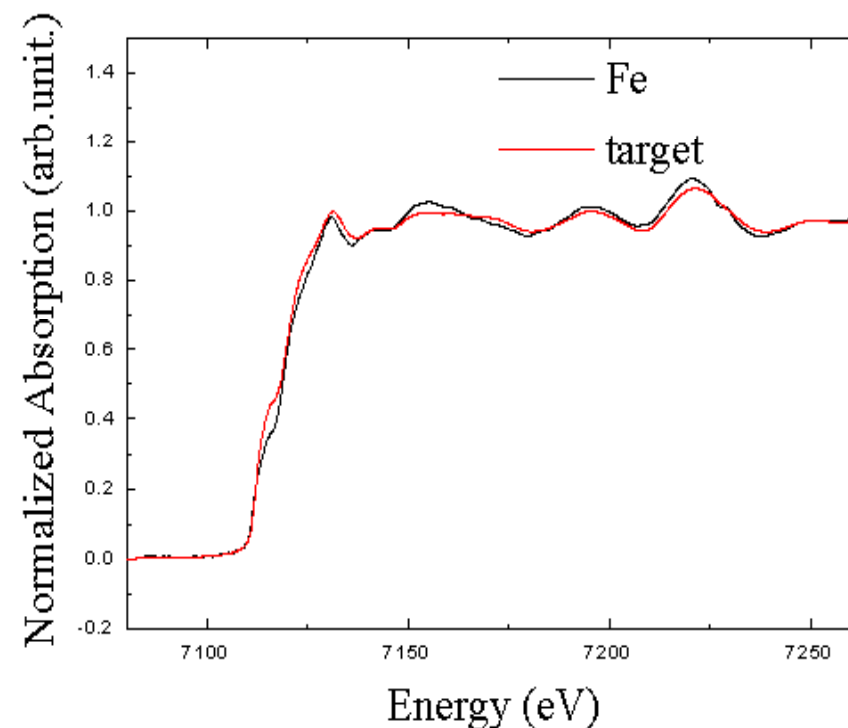
软件及使用方法



Chi Sq: 2.74672

Rvalue: 0.00200

SPOIL: 1.8002



Chi Sq: 0.73180

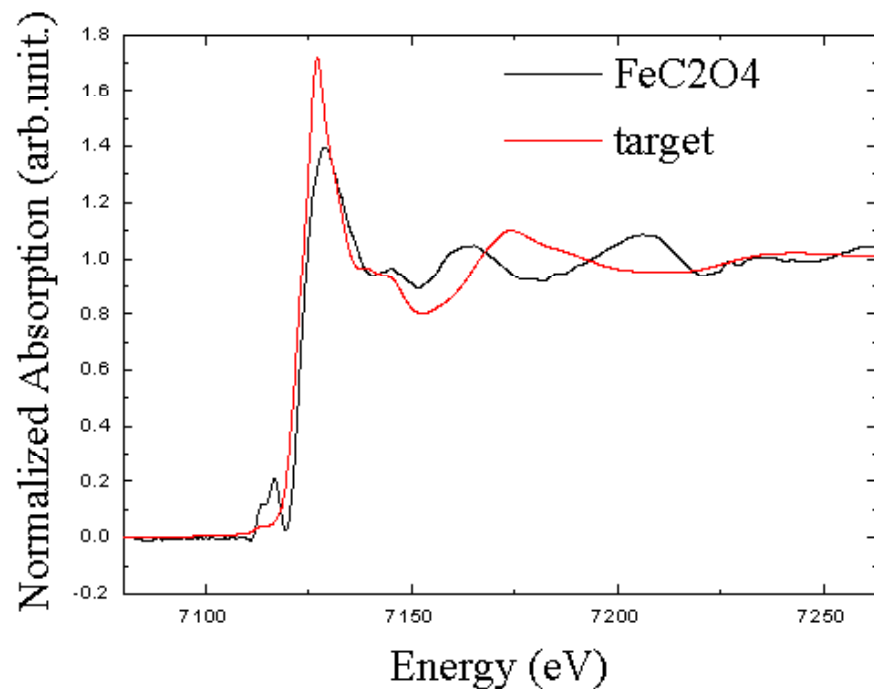
Rvalue: 0.00053

SPOIL: 1.2811



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

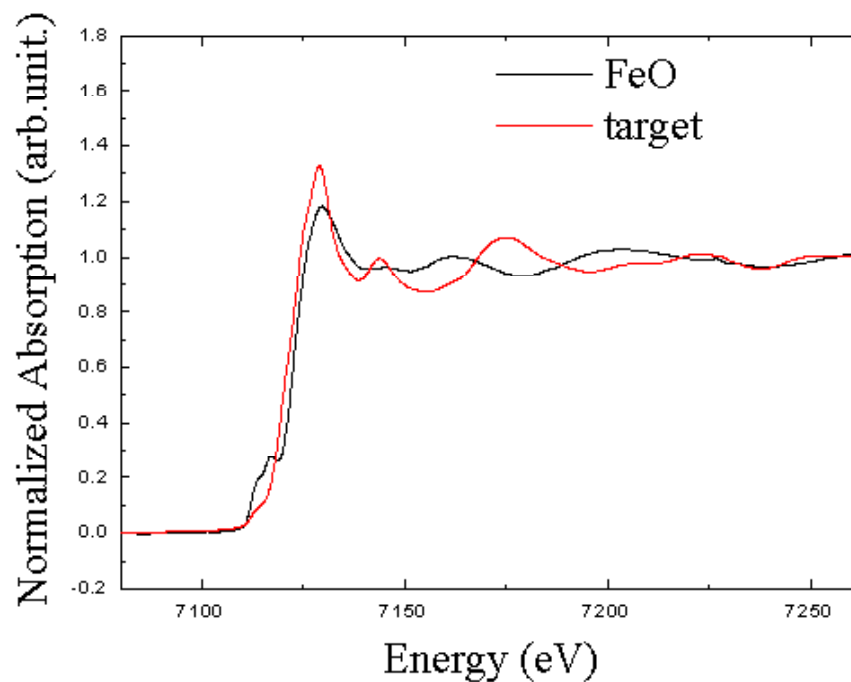
软件及使用方法



Chi Sq: 16.73647

Rvalue: 0.01146

SPOIL: 4.8385



Chi Sq: 7.48576

Rvalue: 0.00537

SPOIL: 9.3808



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

线性组合法

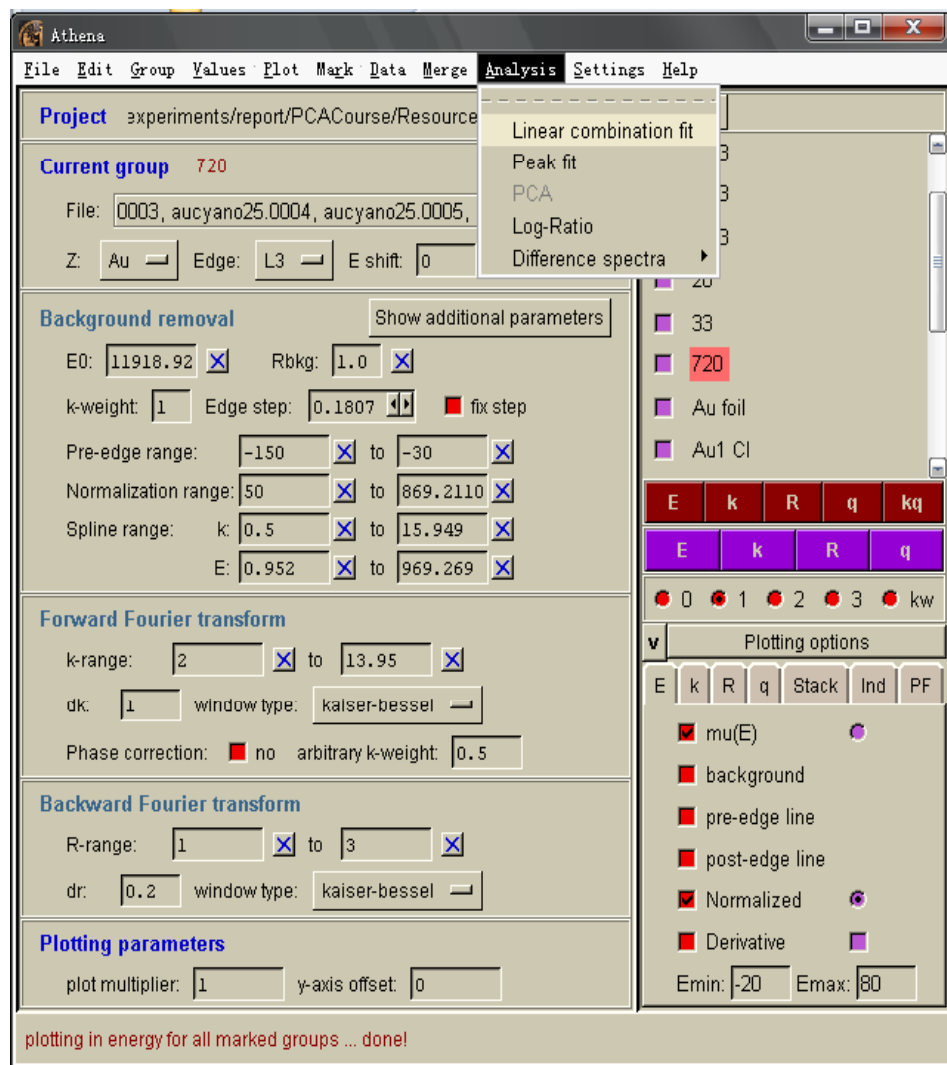


- 吸收谱给出元素的吸收系数
- 吸收系数是每个吸收原子（实际是包含散射原子的团簇）吸收系数的叠加
- 非均质体系的吸收系数是各个组分元素吸收系数的叠加
- 各组分元素的吸收相互独立

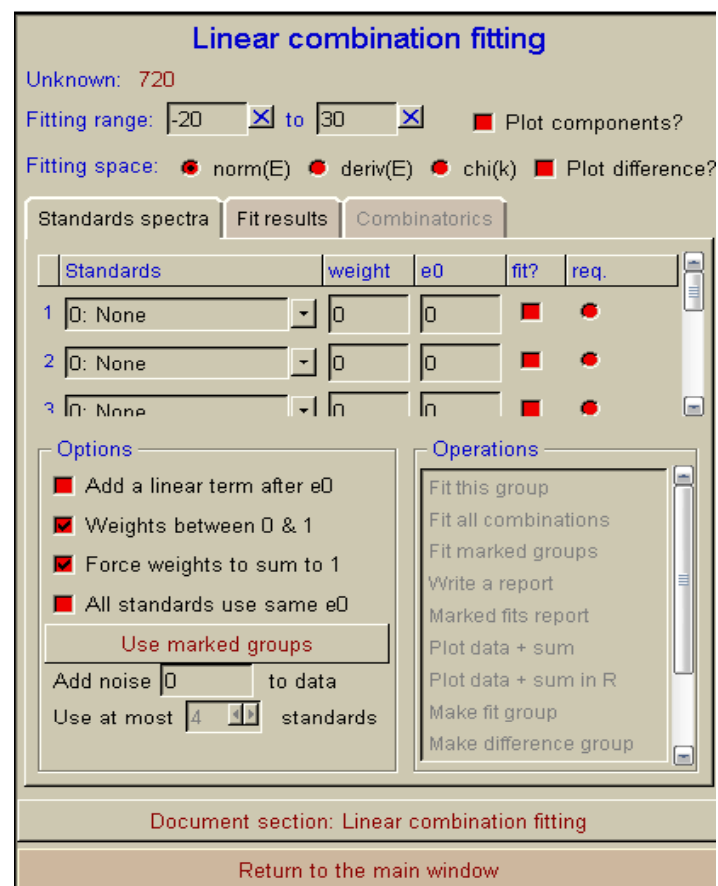
可以利用线性叠加多组分的方法
分析非均质体系的吸收谱



软件及使用方法



线性组合方法



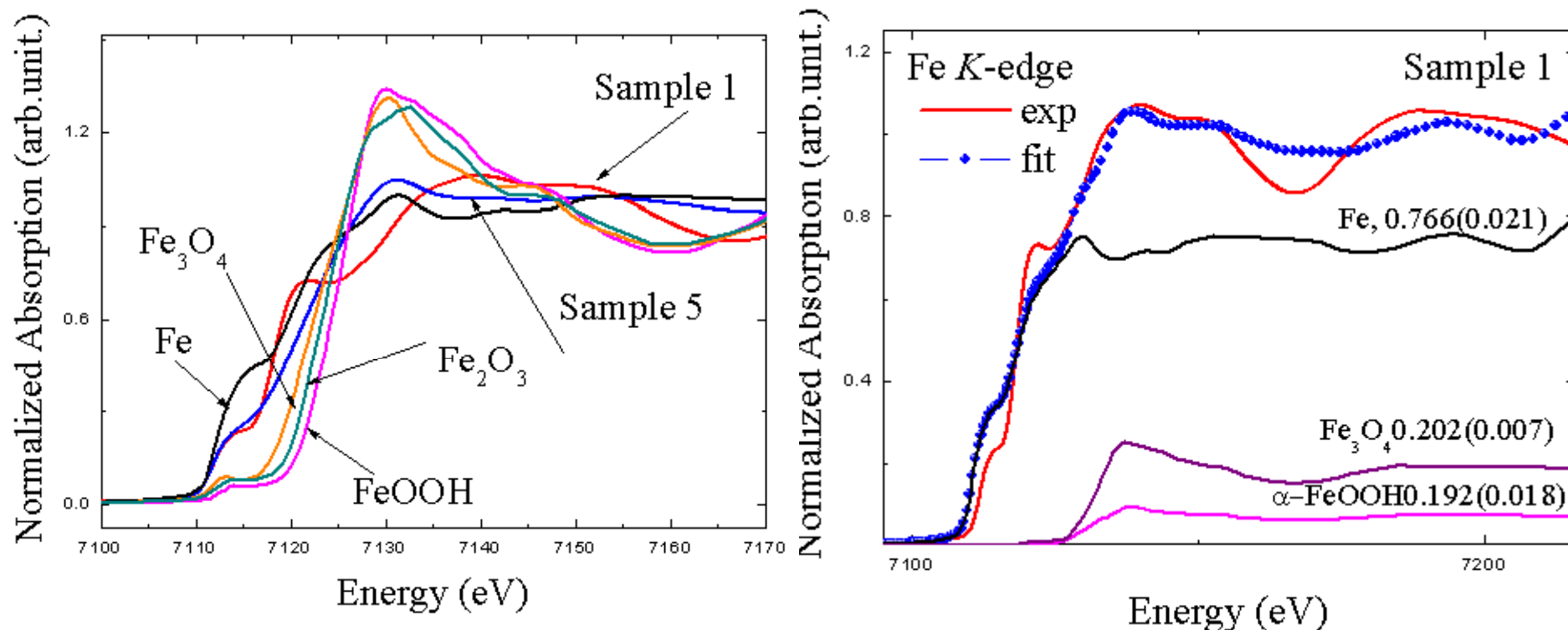
北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

软件及使用方法



线性组合方法注意事项:

- 1, 吸收谱能量标定非常重要, 拟合时需要将实验谱和标准谱校准
- 2, 归一化方法要一致, 荧光法采集数据需自吸收校正, 归一化强度尽可能时拟合峰强度与实验谱吻合



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

小结



处理步骤要点

- ☞ 对样品及参考谱实验谱进行归一化处理、技术修正
- ☞ 利用主元分析方法拆分主元个数
- ☞ 依据目标变换方法确定待拟合参考样品
- ☞ 利用线性叠加法确定各组分相对比例

注意事项

- ☞ 保证实验数据可靠，尽可能提高实验谱信噪比
- ☞ 保证拟合结果可信，拟合合适的参考谱（主元分析只是工具）
- ☞ 如果是未知样品，尽可能找足够多的参考谱
- ☞ 拟合结果需要合理、自洽的解释



内容提要



- ⊕ PCA简介
- ⊕ PCA分析原理
- ⊕ 应用举例
- ⊕ PeakFit简介
- ⊕ PeakFit分析原理
- ⊕ 应用举例





已知成分



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

应用举例

时间变化过程中的金的形态-炼金

Mechanisms of Gold Bioaccumulation by Filamentous Cyanobacteria from Gold(III)–Chloride Complex

藻青菌

MAGGY F. LENGKE,*† BRUCE RAVEL†
MICHAEL E. FLEET,† GREGORY WANGER,†
ROBERT A. GORDON,§ AND
GORDON SOUTHAM†

Department of Earth Sciences, University of Western Ontario,
London, Ontario N6A 5B7, Canada, Argonne National
Laboratory, Argonne, Illinois 60439, and Simon Fraser
University, Burnaby, British Columbia V5A 1S6, Canada

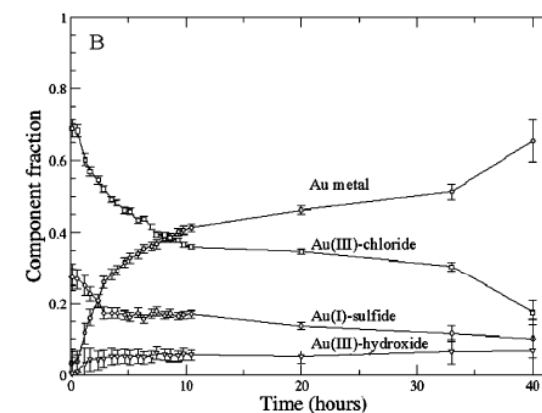
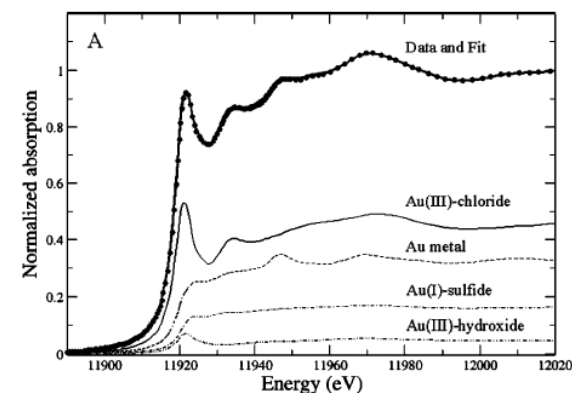
样品: AuCl_4^- 溶液体系加入藻青菌
(0.8, 1.7, 7.6mM)

实验: ICP-OES元素含量测试 (Au, P, S)
TEM形貌、APS 原位、实时吸收谱

方法: LCF, 利用白线峰特征和强度分析体系
中金的价态; 样品荧光模式

标准样品溶液、透射模式, 金箔固体透射模式

Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 6304–6309



7.6mM溶液体系金价态随时间变化

注意: 低浓度19次扫描谱作平均
高浓度 5次扫描谱作平均



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7–8日

应用举例

聚酯树脂合成前躯体的催化剂

丁烷的氧化



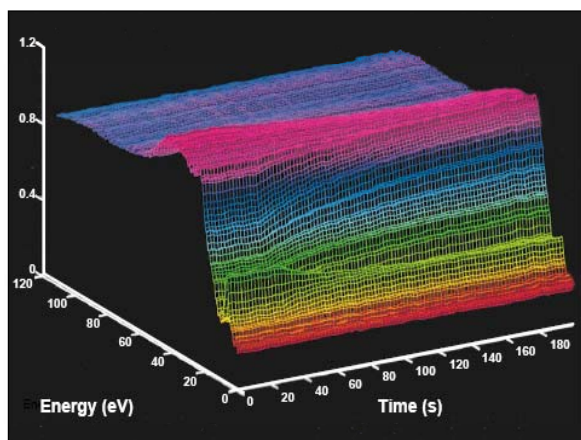
The Kinetic Significance of V^{5+} in *n*-Butane Oxidation Catalyzed by Vanadium Phosphates

George W. Coulston,* Simon R. Bare, Harold Kung,
Kari Birkeland,† Gregory K. Bethke, Richard Harlow,
Norman Herron, Peter L. Lee

α_I -VOPO₄/SiO₂

样品：固体样品 (VO)₂P₂O₇/SiO₂

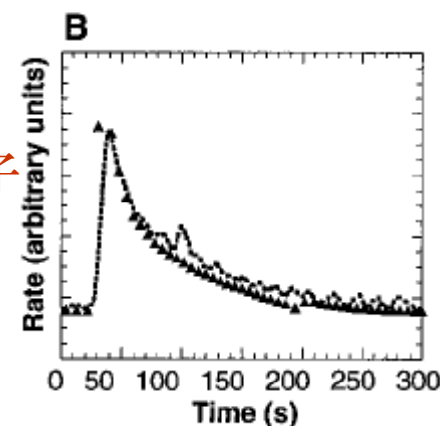
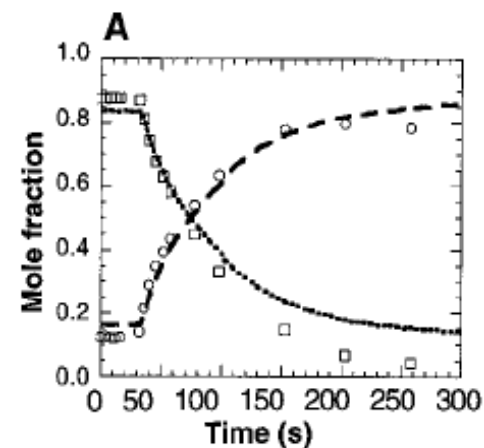
实验：能量色散X射线吸收谱 荧光探测模式 (价态)
质谱分析 (分析催化反应产物), NSLS, X6A,
bent Si(111)\ XRD, Raman



方法：PCA给出两种主要的因子
即 V^{5+} 与 V^{4+} , LCF拟合

要点：时间分辨谱, ~1s

前躯体的生成率正比于 V^{5+} 离子的减小



George W. Coulston, *et al.*
Science **275**, 191 (1997);

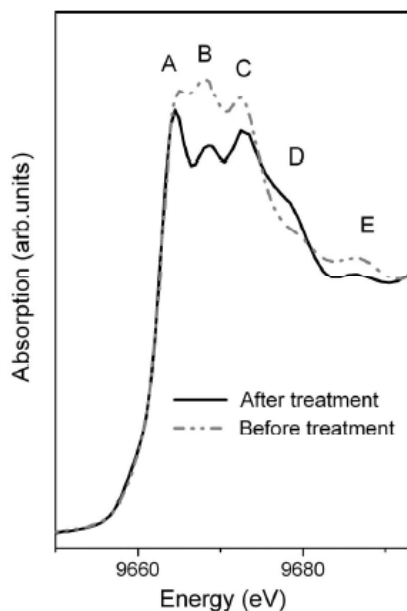


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

应用举例



First XANES evidence of a disorder–order transition in a spinel ferrite compound: nanocrystalline



Eigenvalues from the PCA, their variance, the percentage significance level (%SL) and the IND, the empirical function used to determine the number of components (n).

n	Eigenvalue	Variance†	%SL	IND $\times 10^{-4}$
1	1697.7	99.966	0.0	0.740
2	0.53851	0.032	0.0	0.217
3	0.013794	0.001	6.06	0.202
4	0.0091835		5.51	0.185
5	0.0057103		5.24	0.168
6	0.0030411		7.10	0.158
7	0.0009242		25.78	0.175
8	0.0007361		27.32	0.199
9	0.00054870		30.84	0.234
10	0.00033881		40.32	0.294

样品：热处理前后的固体纳米颗粒

实验：D06A-DXAS, LNLS, Brazil,
原位透射模式, RT-873K
磁性测量,

方法：PCA分析, 包含2个主元, EXAFS拟合

Demonstrate the feasibility of XANES spectroscopy to gain insight into the order -disorder transitions in Zn-containing spinel compounds

J. Synchrotron Rad. (2009). **16**, 63–68



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7–8日

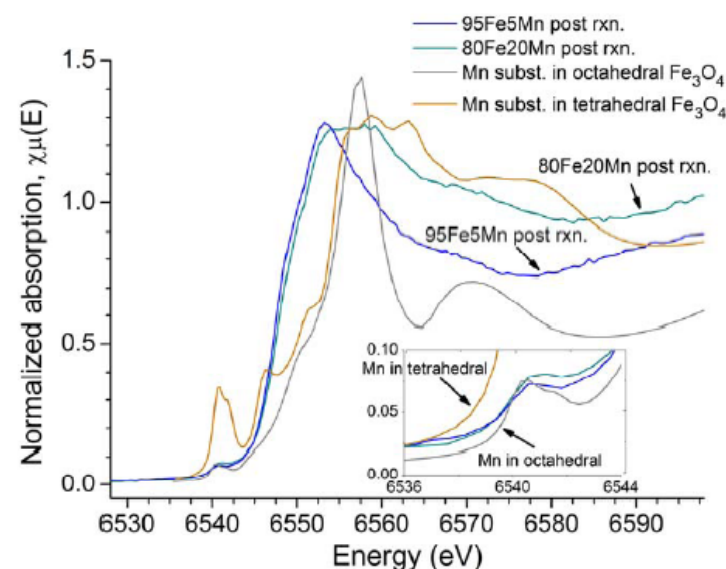
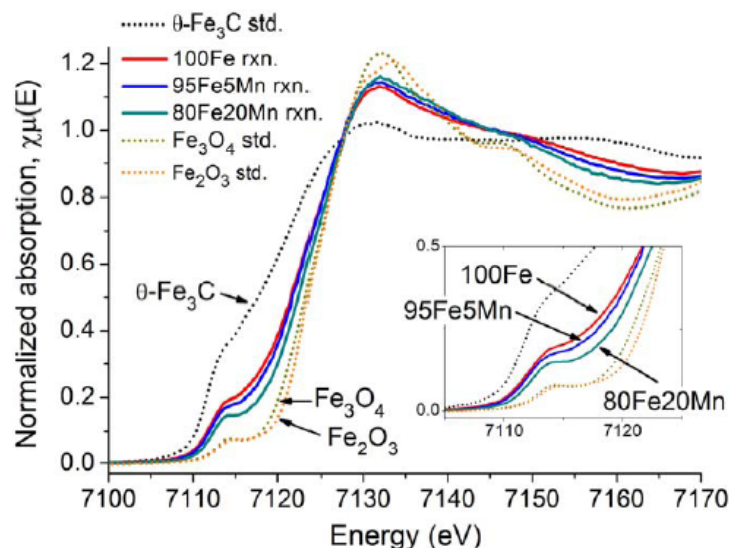
应用举例



Applied Catalysis A: General 375 (2010) 12–16

An activity and XANES study of Mn-promoted, Fe-based Fischer–Tropsch catalysts

Andrew Campos^a, Nattaporn Lohitharn^b, Amitava Roy^c, Edgar Lotero^d,
James G. Goodwin Jr.^d, James J. Spivey^{a,*}



样品: $(100-x)\text{Fe}/x\text{Mn}/5\text{Cu}/17\text{Si}$ 固体粉末

实验: Mn K-edge 荧光, Fe K-edge 透射, CAMD, LA, USA

方法: PCA, LCF, FEFF 计算

要点: 归一化选择吸收边后第一个谱峰或波谷位置。

研究了 Fe, Mn 在体系中的价态



北京同步辐射装置 EXAFS 谱分析讲习班, 2011 年 12 月 7–8 日

应用举例

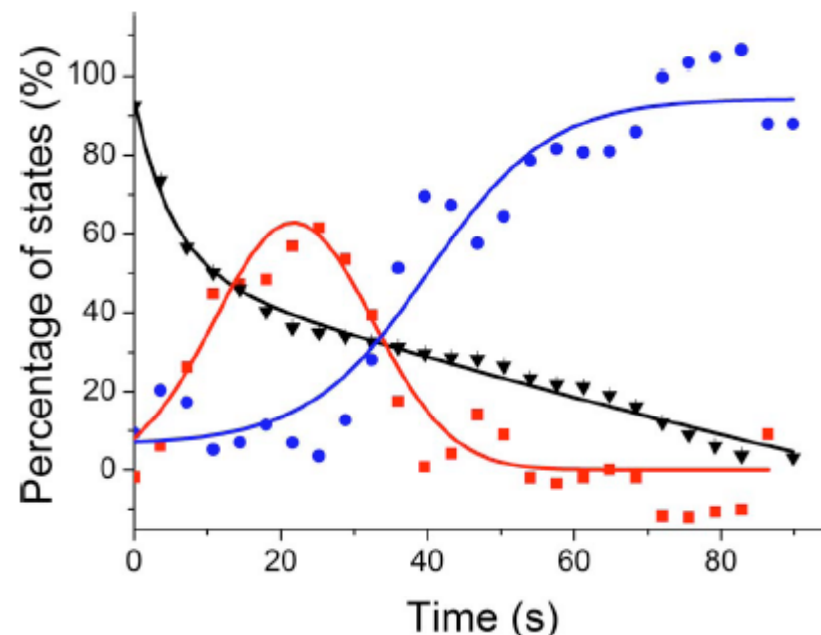


Local structure of reaction intermediates probed by time-resolved x-ray absorption near edge structure spectroscopy

G. Smolentsev,^{1,a)} G. Guilera,² M. Tromp,³ S. Pascarelli,⁴ and A. V. Soldatov¹

样品:反应物溶液, 采用stop-flow方式
实验: ESRF, ID24, 时间分辨率150ms
方法: PCA分析, FEFF计算

The proposed method for the analysis of series of experimental spectra is efficient for studying reactions in solution.



THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 130, 174508 (2009)



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日



未知成分



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

应用举例



Principal Component Analysis Approach for Modeling Sulfur K-XANES Spectra of Humic Acids

Suzanne Beauchemin,* Dean Hesterberg, and Mario Beauchemin

Soil Sci. Soc. Am. J. 66:83–91 (2002).

样品：土壤腐殖酸
实验：NSLS, X-19A
方法：PCA+LCF

Table 1. Results from principal component analysis of S K-XANES spectra for six humic acid samples.[†]

Component <i>n</i>	Eigenvalue	Variance explained	Cumulative variance	Functions		<i>F</i> test	
				IND $\times 10^{-3}$	IE $\times 10^{-2}$	<i>F</i> values	Prob. <i>F</i>
		%	%				
1	2021.3829	99.47	99.47	4.13	4.22	464.26	<0.0001
2	9.0399	0.44	99.92	2.89	2.67	10.42	0.0320
3	1.6162	0.08	99.99	1.45	0.92	23.51	0.0167
4	0.0827	0.00	100	1.74	0.57	4.21	0.1766
5	0.0119	0.00	100	6.12	0.56	0.79	0.5368
6	0.0075	0.00	100	—	—	—	—

要点：自然样品中寻找所含物质，
最好辅助其他方法检验LCF的准确性
选择-5，+15eV区域

	Proportion of the standards in the sample (mol %)		
	PCA approach • Normalized to sum = 1 • No energy shift	Hutchison et al. • Normalized to sum = 1 • Energy shift allowed	Garcia-Haro et al. • Constrained to sum = 1 • No energy shift
HA_OXpH11.5 [†]			
1. Chitin sulfate	8.9	14.3	10.8
2. Cysteic acid	11.5	6.4	11.2
3. Benzyl disulfide	79.6	79.3	78.0
HA_OXpH12.0 [†]			
1. Chitin sulfate	10.5	15.7	13.0
2. Cysteic acid	12.1	6.8	10.5
3. Benzyl disulfide	77.4	77.5	76.5
HA_OXpH12.2 [†]			
1. Chitin sulfate	12.3	18.3	14.5
2. Cysteic acid	11.1	5.1	10.8
3. Benzyl disulfide	76.7	76.6	74.7
HA_OXpH12.5 [†]			
1. Chitin sulfate	10.1	16.1	12.5
2. Cysteic acid	12.6	6.7	11.6
3. Benzyl disulfide	77.3	77.2	75.9
HA_OXpH13.0 [†]			
1. Chitin sulfate	19.5	25.7	23.3
2. Cysteic acid	18.7	11.3	16.1
3. Benzyl disulfide	61.9	63.0	60.6
Humic acid 2 [‡]			
1. Chitin sulfate	22.0	24.2	24.1
2. Cysteic acid	6.2	3.7	5.9
3. Benzyl disulfide	71.8	72.1	69.9



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7–8日

应用举例



Quantitative Speciation of Mn-Bearing Particulates Emitted from Autos Burning (Methylcyclopentadienyl)manganese Tricarbonyl-Added Gasolines Using XANES Spectroscopy

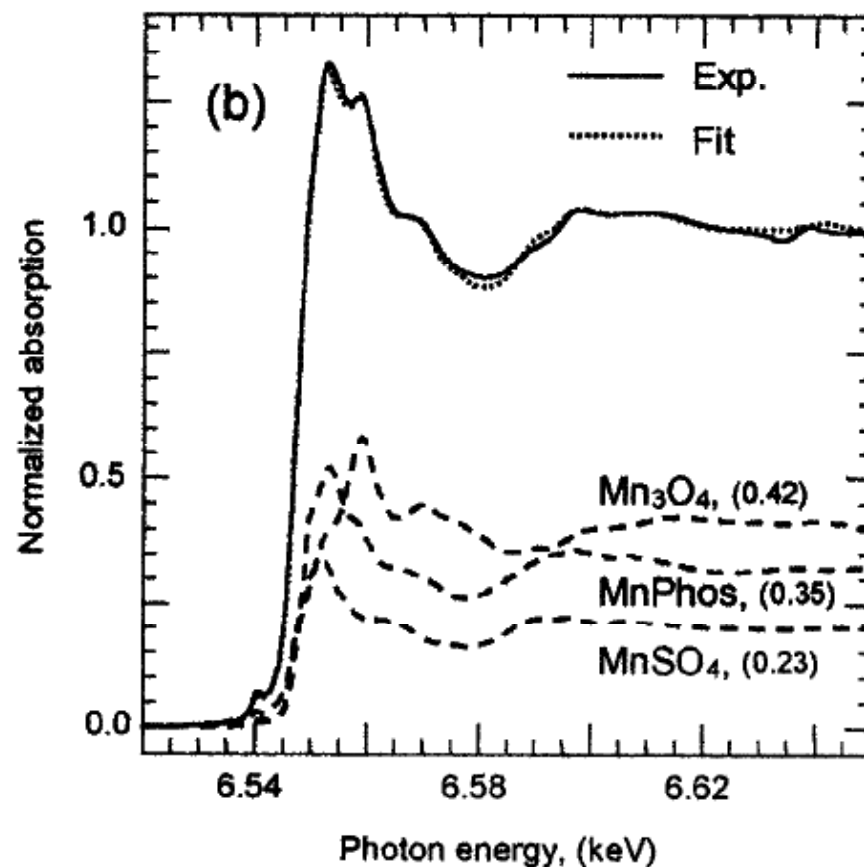
THORSTEN RESSLER,^{†,‡} JOE WONG,^{*,†}
JOSEPH ROOS,[§] AND ISSAC L. SMITH[§]

Lawrence Livermore National Laboratory, University of
California, P.O. Box 808, Livermore, California 94551,
Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institute
of the Max-Planck-Society, Faradayweg 4-6,
D-14195 Berlin, Germany, and R&D Center, Ethyl
Corporation, P.O. Box 2189, Richmond, Virginia 23217

Environ. Sci. Technol. **2000**, *34*, 950–958

样品：大气颗粒物，颗粒小，含量少
福特汽车产生的含Mn颗粒物
实验：SSRL, SPEAR 10-2, Si(220)
荧光模式
方法：PCA+LCF

尾气颗粒物形态分析



完整地建立了PCA+LCF分析方法，引用率高



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7–8日

应用举例

Chlorinated Aromatic Compounds in a Thermal Process Promoted by Oxychlorination of Ferric Chloride

TAKASHI FUJIMORI,* MASAKI TAKAOKA,
AND SHINSUKE MORISAWA

Department of Urban and Environmental Engineering,
Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura,
Nisikyo-ku, 615-8540, Kyoto, Japan

Environ. Sci. Technol. **2010**, *44*, 1974–1979

样品:人工制造飞灰模型FeOCl

实验: 原位加热 吸收谱, Fe-K,透射
BL01B1, Spring-8

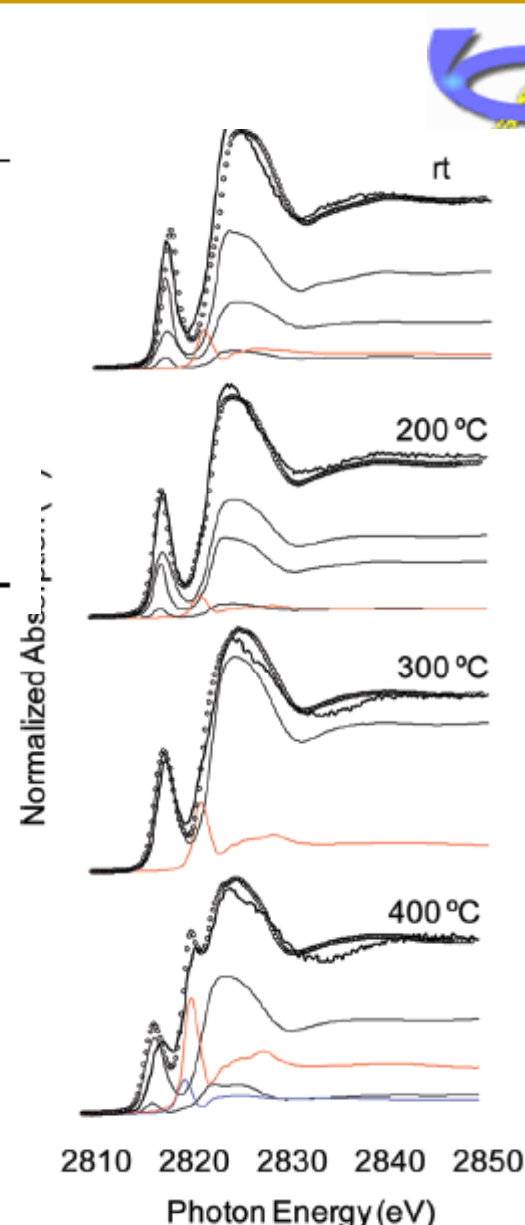
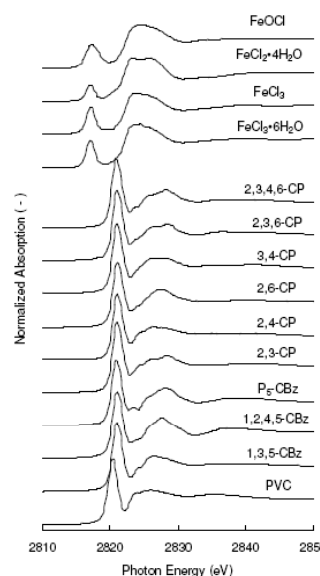
Cl-K,荧光, 加热后立刻测试吸收谱,
BL-11B, PF

原位XRD衍射

红外振动光谱

给出飞灰中有机氯化物的形成机制

	Reduced χ^2	SPOIL
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.505	2.3
Fe ₂ O ₃	5.05	2.5
FeCl ₃	0.529	2.7
FeO(OH)	1.39	2.8
FeOCl	2.04	2.9
Fe	34.2	3.0
Fe ₃ C	4.72	3.1
FeCl ₂ ·4H ₂ O	0.537	3.2
FeO	6.62	3.5
Fe ₃ O ₄	6.48	4.7



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

应用举例

Dynamic Change of Copper in Fly Ash during de Novo Synthesis of Dioxins 双环氧乙烷

MASAKI TAKAOKA,^{*,†}
ATSUHIRO SHIONO,[†]
KOHEI NISHIMURA,[†]
TAKASHI YAMAMOTO,[‡] TOMOYA URUGA,[§]
NOBUO TAKEDA,[†] TSUNEHIO TANAKA,^{||}
KAZUYUKI OSHITA,[†]
TADAO MATSUMOTO,[†] AND
HIROKI HARADA[†]

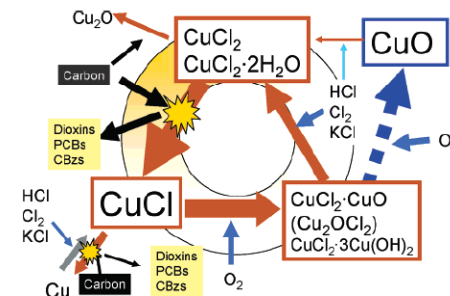
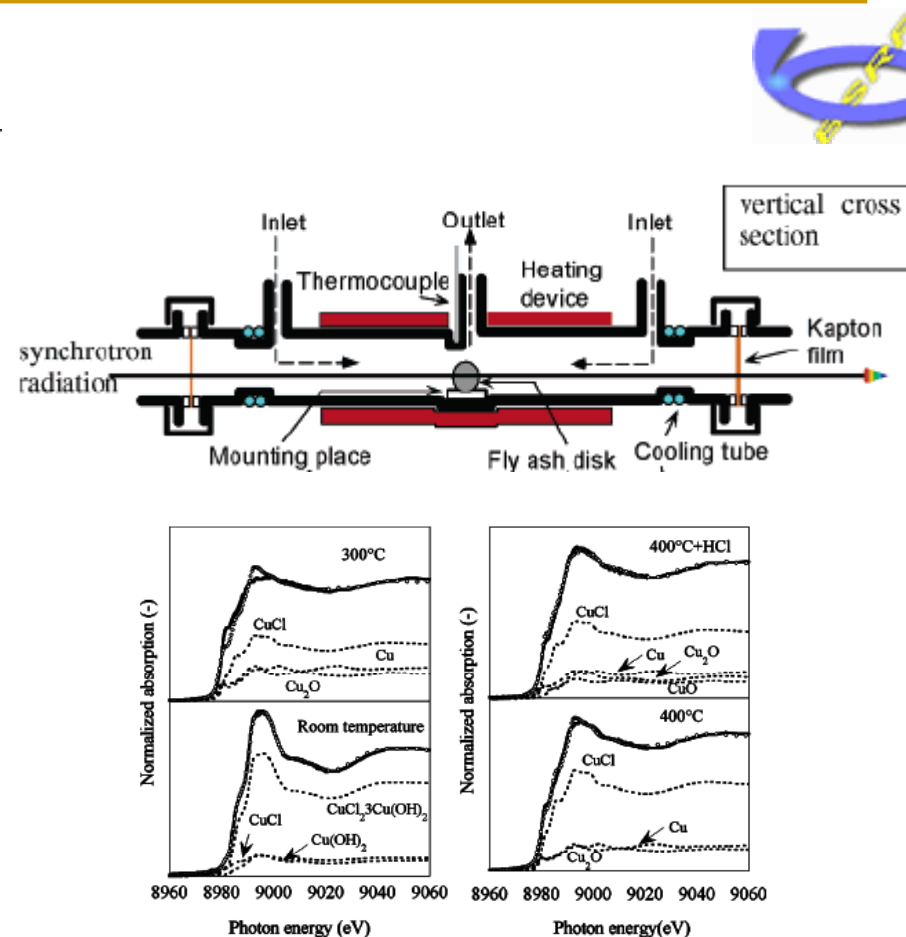
Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 5878–5884

样品: model fly ash

实验: 原位加热, 荧光模式, Cu K-edge
BL01B1, Spring-8

方法: LCF拟合

要点: 加热-降温-再加热、多样品



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

应用举例



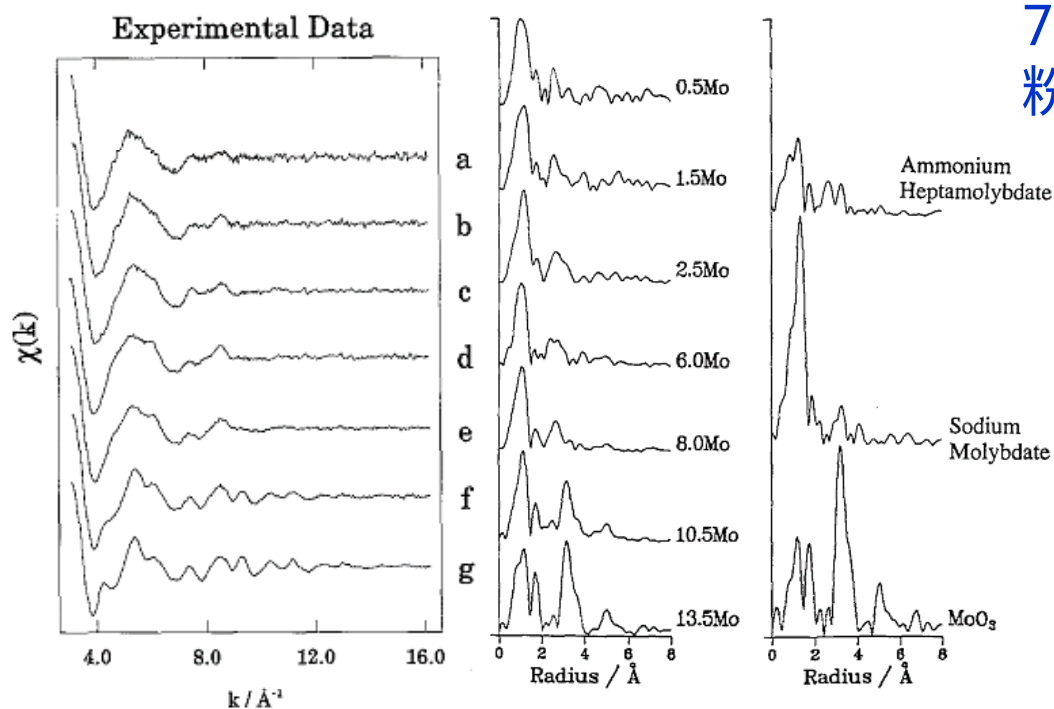
Determination of the Mo Surface Environment of Mo/TiO₂ Catalysts by EXAFS, XANES and PCA

Mikrochimica Acta

Mikrochim. Acta 109, 281–293 (1992)

© by Springer-Verlag 1992
Printed in Austria

Martin J. Fay¹, Andrew Proctor, Douglas P. Hoffmann², Marwan Houalla, and David M. Hercules*



7种质量分数不等的Mo/TiO₂催化剂粉末，透射法，液氮温度，NSLS

k (3.2–16 Å⁻¹)

$\chi(k)$ ，等距插值256 points

Factor	Eigenvalue	IND	F	$\alpha\%$
1	6.7194	3.75×10^{-4}	71.09	0.03
2	0.0026	3.84×10^{-4}	3.41	12.25
3	0.0903	3.25×10^{-4}	6.47	6.37
4	0.0157	4.39×10^{-4}	1.95	25.70
5	0.0075	7.40×10^{-5}	1.67	32.69
6	0.0027	2.64×10^{-5}		54.38
7	0.0018			

可能存在3种Mo化合物形态

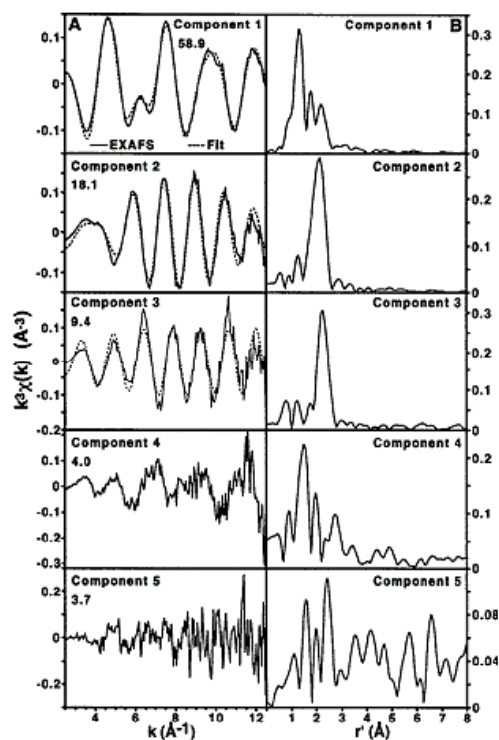


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7–8日

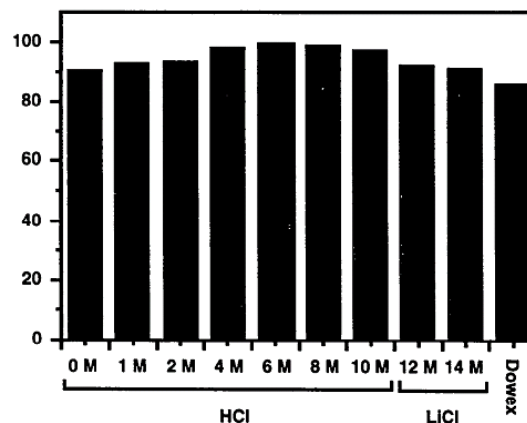
应用举例

EXAFS and principal component analysis: a new shell game

Stephen R. Wasserman,^{a*} Patrick G. Allen,^b David K. Shuh^c, Jerome J. Bucher^c, and Norman M. Edelstein^c
J. Synchrotron Rad. (1999). 6, 284–286



8个不同HCl浓度的 UO_2^{2+} 溶液
1个离子交换树脂Dowex中的 UO_2^{2+} 溶液
2中不同LiCl浓度的 UO_2^{2+}
U3 L_3 边, $k^2\chi(k)$
透射+荧光, SSRL, 束线4-1



PCA 发现系列谱具有三个主元
除了平面内配位情况, 还存在轴向配位情况



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7–8日

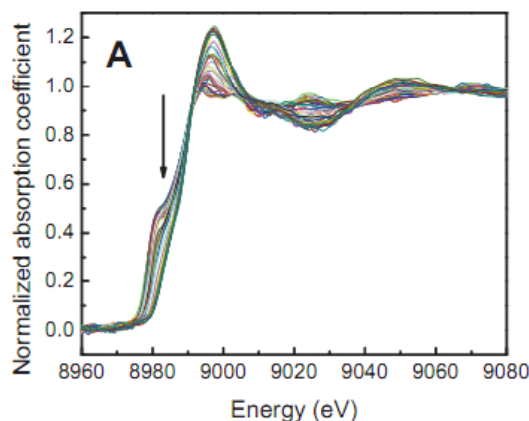
应用举例



Solving the structure of reaction intermediates by time-resolved synchrotron x-ray absorption spectroscopy

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **129**, 234502 (2008)

Qi Wang,¹ Jonathan C. Hanson,² and Anatoly I. Frenkel^{1,a)}

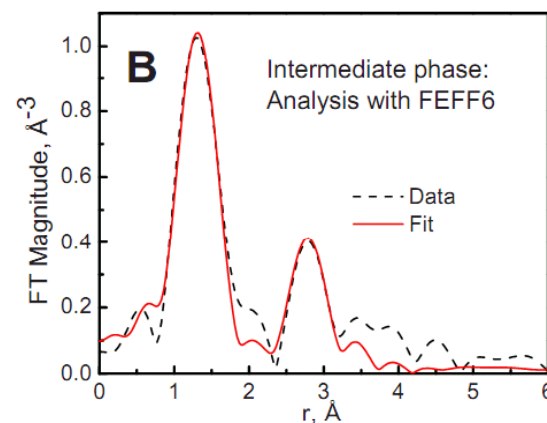
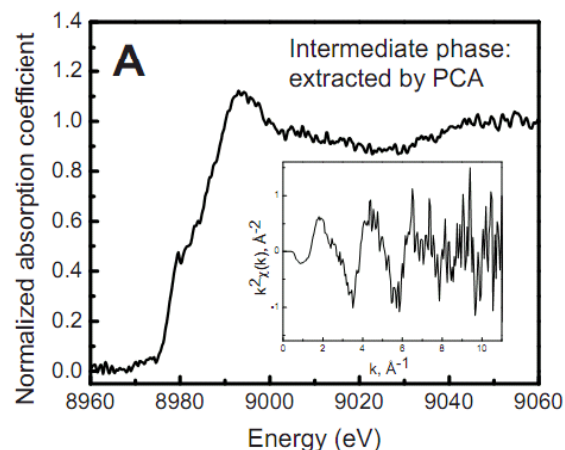
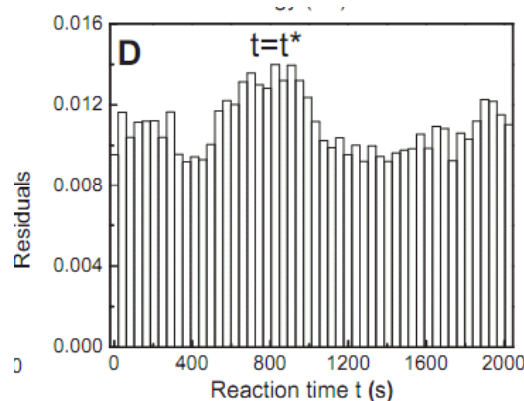


$$\chi(E, t) = x(t)\chi_R(E) + y(t)\chi_I(E) + z(t)\chi_P(E),$$

$$x(t) + y(t) + z(t) = 1.$$

时间分辨氢气还原 $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$
QXAFS, 2s/scan, Cu K-edge
NSLS, X18B, 17 张谱

PCA确定中间相的存在，提取中间相，利用 Cu_2O 谱拟合



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

总结



方法

- 混合体系的近边吸收谱可以利用线性叠加法进行分析
- 进行线性叠加之前，先进行主元分析和目标变换，以确定实际成分
- 也可对EXAFS进行PCA分析，确定主元个数

实验

- 实验谱信噪比好，能量准确标定
- 统一标准归一化处理

样品

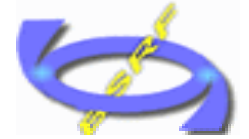
- 对于动态过程中已知样品的分析，标准样透射法测试，而样品为荧光法测量时，注意自吸收校正
- 对未知多组分样品的静态分析，尽可能找到足够多的标准谱，找到最可能存在的形态

结果

- 如果条件允许，最好利用其他方法测量浓度，与线性叠加法给出的浓度相互参考，以给出准确可靠的信息，EXAFS应用有局限性，需要均质样品，吸收原子周围环境在整个样品中都相同，相分离利用EXAFS分析的不确定度在10%-15%



参考文献



S.D. Kelly, D. Hesterberg, and B. Ravel. Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy. In: Ulery AL, Drees LR, editors. Methods of Soil Analysis, Part 5 -Mineralogical Methods,. Madison: Soil Science Society of America, Madison, WI, USA; 2008. p. 367.

T. Ressler, J. Wong, J. Roos, and I.L. Smith. Quantitative Speciation of Mn-Bearing Particulates Emitted from Autos Burning (Methylcyclopentadienyl)manganese Tricarbonyl-Added Gasolines Using XANES Spectroscopy. Environmental Science & Technology. 2000;34(6):950-958.

A. Manceau, M.A. Marcus, and N. Tamura. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. Reviews in mineralogy and geochemistry. 2002;49(1):341.

S.R. Wasserman, P.G. Allen, D.K. Shuh, J.J. Bucher, and N.M. Edelstein. EXAFS and principal component analysis: a new shell game. Journal of Synchrotron Radiation. 1999;6(3):284-286.

M.J. Fay, A. Proctor, D.P. Hoffmann, M. Houalla, and D.M. Hercules. Determination of the Mo surface environment of Mo/TiO₂ catalysts by EXAFS, XANES and PCA. Microchimica Acta. 1992;109(5):281-293.



内容提要



- ⊕ PCA简介
- ⊕ PCA分析原理
- ⊕ 应用举例
- ⊕ PeakFit简介
- ⊕ PeakFit分析原理
- ⊕ 应用举例



PeakFit 简介



- 将近边吸收谱线看成是若干个数学函数的组合
- 每个函数代表一定的物理意义
- 通常用于分析边前峰
- 也用于化合物中不同价态的分析



PeakFit 原理



Peak fitting with lineshapes

Group: mnrhochrosite.000 Fitting range: -20 to 20

☐ Plot components ☐ Plot difference ☐ Mark centroids

Parameters Results

Function	Centroid	Fit	Amp.	Fit	Width	Fit
atan	6565.227	<input checked="" type="checkbox"/>	0.908	<input checked="" type="checkbox"/>	1.153	<input checked="" type="checkbox"/>
none		<input checked="" type="checkbox"/>	0.4	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0	<input checked="" type="checkbox"/>
none		<input checked="" type="checkbox"/>	0.4	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0	<input checked="" type="checkbox"/>
none		<input checked="" type="checkbox"/>	0.4	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0	<input checked="" type="checkbox"/>
none		<input checked="" type="checkbox"/>	0.4	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0	<input checked="" type="checkbox"/>
none		<input checked="" type="checkbox"/>	0.4	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0	<input checked="" type="checkbox"/>
none		<input checked="" type="checkbox"/>	0.4	<input checked="" type="checkbox"/>	1.0	<input checked="" type="checkbox"/>

Fit lineshapes

Plot lineshapes Reset amplitudes and widths

Save fit as a data group Write a log file

Document section: peak fitting

Return to the main window

A U I

- ☒ mnrhochrosite.000
- ☒ mnrhochrosite.001
- ☒ mnrhochrosite.002
- ☒ mnrhochrosite.003
- ☒ mnrhodochrosite.100
- ☒ mnrhodochrosite.101

E k R q kq

E k R q

0 1 2 3 kw

v Plotting options

E k R q Stack Ind PF

- ☒ mu(E)
- ☒ background
- ☐ pre-edge line
- ☐ post-edge line
- ☐ Normalized
- ☒ Derivative

Emin: -40 Emax: 70

- Arc tangent
- error function
- Gaussian
- Lorentzian

➤ centroids, amplitudes, and widths

➤ Levenberg-Marquardt non-linear least-squares minimization

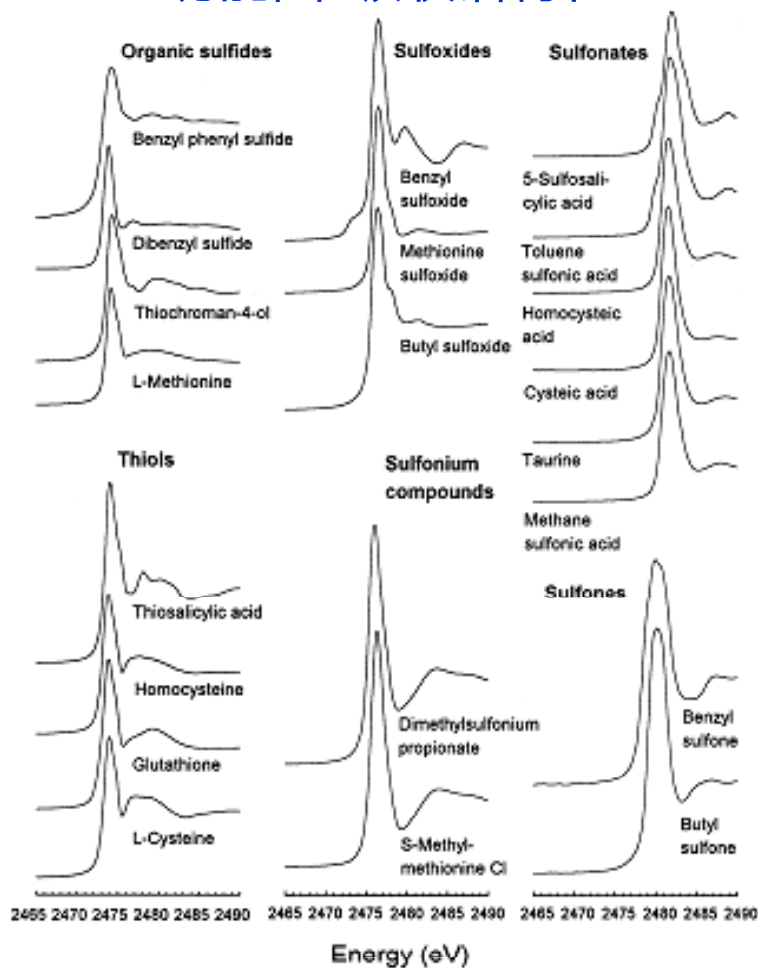


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

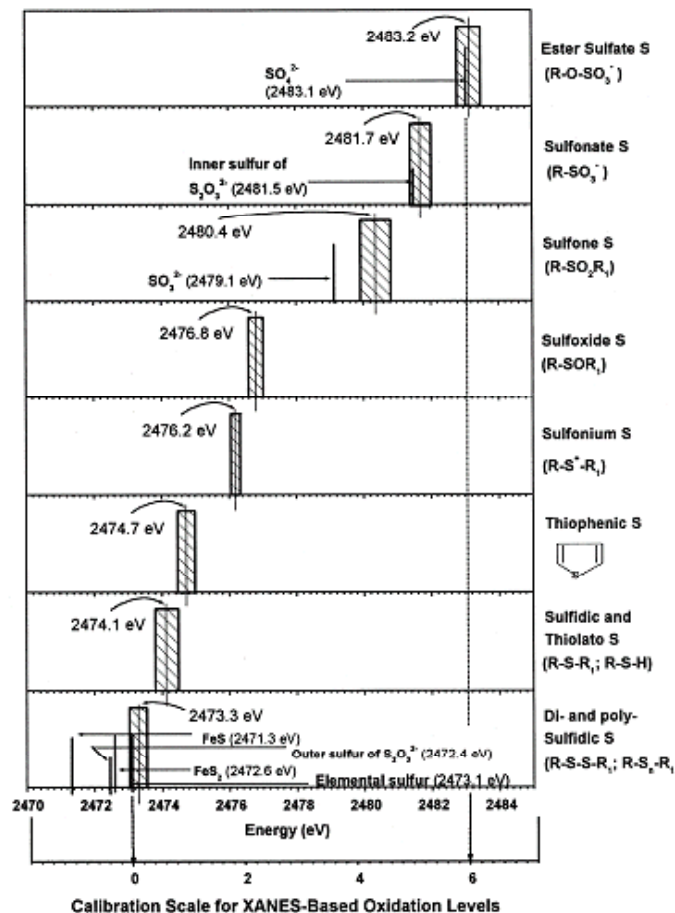
PeakFit 应用举例



功能团-吸收谱特征

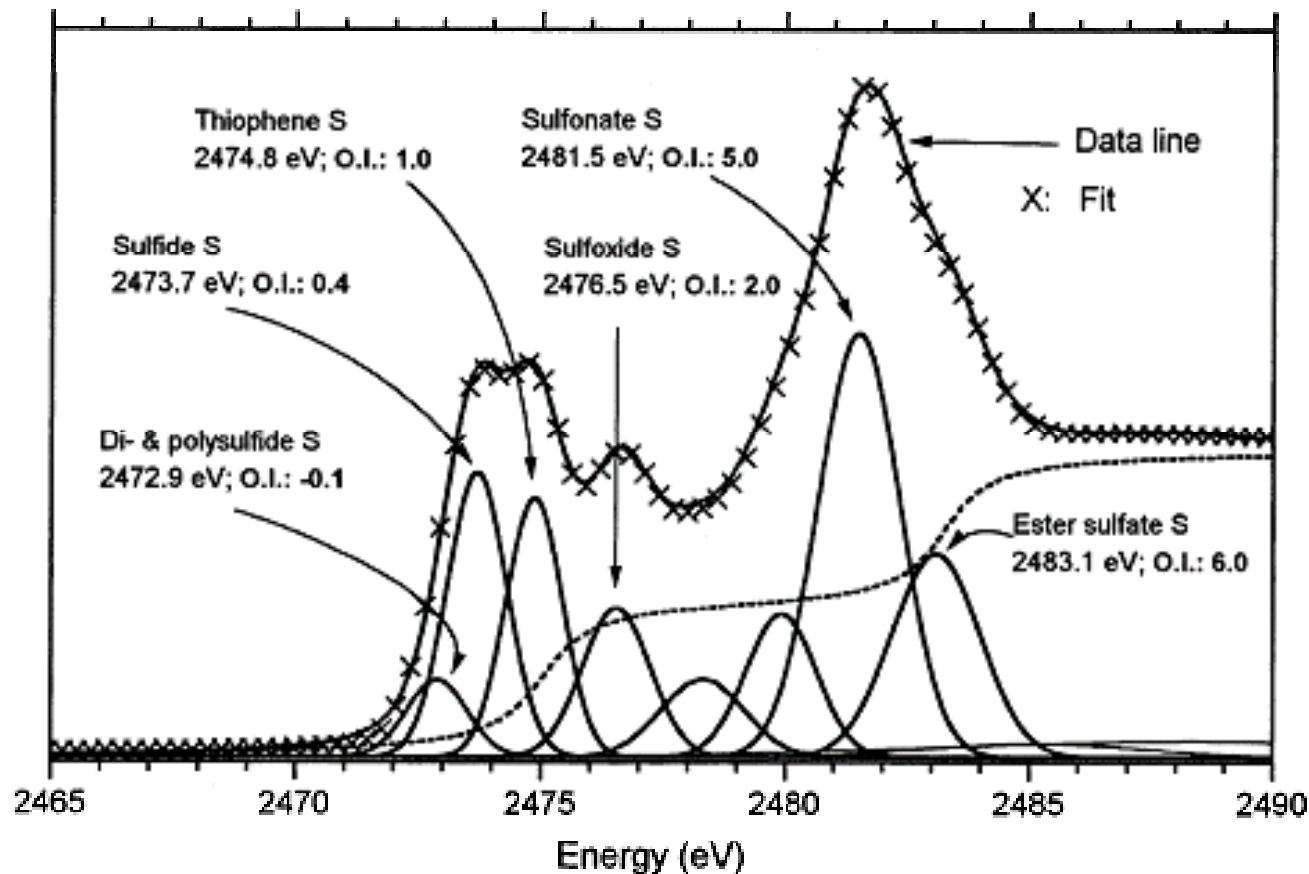
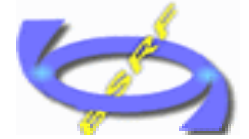


价态-白线峰位置



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

PeakFit 应用举例

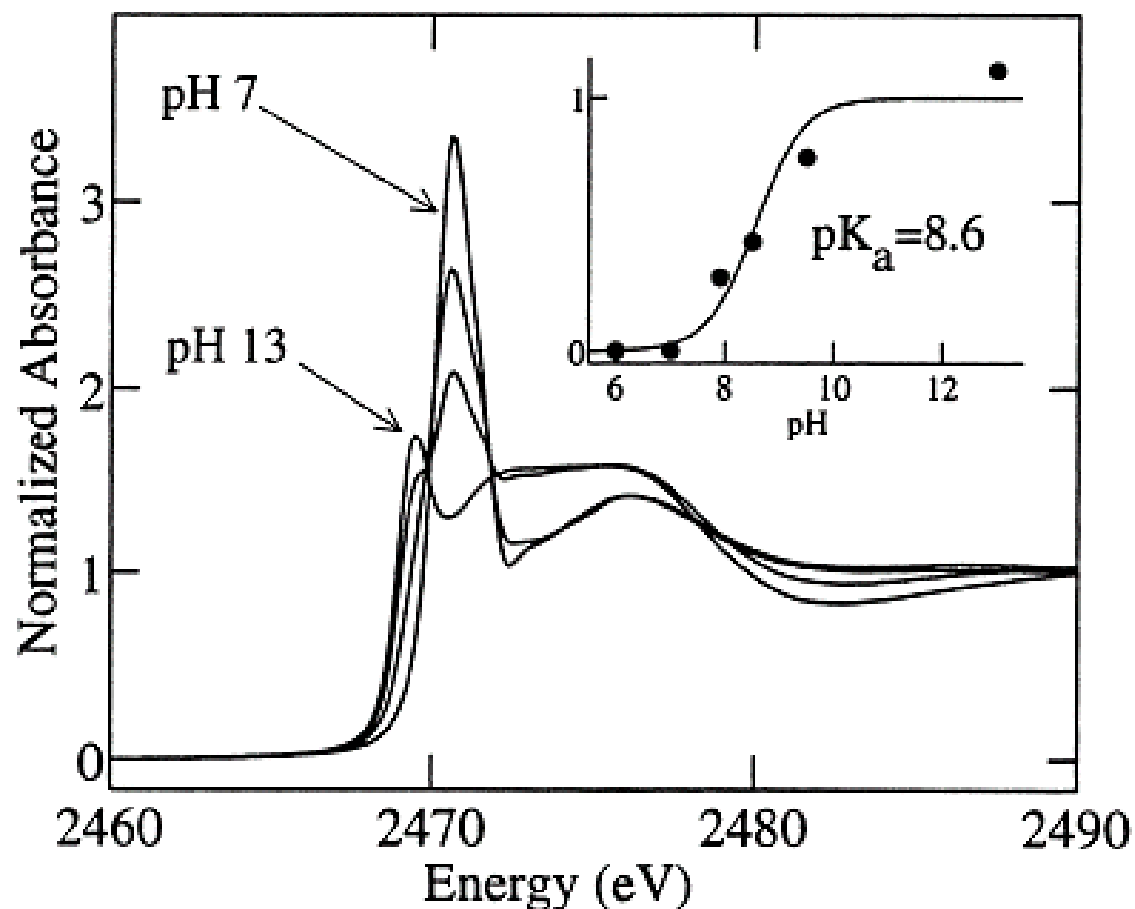


A.Vairavamurthy. Using X-ray absorption to probe sulfur oxidation states in complex molecules. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1998;54(12):2009-2017.



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

PeakFit 应用举例

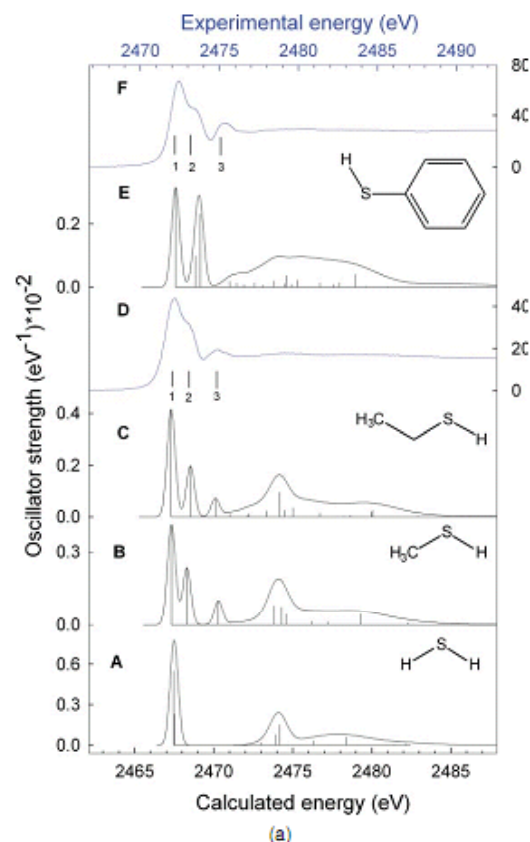


I.J. Pickering, R.C. Prince, T. Divers, and G.N. George. Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy for determining the chemical speciation of sulfur in biological systems. FEBS Letters. 1998;441(1):11-14.

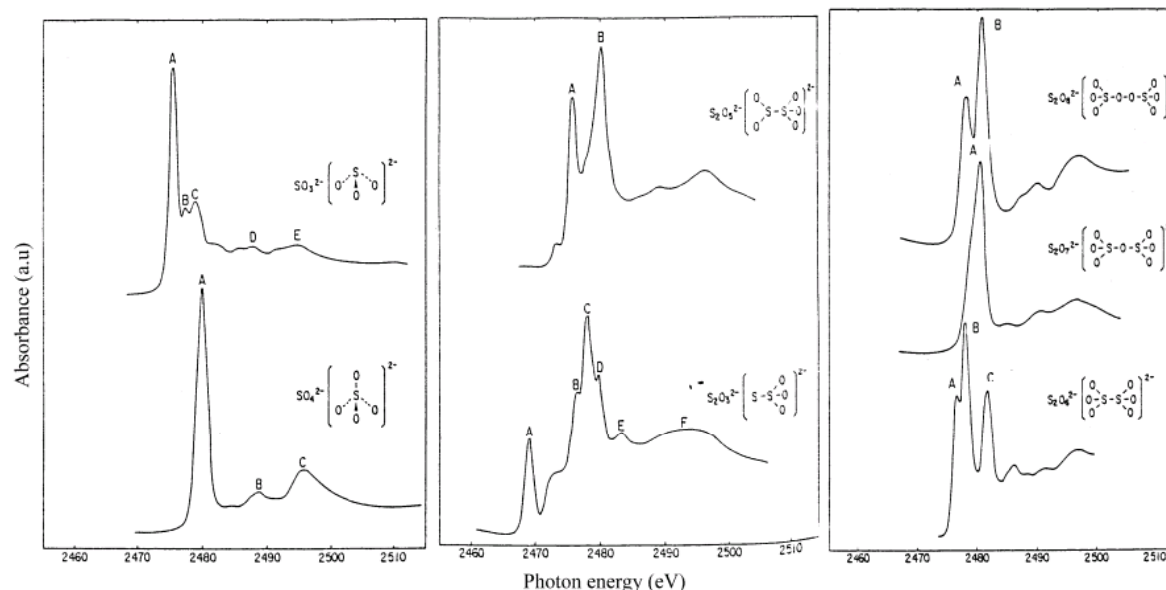


北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

PeakFit 应用举例



指纹效应



S. Beyhan. Sulfur 1s near-edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) of thiol and thioether compounds. J. Chem. Phys. [10.1063/1.3602218]. 2011;134(24):244304.

S.C.B. Myneni. Soft X-ray Spectroscopy and Spectromicroscopy Studies of Organic Molecules in the Environment. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002;49(1):485-579.



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

PeakFit 应用举例

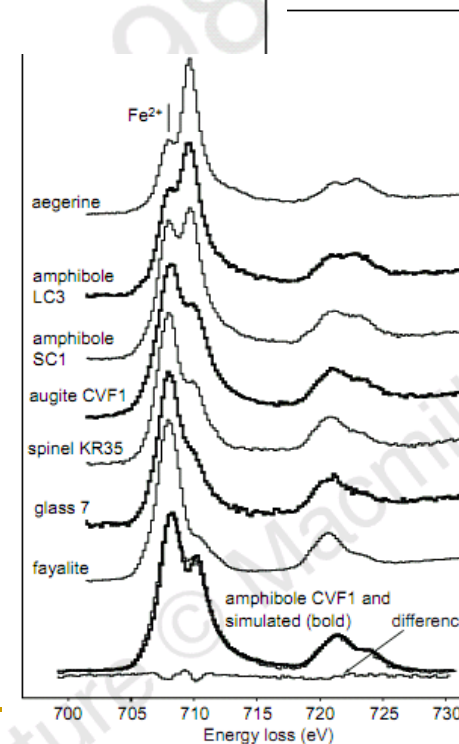
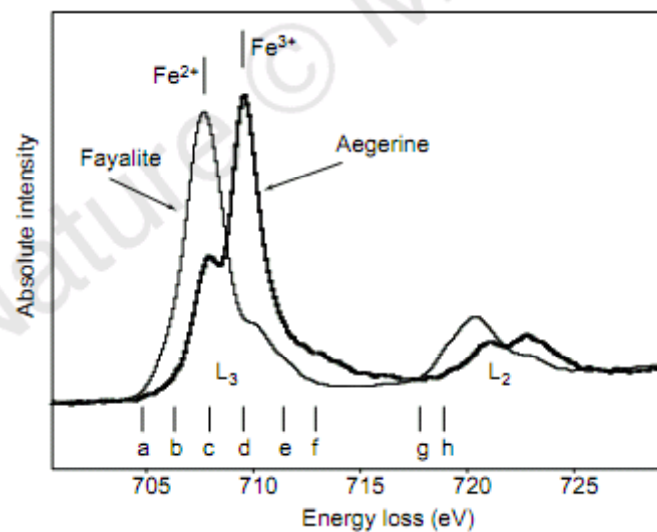
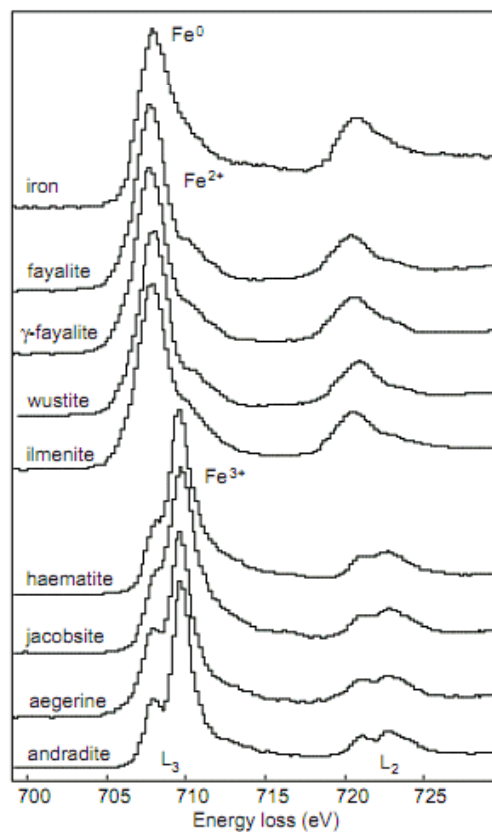
letters to nature



Nature. 1998;396(6712):667-670.

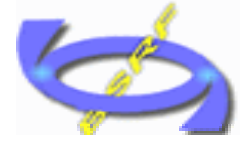
Ratios of ferrous to ferric iron from nanometre-sized areas in minerals

Laurence A. J. Garvie* & Peter R. Buseck*†



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班，2011年12月7-8日

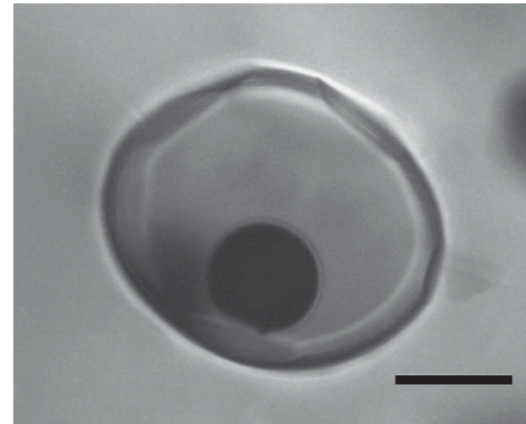
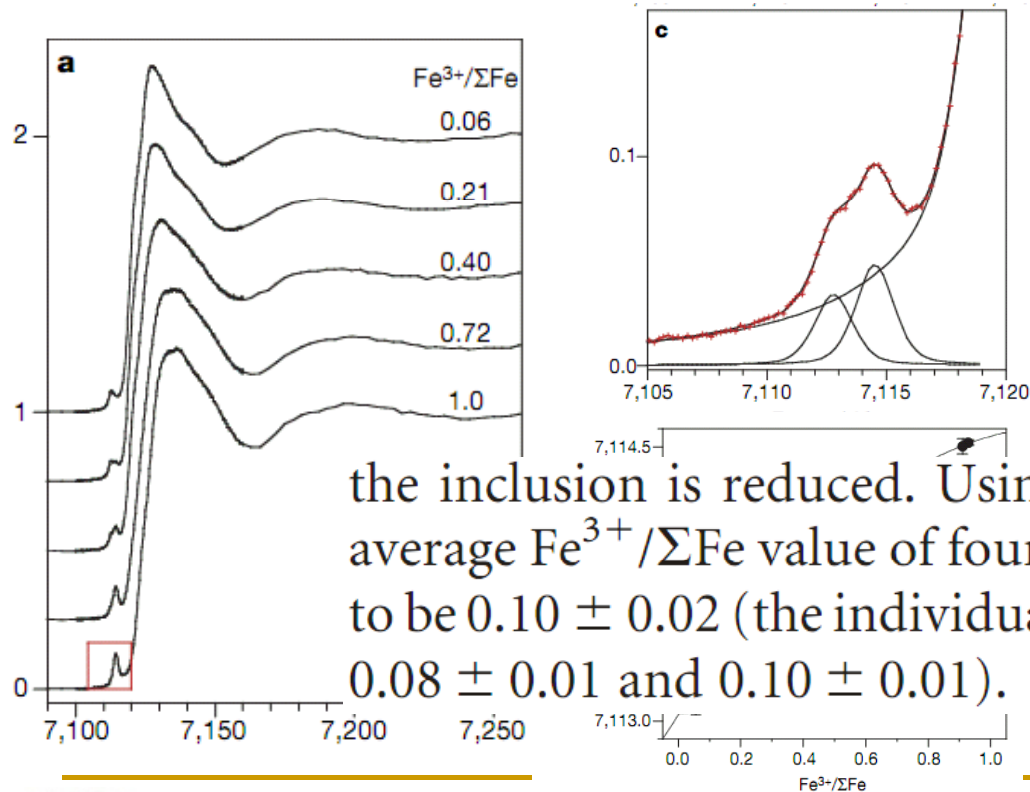
PeakFit 应用举例



Oxidation state of iron in komatiitic melt inclusions indicates hot Archaean mantle

Nature, 2008; 455(7215): 960-963.

Andrew J. Berry¹, Leonid V. Danyushevsky², Hugh St C. O'Neill³, Matt Newville⁴ & Stephen R. Sutton^{4,5}



the inclusion is reduced. Using the calibration curve in Fig. 2, the average $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ value of four komatiite inclusions was determined to be 0.10 ± 0.02 (the individual values were 0.10 ± 0.01 , 0.11 ± 0.03 , 0.08 ± 0.01 and 0.10 ± 0.01).



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日

参考文献



I.J. Pickering, R.C. Prince, T. Divers, and G.N. George. Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy for determining the chemical speciation of sulfur in biological systems. FEBS Letters. 1998;441(1):11-14.

A.Vairavamurthy. Using X-ray absorption to probe sulfur oxidation states in complex molecules. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1998;54(12):2009-2017.

S.C.B. Myneni. Soft X-ray Spectroscopy and Spectromicroscopy Studies of Organic Molecules in the Environment. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002;49(1):485-579.

J.H. Cai, E. Morris, and C.Q. Jia. Sulfur speciation in fluid coke and its activation products using K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy. Journal of Sulfur Chemistry. 2009 ;30(6):555-569.





谢谢大家!



北京同步辐射装置EXAFS谱分析讲习班, 2011年12月7-8日