

无标样 X 射线定量分析联立方程组 稳定性的统计判据

郭常霖 黄月鸿

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

1990 年 10 月 24 日收到; 1992 年 1 月 13 日收到修改稿

本文详细分析大量的无标样定量方程组的各种判别因子与解误差间的关系, 找出定量判断方程组稳定性的因子 g 。可根据不同样品组合构成的方程组的 g 因子大小来选择常态方程, 抛弃病态方程, 从而提高结果的精度和可靠性, 改善无标样 X 射线定量方法的实用性。

PACC: 6110F; 0250

一、引 言

多数 X 射线物相定量分析方法, 如内标法、外标法、K 值法、增量法等, 都需要纯标样。不少化合物符合标准的纯标样往往不容易得到, 这给实际的定量分析带来许多困难。近年发展起来的不需纯标样的无标样法^[1,2]是 X 射线定量分析方法的一个重要进展。若有含 n 个物相的试样 m 个, 且 $m \geq n$ 时, 就可直接用无标样定量方程组

$$\sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{I_{ij}}{I_{ii}}\right) x_{ii} \mu_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, t, \dots, m,$$
$$\sum_{i=1}^n x_{ii} = 1 \quad (1)$$

解出试样 t 中各个物相的含量 x_{ii} 。式中 I_{ij} 为第 j 个试样中第 i 相的特定衍射线的强度, μ_i 为第 i 相的质量吸收系数。

然而在实际工作中发现, 有时求出的解误差很大。这是因为把带有误差的衍射强度测量值 I_{ij} 作为方程组的系数时, 在解方程的过程中, 误差的传递和叠加而使解出的含量 x_{ij} 结果出现较大的误差^[3]。解决病态方程组的问题对无标样 X 射线定量分析的应用有着重要的意义。

一个方程组的稳定性, 即误差的传递和叠加的程度, 由该方程组的组合方式而定。因此, 解的误差 δ 取决于方程组系数(即测量值)的误差 δ 和系数组合方式。提高强度的测量精度或用最小二乘法处理数据都可减小误差 σ 。然而最小二乘方程组仍有可能为病态方程组, 如果再用统计的抛弃平均法处理数据^[4], 则结果可有较大的改善。

但上述方法并未分析方程组的稳定性对解的误差 δ 的影响。了解这一影响可以知道

无标样 X 射线定量分析的误差状况。并可用方程的稳定性作为抛弃平均法的依据之一，以改善抛弃平均法的结果。本文详细分析无标样 X 射线定量方程组稳定性与误差间的关系。

二、影响无标定量方程组稳定性的因素

无标样 X 射线定量方程组为 n 阶线性代数方程组

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b}, \quad (2)$$

$\mathbf{A} = [a_{pq}]$ 为 n 阶系数方阵，由强度 I_{ij} 组成，包含实验误差。 $\mathbf{b} = [b_p]$ 为 n 维向量实际上由常数构成。 $\mathbf{x} = [x_q]$ 为 n 维向量即为待解的相组成含量。根据数学摄动分析理论对误差的分析，当系数矩阵有微小变化 $\Delta\mathbf{A}$ 时，解也有相应变化 $\Delta\mathbf{x}$

$$\frac{\|\Delta\mathbf{x}\|}{\|\mathbf{x}\|} \leq \|\mathbf{A}\| \cdot \|\mathbf{A}^{-1}\| \frac{\|\Delta\mathbf{A}\|}{\|\mathbf{A}\|}, \quad (3)$$

式中 $\|\mathbf{x}\|$, $\|\mathbf{A}\|$ 和 $\|\mathbf{A}^{-1}\|$ 为向量 \mathbf{x} , 矩阵 \mathbf{A} 和逆矩阵 \mathbf{A}^{-1} 的范数。如

$$\|\mathbf{A}\| \equiv \max_p \sum_{q=1}^n |a_{pq}|. \quad (4)$$

从(3)式可知，条件数 $\text{cond}\mathbf{A} \equiv \|\mathbf{A}\| \cdot \|\mathbf{A}^{-1}\|$ 相当于对系数矩阵相对误差的放大倍数，它反映方程组的好坏或病态的程度。然而，我们对实际方程的分析表明^[4]，对方程组好坏程度起明显作用的是条件数中的逆矩阵的范数 $\|\mathbf{A}^{-1}\|$ 。但是，(3)式是一个不等式，这种判断只是相对而言的，还不能给出一个定量的关系，只在趋势上反映出解 x_q 对原始数据 I_{ij} 变化的灵敏程度。为了从统计定量的水平上给出方程组稳定性的判别因子，必须对构成病态方程的其他可能因素作一分析。方程组(2)式的解为

$$x_q = \det\mathbf{A}_q / \det\mathbf{A}, \quad (5)$$

$\det\mathbf{A}$ 为矩阵 \mathbf{A} 的行列式， \mathbf{A}_q 为用方程右端向量 \mathbf{b} 替换系数矩阵 \mathbf{A} 的第 q 列而得的矩阵。由(5)式知，下列情形可能使解的误差很大，即方程可能是病态的^[5]：

1. 行列式 $\det\mathbf{A}$ 值很小。
2. 方程组的某些方程近似地线性相关。定义相关性因子为

$$R \equiv \max_q \left(\frac{1}{q} \sum_q \frac{a_{\alpha q}}{a_{\beta q}} - \frac{a_{\alpha q}}{a_{\beta q}} \right) / \frac{1}{q} \sum_q \frac{a_{\alpha q}}{a_{\beta q}}, \quad (6)$$

即系数矩阵的某两行 α, β 的同一列元素相除值与各列该值的平均值之间相对误差中之最大值。 R 越小则该两方程越相关， $R = 0$ 则完全相关。

3. 矩阵元素间的数量级相差很远，特别是同一行元素间的数量级相差很远。定义这两种差异因子为

$$\begin{aligned} D &= a_{\max} / a_{\min}, \\ D' &= \max_p [(a_p)_{\max} / (a_p)_{\min}]. \end{aligned} \quad (7)$$

必须选取大量试样组构成的联立方程组对上述三种因素与矩阵的条件数或逆矩阵的范数进行统计计算。

三、稳定性判别因子

为使统计结果尽可能可靠,必须计算几千组联立方程组。若取实际试样进行测定,实验工作量太大。本文选用了计算法。

设有一 n 个物相含量 x_{ij} 已知且各相强度 I_{ij} 已测定的标准样品 s 和另一含有相同物相的假定试样 j , 对这两试样中的同一物相 i 有

$$\frac{I_{ij} - \mu_s x_{ij}}{I_{is} - \mu_s x_{is}} = \frac{\mu_j x_{ij}}{\mu_j x_{is}},$$

$$\mu_j = \sum_{i=1}^n \mu_i x_{ij}, \quad \mu_s = \sum_{i=1}^n \mu_i x_{is}, \quad (8)$$

式中 μ_s 和 μ_j 分别为参考试样 s 和假定试样 j 的质量吸收系数。可见只要事先假定试样 j 的物相含量 x_{ij} , 并知道各物相的质量吸收系数 μ_i , 则可求出试样 j 各相强度 I_{ij} 。

利用文献 [2] 表 1 参考试样缺相无标样法的参考试样 0* 所列出的 $\text{ZnO}-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三相强度测量数据 I_{ij} 和理论配比 x_{ij}^* , 计算出三相各种不同配比(5%, 10%, 15%, ..., 95%)的假定试样 j 的强度 I_{ij}^* 。但是,这种理论计算强度是不带有相对误差的,若以此种强度数据代入任何 X 射线定量方法的方程组中求 x_{ij} , 其结果必定与 j 试样的原假定配比相同。即使该方程组是病态方程,两者的偏差也很小。只有方程组严重病态时,由于计算机字长有限,计算强度 I_{ij}^* 有效数字进位造成的微小偏差被极度放大而致解 x_{ij} 与原假定配比 x_{ij}^* 有少量偏差。为了检验方程组的稳定性,必须按文献[4]中提出的办法在计算值 I_{ij}^* 中随机引入一定的误差值 σ , 令 $I_{ij} = I_{ij}^*(1 \pm \sigma\%)$ 。据此得到的 m 个 j 样品,既有带一定百分误差的强度值 I_{ij} , 也已知原设配比 x_{ij}^* 。对三相试样,从任何三个 j 样品的 I_{ij} 代入(1)式就可求出配比 x_{ij} , 从而可得到与原设配比的绝对偏差 δ^a 和相对偏差 δ^r

$$\delta_{ij}^a = |x_{ij}^* - x_{ij}|, \quad \delta_{ij}^r = |x_{ij}^* - x_{ij}|/x_{ij}^*, \quad (9)$$

δ^a 和 δ^r 代表由这三个样品 I_{ij} 组成的(1)式的误差状态。由于方程组(1)或(2)的矩阵 \mathbf{A} 的系数 a_{pq} 由 I_{ij} 和 μ_i 组成,为已知量,故可求出对应于该方程组的下列因子: $\det \mathbf{A}, R, D, D', \|\mathbf{A}^{-1}\|$ ((6), (7), (4) 式)。比较这些因子与误差 δ^a, δ^r 的关系可以找出影响方程组稳定性的主要因素。对于每个三相样品, δ_{ij}^a 和 δ_{ij}^r 各有三个,本文只取出其中最大的绝对偏差和相对偏差,分别记为 δ_m^a 和 δ_m^r 。求方程相关性因子 R 时,原应将方程组中两个方程组合比较,并取其最小值。但在三个样品组成的方程组(1)中,只有 $j \neq t$ 的两个方程可以比较,故只有一组,只有一个 R 值。

按上述方法设测量误差 $\sigma = 2\%$ 计算出 171 个假定试样的 I_{ij} 。随机选取每三个试样组成方程组(1)共 9000 组。计算得出 9000 套 $\det \mathbf{A}, R, D, D', \|\mathbf{A}^{-1}\|, \delta_m^a, \delta_m^r$, 典型的 20 套列于表 1。9000 套 δ_m^r 的百分分布 f 如图 1 所示。按 $\pm\sigma$ 为 4% 定 $\delta_m^r < 4\%$ 为常态方程则只有 25%。负解方程组占 3%。

对这带有通常测量误差 $\pm 2\%$ 的 9000 组方程组的数据所作的分析得到如下结果:

(1) R 因子数值在(0—200)% 之间。大多数方程是完全不相关的。 $R > 50\%$ 的方

表 1 9000 组无标样定量方程组中典型的 20 组各种因子与误差数据

δ_m^* (%)	δ_m^r (%)	$ \det \mathbf{A} $ ($\times 100$)	R (%)	D	$\ \mathbf{A}^{-1}\ $	$\sqrt{ \det \mathbf{A} / \ \mathbf{A}^{-1}\ ^2}$ ($\times 100$)
4321	17284	0.13	179	5750	77	6.0×10^{-6}
3219	9370	0.02	5.8	38	103	1.3×10^{-6}
1190	3967	0.06	5.0	67	36.8	1.8×10^{-5}
407	2291	0.56	17.9	120	7.7	1.3×10^{-3}
143	409	0.87	10.0	54	3.35	8.3×10^{-3}
80	520	1.49	9.1	36	2.07	0.03
44	294	2.54	9.4	35	1.10	0.13
31.0	609	22.2	195	6916	1.39	0.24
16.2	65	3.8	13.7	37	0.75	0.34
11.6	46	5.2	26.2	79	0.68	0.49
5.8	23.3	8.6	56	60	0.60	0.82
3.51	14.0	11.7	123	43	0.57	1.07
2.14	13.6	109	66	211	0.74	1.93
1.38	10.4	200	174	168	0.71	2.83
0.98	3.9	267	73	366	0.72	3.18
0.53	2.11	303	48	472	0.72	3.35
0.38	0.85	191	100	21340	0.54	4.68
0.17	0.58	79	68	84	0.41	5.17
0.12	2.30	2533	177	546	0.90	6.15
0.03	0.64	3389	183	559	0.90	7.14

程组约占方程组总数的 85%，其中病态方程占二分之一以上，病态与否及病态程度与 R

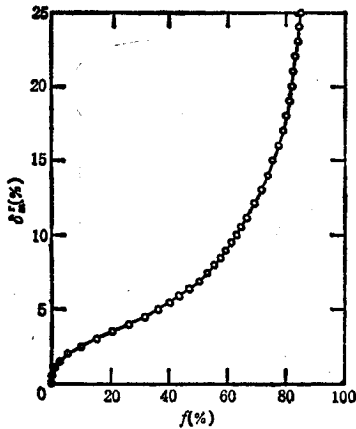


图 1 9000 组无标样 X 射线定量方程组解误差 δ_m^* 的统计分布百分值 f

数值没有关系。如表 1 数据第 1 行的方程组， $R = 179\%$ ，但却是极严重病态的。 $R < 10\%$ （较为相关的方程）约占方程组总数的 1%，这些方程组大多数是病态的，其中只有十分之一的方程组是非病态的。如 $R = 4.03\%$ 的一个方程组，其 $\delta_m^* = 0.32\%$ ， $\delta_m^r = 5.30\%$ 。因此， R 因子不能作为判别方程组稳定性的定量判据，最多只能定性地认为 R 很小的方程很可能是病态的。

(2) D 和 D' 因子数值分别在 1—25000 和 1—15000 之间，大多数 D 和 D' 值小于 50， $D > 100$ 的仅占 3%。这两个因子的数值对 δ_m^* 及 δ_m^r 没有直接影响。如表 1 中的一个方程组 $D = 21340$ ($D' = 11420$)，其 $\delta_m^* = 0.38\%$ ， $\delta_m^r = 0.85\%$ ，

是典型的非病态方程。而另一方程组 $D = 38$ ，其 $\delta_m^* = 3279\%$ ， $\delta_m^r = 9370\%$ ，却是典型的严重病态方程。因此， D 和 D' 因子不能作为稳定性的判据。

(3) 从统计上看， $|\det \mathbf{A}|$ 和 $\|\mathbf{A}^{-1}\|$ 值都反映方程的病态程度。从表 1 明显看出， $|\det \mathbf{A}|$ 值小或 $\|\mathbf{A}^{-1}\|$ 值大的方程组一般是病态的。但若从定量角度分析则存在两个问题：一是因子数值的数量级相差较大；二是 δ_m^* 值相近的方程其 $|\det \mathbf{A}|$ 值相差很大

(如 $\delta_m^* = 0.17\%$ 的 $|\det A| = 7900$, 而 $\delta_m^* = 0.12\%$ 的 $|\det A| = 253300$) 或者 δ_m^* 值相差很多的方程其 $\|A^{-1}\|$ 值相差很小(如 $\delta_m^* = 0.03\%$ 的 $\|A^{-1}\| = 0.90$, 而 $\delta_m^* = 44\%$ 的 $\|A^{-1}\| = 1.10$).

从上述分析可知, 无标样 X 射线定量分析联立方程组稳定性判别可用某种 $|\det A|$ 和 $\|A^{-1}\|$ 的函数 g 来判别. 对上述 9000 个方程数据的统计分析表明, 用如下函数较好:

$$g = \frac{\sqrt{|\det A|}}{\|A^{-1}\|^2} \times 10^{-2}. \quad (10)$$

该值列于表 1 的最后一行.

四、 g 因子与误差的统计关系

以 g 为横坐标, 以 $y = 100\delta_m^*$ 或 $y = 20\delta_m^*$ 为纵坐标作图, 每一个方程组的解 $g-\delta_m^*$ 或 $g-\delta_m^*$ 在图上为一点. 上述 9000 组方程的解在两个图上的点的统计分布基本相同, 比较集中于一个曲线带内, 如图 2 的 8, 9, 10, 11 区集中 75% 的点. 平均峰值曲线 B 的方程为

$$y_B = \frac{5}{(g + 0.45)^3} + 0.25. \quad (11)$$

为了详细给出数据点统计分布的定量结果, 把图 2 分成由 14 条曲线分割成的 15 个区. 这些曲线的方程为

$$y_\xi = \frac{5}{(g + 0.15\xi - 0.90)^3} + (2.50 - 0.25\xi), \quad (12)$$

其中 $\xi = 1, 2, 3, \dots, 14$. 然后统计各区中数据点的百分数. 为使结果更合理, 试分析无标样定量方程(1)式. 当 n 个试样均含 n 个相时, 可用其中任一试样作为 i 试样, 列出(1)式, 求出该试样各相含量 x_{ii} . 利用单标样法^[6]公式

$$x_{ij}^{-1} = \frac{I_{ij}}{x_{ii}I_{ij}} \sum_{i=1}^n \frac{x_{ii}I_{ij}}{I_{ii}} \quad (13)$$

求出其它 $(n-1)$ 个试样的各相含量 x_{ij} . 用(13)式求出的 x_{ij} 与 x_{ii} 的误差相同. 当改换另一试样作 i 试样时, 又可列出另一个(1)式, 连同(13)式可求出另一套 x_{ij} . 因此可以得到 n 套 x_{ij} 值以及误差值 δ_m^*, δ_m^* 和 g 值. 对 9000 组试样组合的计算表明, 每个组合的 $n=3$ 套 g 值虽不同, 但 δ_m^* 却十分接近. 为使结果更合理, 在作统计计算时均取每个组合中三套 g 值中的最小 g 值作为横坐标值. 而 δ_m^* 值取任何一套或三套的平均值其统计结果都是差不多的, 取其平均值. 图 2 给出按此方法计算的 15 个区的数据点出现的百分数 η . 可见数据点集中在曲线 B 即 y_8 附近. 第 9, 10 两区(划斜线带)的数据点约占二分之一. 第 7 至 12 区带内集中 90% 的点. 在 y_1 曲线外没有点. 分区号 ξ 和点百分数 η 关系如图 3. 可见点分布比较集中.

图 2 的 g 因子与误差的统计数据表明, 这种关系是连续下降的函数. g 越大则方程组稳定性越好. 因此可以用 g 因子作为无标样 X 射线定量方程组稳定性的判据. 一般可以用平均值曲线 B 即 y_8 的函数关系估计解的误差. 但若计及更大的保险系数, 则可用曲线 C

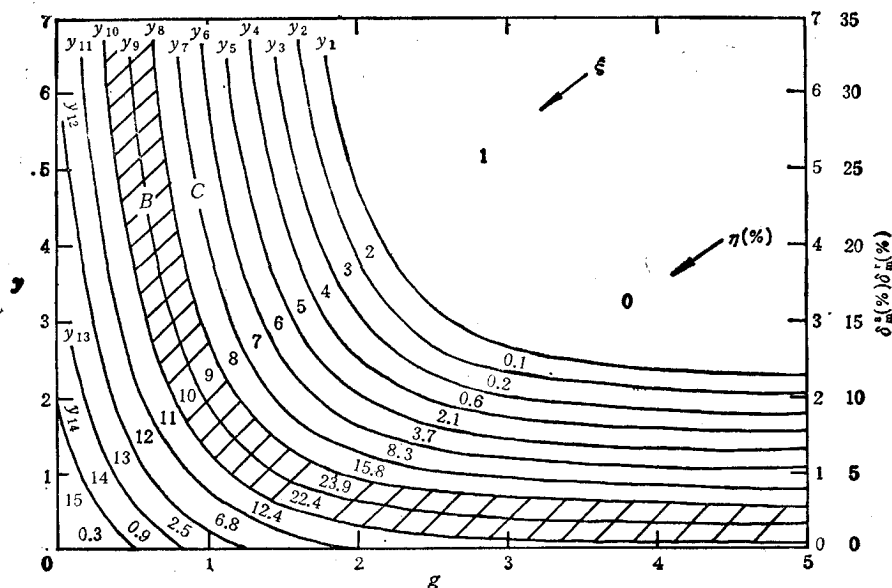


图2 9000组无标样X射线定量方程组的 g 因子与解误差的统计关系

即 y_i 的函数关系估计解的误差。C 曲线以下区域(第 8 至 15 区)中的数据点占 85% (若计及相邻的第 7 区则占 93%)。例如,有含三相的试样三个组合成一试样组。排出的三套定量方程组最小的 g 值为 3, 则以 y_9 和 y_7 作为判别依据时, 无标样方程组解出的误差 δ_m^* 不超过 1.9% 和 4.5%。从图 2 可知, 一般而言, 方程组的 $g > 3$ 为常态方程, $g < 0.5$ 为重度病态方程。

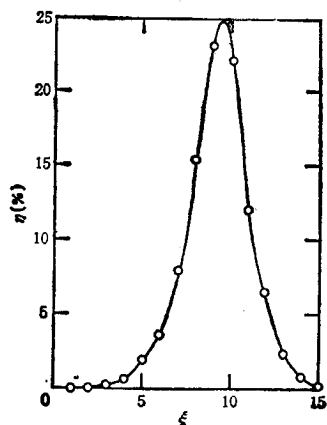


图3 在图2各个分区内数据点的百分数 η 与分区号 ξ 的关系曲线

应当指出, 上述统计结果是在测量误差 σ 定为 2% 时得到的。计算表明, σ 不同时同一方程组的 g 值相差不大而解的误差约增大 $\sigma/2$ 倍, 即图 2 纵坐标值 δ_m^* , δ_m^* 应增大 $\sigma/2$ 倍。

本文方法和统计结果同样适用于对 X 射线定量最小二乘法以及其他 X 射线衍射数据计算方法 (如精确测定晶胞参数的最小二乘法和非立方晶系线对法^[7])

的联立方程组稳定性的判别中。

- [1] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 147; **12**(1979), 582.
- [2] 郭常霖、姚公达, 物理学报, **34**(1985), 1451.
- [3] 郭常霖、黄月鸿, 金属学报, **27**(1991), B202.
- [4] 郭常霖、黄月鸿、姚公达、刘颖吉, 物理学报, **34**(1985), 567.
- [5] 冯康等编著, 数值计算方法, 国防工业出版社, 北京, (1978), 第 275 和 277 页.
- [6] 郭常霖, 无机材料学报, 1992 年待发表.
- [7] 郭常霖、马利泰, 科学通报, **27**(1982), 467.

STATISTICAL CRITERION FACTOR OF THE STABILITY OF THE SIMULTANEOUS EQUATIONS FOR X-RAY QUANTI- TATIVE PHASE ANALYSIS WITHOUT STANDARDS

GUO CHANG-LIN HUANG YUE-HONG

Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 24 October 1990; revised manuscript received 13 January 1992)

ABSTRACT

In this paper, a detailed analysis of the relationship between various criterion factors and result errors of a lot of simultaneous equations for X-ray quantitative phase analysis is carried out and the factor g for quantitative criticizing the stability of the equations is found. According to the g factor of the different equations composed by the different samples combination, one can select the normal equation to get the precise results. Practical quantitative analysis have proved that the new method is quite explicit and applicable.

PACC: 6110F; 0250