

无标样 X 射线定量分析最小二乘法 方程的稳定解

郭常霖 黄月鸿

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

1992 年 9 月 25 日收到

无标样法是 X 射线定量分析的重要方法. 无标样定量联立方程中经常出现的病态方程使定量结果出现很大的误差. 最小二乘法方程组在某些组合情况下也会出现严重的病态方程. 本文提出可以获得可靠的稳定解的无标样 X 射线定量最小二乘法. 指出不同样品数及组合条件下获得稳定解的计算方法: 直接最小二乘法、算术平均法、稳定性因子判别法.

PACC: 6110F; 0250

一、引 言

无标样定量方法^[1,2]是 X 射线衍射定量分析的最重要方法. 用这一方法获得定量结果时必须解联立方程^[2]. 可能出现的病态方程是影响结果精确度和可靠性的严重问题^[3]. 用最小二乘法处理大量实验数据在消除实验误差方面效果比较好, 在 X 射线衍射精确测定点阵常数时得到广泛的应用^[4]. 最小二乘法方程组同样存在病态问题^[5], 但随着统计实验数据的数量增多而病态几率趋于减小. 在点阵常数测定中, 一个试样物相的衍射图谱可以测定出许多衍射线位置数据, 用最小二乘法时病态方程问题不严重. 然而, 无标样 X 射线定量分析则不同, 一个试样一个物相只能取出一个数据求解物相含量. 若要测定大量试样以取得足够多的实验数据, 这在取样和实验测定上都十分麻烦和困难. 在实际的无标样 X 射线定量中, 待测试样一般均为有限的几个. 找出求得稳定解所需的最低试样数条件对无标样 X 射线定量最小二乘法的应用具有实际意义. 本文对无标样 X 射线定量最小二乘法方程组的稳定性与试样数条件之间的关系作了统计分析, 提出可获得稳定解的几种方法.

二、无标样定量最小二乘方程

若有含 n 个物相的试样 m 个, 且 $m \geq n$ 时, 无标样定量联立方程组为

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

$$\sum_{i=1}^n x_{ui} = 1, \quad (2)$$

式中 I_{ij} 为第 j 个试样中第 i 相特定衍射线的强度, μ_i 为第 i 相的质量吸收系数. (2) 式为

试样 t 中各个物相含量 x_u 的归一化表达式. (1) 式有 $m-1$ 个方程 (不含 $j=t$ 的方程), 为求试样 t 中 n 个物相含量 x_u , 必须从 (1) 和 (2) 式中取 n 个方程联立求解. 但 (1) 式各方程等式右边为零, 若 n 个方程都取自 (1) 式, 则无法求解. 故 (2) 式必须包含在所取的联立方程中. 为了避免 (1), (2) 式的不等价以及 (1) 式等式右边为零造成最小二乘法求解困难, 必须将 (1) 式加以变换. 将 $i=s$ 项移至等式右边, 并两边除以 x_u

$$\sum_i \left(1 - \frac{I_{ij}}{I_u}\right) y_u \mu_i = - \left(1 - \frac{I_{ij}}{I_u}\right) \mu_s \quad i = 1, 2, \dots, s-1, s+1, \dots, n, \quad (3)$$

式中 $y_u = x_u/x_s$, (3) 式的矩阵表示式为

$$Ay = b. \quad (4)$$

当 $m > n$ 时, 系数矩阵 A 为非方阵, 矩阵元素 $a_{ji} = (1 - \frac{I_{ij}}{I_u}) \mu_i$, $b_j = - (1 - \frac{I_{sj}}{I_u}) \mu_s$. 最小二乘法的正则方程为

$$A^T Ay = A^T b. \quad (5)$$

A^T 为矩阵 A 的转置矩阵. 因此, (4) 式的最小二乘法的解为

$$y = (A^T A)^{-1} A^T b, \quad (6)$$

$(A^T A)^{-1}$ 为 $(A^T A)$ 的逆矩阵. 从 (6) 式解出各 y_u 值后, 代入从 (2) 式变化而得的下式:

$$\sum_i y_u = x_u^{-1} - 1 \quad i = 1, 2, \dots, s-1, s+1, \dots, n, \quad (7)$$

可求得 x_u , 从而可得到其他所有的 x_u 值.

(5) 式即为各物相吸收系数已知时的无标样定量最小二乘法方程. 与作者的通用无标样定量法^[2]一样, 试样是可以缺相的, 其缺相规则与文献^[2]相同.

当吸收系数未知时, 可以采取分别混样法进行无标样定量分析^[2]. 其联立方程组为

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_{ij}}{I_u} \cdot \frac{I_u - I_{i(t+j)}}{I_{i(t+j)} - I_{ij}} \cdot \frac{w_t}{w_j} \cdot x_u = 1 \quad j = 1, 2, \dots, t-1, t+1, \dots, m, \quad (8)$$

式中 $I_{i(t+j)}$ 为重 W_t 的试样 t 与重 W_j 的试样 j 混合后的试样 $(t+j)$ 的 i 相衍射强度. 由于 (8) 式等式右边不为零, 可以直接由此方程的矩阵表示式

$$Cx = d \quad (9)$$

给出最小二乘法的正则方程 (当 $m > n+1$ 时)

$$C^T Cx = C^T d, \quad (10)$$

$$\text{式中矩阵元素} \quad C_{ij} = \frac{I_{ij}}{I_u} \cdot \frac{I_u - I_{i(t+j)}}{I_{i(t+j)} - I_{ij}} \cdot \frac{W_t}{W_j}, \quad d_j = 1 \quad (11)$$

$$\text{解为} \quad x = (C^T C)^{-1} C^T d. \quad (12)$$

当 $m = n+1$ 时, 必须将 x 转化为 $y_{ij} = x_u/x_s$, 再利用试样 t 的各相含量归一化关系式 (7), 才可进行最小二乘法处理.

三、最小二乘法方程组的稳定性

对 X 射线定量 K 值最小二乘法的实例分析^[5]表明, 最小二乘法方程同样存在病态方程, 只是病态程度比一般联立方程组要轻些、几率小些. 所举的实例是含三个物相试样的

三元一次联立方程组构成的 K 值最小二乘法方程. 这种方程是常态方程的几率为 50%, 而一般联立方程是常态方程的几率为 35% (见表 1 统计数据). 另外, 参与最小二乘法统计的试样数 m_0 增多时, 病态程度有减轻的趋势.

为了详细分析无标样 X 射线定量最小二乘法方程组 (5) 的稳定性, 对 11 个三相试样各种组合的二元一次联立方程组构成的无标样最小二乘法方程作了统计分析. 为使结果便于比较, 采用算法^[3]得出有误差的 11 个试样的各相强变 I_{ij} . 利用文献[2]表 1 无标样法的参考试样 0# 所列出的 $\text{ZnO}-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三相强度实验测量数据 I_{i0} 和理论配比 x_{i0}^* , 用下式计算出三相各种不同配比 (10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, ..., 85%) 的 11 个假定试样的理论强度 I_{ij}^* :

$$I_{ij}^*/I_{i0} = \mu_0 x_{ij}^*/\mu_j x_{i0}^*, \mu_j = \sum_{i=1}^3 \mu_i x_{ji}^*, \mu_s = \sum_{i=1}^3 \mu_i x_{i0}^*, \quad (13)$$

然后在计算值 I_{ij}^* 中随机相间引入一定的误差值 $\sigma=2\%$, 使 $I_{ij}=I_{ij}^*(1\pm\sigma)$. 据此所得到的 $m=11$ 个样品, 既有带一定百分误差 ($\pm 2\%$) 的强度值 I_{ij} , 也已知原设配比 x_{ij}^* . 将 I_{ij} 代入最小二乘法方程 (5) 求出配比 x_{ij} 后可得到与原设配比的绝对偏差 δ^* 和相对偏差 δ^*

$$\delta_{ij}^* = |x_{ij}^* - x_{ij}|, \delta_{ij}^* = |x_{ij}^* - x_{ij}|/x_{ij}^*. \quad (14)$$

因样品含 $n=3$ 个相, 故有三个 δ_{ij}^* 和三个 δ_{ij}^* , 其最大的绝对偏差和相对偏差记为 $\delta_{\max}^*$ 和 $\delta_{\max}^*$. 从 (5) 式可知, 求解的配比为样品 t . 本文样品 t 的三相配比为 15%-75%-10%, 移到等式右边的 s 相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10% 含量).

从 m 个试样中取包含 t 试样的 m_0 个试样 ($m_0 > n$) 即可组合成 $(n-1)$ 元最小二乘法方程 (5). 取作最小二乘法统计的样品数 m_0 不同时, 方程的病态程度不同. 对 11 个样品不同 m_0 各种组合的最小二乘法方程近千组作了计算和统计, 以 t 试样 ZnO 相 ($x_{1t}^*=0.15$) 和莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相 ($x_{2t}^*=0.75$) 的计算含量 x_{1t}, x_{2t} 与理论含量 x_{1t}^*, x_{2t}^* 的相对偏差 $\delta_{1t}^*, \delta_{2t}^*$ 中的最大值 $\delta_{\max}^*$ 的大小范围作为方程病态程度的判据, 统计结果如表 2 所示.

计算数据表明, ZnO 相含量相对误差平均值为莫来石相的 10 倍, $\delta_{1t}^* = 10\delta_{2t}^*$, 且大部分 δ_{1t}^* 为 δ_{2t}^* 的 5—15 倍, 所以只需统计 δ_{1t}^* 即可得出 $\delta_{\max}^*$, 并有 $\delta_{\max}^* = 0.15\delta_{\max}^*$.

表 2 统计表明, m_0 越大, 病态程度越轻. 对于 $n=3$ 的无标样定量二元最小二乘法方程, $m_0=4$ 时, 组合成的 $C_{m_0-1}^{m_0-1} = 120$ 组方程组中, 各种程度病态的方程约占一半. 中度以上病态的方程占 13%, 且有一组 $\delta_{1t}^* > 250\%$, 一组 $\delta_{1t}^* > 100\%$, 病态极为严重. 可见, $m_0=4$ 时, 任取一种组合的最小二乘法方程进行定量计算, 其结果是不可靠的. 只有 $m_0 \geq 11$ 时才可直接用任一组合的最小二乘法方程解得可靠结果. 这一 m_0 值是获得稳定解的最少样品数, 记为 M_1 .

M_1 与相数 n 有密切的关系, 因为最小二乘法方程的元数 N 与 n 有关, 在无标样定量方法中 $N=n-1$, 在 K 值联立方程法中 $N=n$. N 越大, 越易出现病态. 表 1 列出 N 不同时, $m_0 \leq 2n$ 各种组合最小二乘法方程病态程度的统计. $N=2$ 即利用本文数据统计, $N=3$ 用文献[5]的数据. 可见常态方程百分数近似与 $N+2$ 成反比. 因而有经验关系式

$$M_1 = 3(N+2). \quad (15)$$

若将某个 m_0 时所有组合的最小二乘法方程的解加以统计平均,将使结果的误差 $\delta_{\max}^a$ 明显降低. 将表 2 的各个 m_0 所有方程解取算术平均值发现,当 $m_0 \geq 6$ 时, $\delta_{\max}^a$ 都小于 5%. 但 $m_0=4$ 时, $\delta_{\max}^a$ 仍高达 9.7%, $m_0=5$ 时, $\delta_{\max}^a = 5.2\%$. 可见 $m_0 \geq 2(N+1)$ 时最小二乘法方程解算术平均可得到可靠解. 但是最少样品数 M_2 必须大于 $2(N+1)$, 不然无法组合较多的方程组. 一般要求

$$M_2 = 2(N + 2). \quad (16)$$

若可供测定的样品数不足此数时,最好用稳定性因子判别法^[3]. 无标样定量最小二乘法方程的系数(矩阵元素)的组合方式与一般联立方程法不同,故 g 因子亦有差别. 对最小二乘法方程的 g 因子与误差关系作了大最计算和分析. 结果表明,只要将联立方程法的 g 因子^[3]除以 10 即可作为最小二乘法的 G 因子

$$G = \frac{\sqrt{|\det A|}}{\|A^{-1}\|^2} \times 10^{-3}. \quad (17)$$

把表 2 中各个 m_0 值的所有方程里的 $G < 3$ 的方程均抛弃后再加以平均所得结果的 $\delta_{\max}^a$ 值都小于 5%. 所以,对于 $m_0=4$ 或 5,只要把组合方程中 $G < 3$ 的方程抛弃,取算术平均也可得到稳定解. 同样,为了有一定数量的组合方程数,要求最少样品数 M_3 为

$$M_3 = 2(N + 1). \quad (18)$$

上述的 M_1, M_2, M_3 关系式是从实例统计分析而得,并经过大量实验数据的验证. 因此,为了获得无标样 X 射线定量分析最小二乘法方程的稳定解,各种方法的最少样品数 M_1, M_2, M_3 必需符合上述经验统计判据.

表 1 几种 X 射线定量方程组($n=3$)病态程度几率统计

	最小二乘法 ($m_0 \leq 2n$)		联立方程法 (无标样定量法)文献[3]数据
	无标样定量法二元方程 (本文数据)	K 值联立法三元方程 (文献[5]数据)	
常态方程($\delta_{\max}^a < 5\%$)	63%	50%	35%
轻度病态($5\% - 10\%$)	33%	46%	30%
中度病态($10\% - 40\%$)	3%	3%	20%
严重病态($\delta_{\max}^a > 40\%$)	1%	1%	15%

表 2 m_0 不同时无标样定量最小二乘方程($n=3, N=2$)病态程度几率统计

组合样品数 $m_0 =$	4	5	6	7	8	9	10	11
组合方程数 $C_{m_0-1}^{2n-1} =$	120	210	252	210	120	45	10	1
常态方程($\delta_{\max}^a < 5\%$)	54.1%	64.7%	66.3%	72.9%	80.8%	88.9%	90.0%	100%
轻度病态($5\% - 10\%$)	32.6%	31.9%	33.3%	27.1%	19.2%	11.1%	10.0%	
中度病态	(10% - 20%)	8.3%	2.4%	0.4%				
	(20% - 40%)	1.7%	0.5%					
严重病态	(40% - 100%)	1.7%	0.5%					
	(100% - 250%)	0.8%						
	($\delta_{\max}^a > 250\%$)	0.8%						

四、获得稳定解的条件和方法

综上所述,本文提出的无标样 X 射线定量最小二乘法在一定条件下可以得到可靠的稳定解. 主要的三个方法如下:

1. 最小二乘法方程直接计算法

当可取得多于 $M_1=3(N+2)$ 个物相相同含量不同(可以缺相)的试样供测定时,可以直接用这些样品各相强度数据代入(5)式,由此单个最小二乘法方程组求解.

2. 各种组合最小二乘法方程解的算术平均法

当可取得多于 $M_2=2(N+2)$ 个上述要求试样供测定时,必须将所有 $m_0=2(N+1)$ 和 $m_0=2N+3$ 的组合共 $C_{2(N+2)}^{2(N+1)-1} + C_{2(N+2)}^{2(N+1)} - 1$ 个最小二乘法方程的解加以算术平均,所得的平均结果亦可为可靠的稳定解.

3. 最小二乘法方程组稳定性因子判别法

当只可取得多于 $M_3=2(N+1)$ 个上述要求试样供测试时,必须将所有 $m_0=2N$ 和 $m_0=2N+1$ 的组合共 $C_{2(N+1)}^{2N-1} + C_{2(N+1)}^{2N} - 1$ 个最小二乘法方程中 $G < 3$ 的加以抛弃,然后将其余解取平均.

由此可见,用无标样 X 射线定量最小二乘法获得稳定解要求足够数量的试样加以适当的组合. 如对三相试样,最少试样数要求: $M_1=12, M_2=8, M_3=6$.

[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, *物理学报*, **41**(1992), 1289.

[4] H. P. Klug and L. E. Alexander, *x-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous materials*, John Wiley & Sons, (1974), p. 597.

[5] 郭常霖、黄月鸿, *金属学报*, **27**(1991), B202.

STABLE SOLUTIONS OF THE LEAST SQUARE SIMULTANEOUS EQUATIONS IN QUANTITATIVE X-RAY PHASE ANALYSIS WITHOUT STANDARDS

GUO CHANG-LIN HUANG YUE-HONG

Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050

(Received 25 September 1992)

ABSTRACT

The X-ray phase analysis without standards is an important quantitative method. The problem of the abnormal state equation lead to the results of composition with large error. The least square simultaneous equations in some cases of combination also have the problem of the abnormal state equation. The least square simultaneous equations method in the quantitative X-ray phase analysis without standards has been proposed, from which the stable solutions can be found. The calculating methods of the stable solutions in different sample number and combination conditions are indicated.

PACC:6110F;0250