

一种实用的 X 射线无标定量相分析方法

刘 仕 子

(湖南省矿产测试利用研究所, 长沙 410007)

主题词 X射线 相定量分析 实用无标法

提 要 本文推出一种新的 X 射线定量相分析方法。其无论有无纯相标样皆可适用, 而且分析物相的衍射强度测定不用加内标, 还能消除仪器性能衰减的影响。加之余相判别式的建立和完善的计算处理, 从而克服了其他方法的种种缺陷。该方法简便、实用、稳定, 适应性较强, 已在海泡石粘土、氯氧镁水泥等多种材料数千个样品的分析中应用获得成功。

对于在各个领域广为应用的 X 射线衍射物相分析, 人们已不再满足于单纯的物相定名, 而普遍要求同时提供组成物相 (矿物) 的相对含量。可是, 却往往由于找不到适合的定量方法而不能如愿。传统的有标方法 (如: K 值法^[1]) 常因无法获得适当的纯相标样而一筹莫展。近些年出现的各种无标方法, 如: Zevin 法^[2,3] 及其发展^[4], “联立方程法”^[5-7], “普适无标法”^[8] 等, 虽摆脱了对纯标样的依赖, 但都存在一些重要缺陷: 或对样品缺相限制苛刻, 或对仪器和操作条件要求过严, 或者由于数据结构复杂, 难作统一处理, 因此, 不便在实践中广泛应用。而无论是有标法还是无标法, 因加内标物质或“参考样品”的混样操作所引起的严重弊端, 都一直是令人烦恼的问题。

笔者从地质样品矿物定量的实际需要出发, 于 1983 年提出和逐步完善起来一种新的定量方法, 并设计了相应的计算程序。它有效地克服了上述缺点, 简便、实用、稳定, 适应性较强, 无论有无纯相标样概能适用; 多年来在大量的应用实践中取得了满意的成效。

1 基本原理

1.1 基础公式

多物相理想不完整晶体粉末平板试样的累积衍射强度可表示为:

$$I = \left(\frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R} \frac{e^4}{m^2 c^2} S_0 \gamma \eta \right) \left(\frac{1}{2 \rho v^2} P |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2Mf} \right) \frac{w}{\mu} \quad (1)$$

式中: S_0, γ ——分别为入射线束到达样品处的横截面积和衍射线束的接受系数, 与光学狭缝系统有关;

η ——探测器效率;

ρ, v ——分别为被测相的晶体密度和单位晶胞体积;

P ——多重性因子;

f —— 该被测相中检测面网处于衍射方位的晶粒所占的比例，反映择优取向程度；
 $\bar{\mu}$ —— 样品的平均质量吸收系数；
 w —— 被测相的重量分数。

其余符号众所周知^[9]，不一一赘述。

这里假定，粉末样品中各物相都很细而均匀，微吸收效应、消光效应、颗粒效应等均可忽略；试样厚度较大，可视作无穷厚。

将 (1) 式右端所括出的两组因子分别归并为 C ， K ，于是

$$I = CK \frac{w}{\bar{\mu}} \tag{2}$$

C 为与仪器条件有关而与物相性质无关的常数； K 则取决于被测相性质、检测峰衍射指数、晶粒取向状况以及结晶完善程度等（结晶程度在 (1) 式中未予反映）。以下假定所有样品的择优取向程度和结晶程度基本相同，而且在一定的温度波动范围内温度因子 e^{-2M} 无显著变化。

因在长期使用中，辐射靶和探测器会逐渐衰变，致使 C 值减小，给强度测定带来不容忽视的系统误差。为消除这一影响，笔者把样品中物相 i 的强度 $I_i = CK_i w_i / \bar{\mu}$ 与在同样条件设置下紧接着该样品测定的某纯参考相 s 的强度 $I_s = CK_s \cdot 1 / \mu_s$ (μ_s 为参考相 s 的质量吸收系数) 相除，来消去系数 C ；于是得到定量的基本关系式：

$$\frac{I_i}{I_s} = K_i' \frac{w_i}{\bar{\mu}_s} \tag{3}$$

式中， $K_i' = K_i / K_s$ ， $\bar{\mu}_s = \bar{\mu} / \mu_s$ 。当然，这并不能完全排除仪器因素的干扰，例如，由于不可能真正做到被测相与参考相同时测定（内标法等其他衍射仪定量方法也是如此），计数率的随机误差总是存在；不过实践证明，在仪器按计量要求处于正常稳定的工作状态下，短时间内其测量值误差一般不是很大，而探测器和辐射靶的性能衰减（如：闪烁计数器晶体的潮变），的确是除样品制作外又一个主要的误差来源；其影响通过上述措施可以得到有效的消除。表 1 所列 2 个样品相隔数月的两次制样测定结果也充分展示了这一点。测定的强度比值 I_i / I_s 基本上不随仪器性能变化而改变，这就为长期、大量样品的稳定分析奠定了基础。

表 1 仪器衰变对衍射强度的影响

Table 1 Effects of apparatus attenuation on intensities

样 号	测定时间	参考相 强度 I_s	被测相强度 I_i				I_i / I_s			
			海泡石	滑 石	石 英	方解石	海泡石	滑 石	石 英	方解石
X22/74	1993.6	28261	30671	10009	42882	11230	1.0853	0.3542	1.5174	0.3974
	1994.1	23227	24898	7741	35190	8010	1.0719	0.3333	1.5150	0.3449
X24/77	1993.6	58174	40377	5193	24475	71601	0.6941	0.0893	0.4207	1.2308
	1994.1	48906	32669	3473	20314	61745	0.6680	0.0710	0.4154	1.2625

注：测定时两个样品的接受狭缝不同

1.2 定量参数计算模型

为了方便地进行任何一个样品的定量分析,需要预先测算出各分析物相的参数 K_j^s (即 $1/K_s^j$) 和 μ_j^s , μ_j^s 为物相 j 与参考相 s 的质量吸收系数比。

假定某样品中共含 n 个物相 ($n \geq 1$), 则由 (3) 式及

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n \mu_i^s w_i = \bar{\mu}_s \quad (4)$$

得出关于观测量 I_j/I_s ($j=1, \dots, n$), $\bar{\mu}_s^{-1}$ 的两线性式:

$$\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{I_s} K_j^s \mu_j^s = 1, \quad \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{I_s} K_j^s = \bar{\mu}_s^{-1} \quad (5)$$

两式左端均无常数项; 前式右端为常数 1; I_j/I_s , $\bar{\mu}_s^{-1}$ 均系随机变量。

设有 m 个样品, 除含 n 个被测物相外不含有其他杂质, 其第 i 个样品的观测值为 I_{ij}/I_{is} , $\bar{\mu}_s^{-1}$ ($i=1, \dots, m$; $j=1, \dots, n$)。作此特殊模型的线性回归。经推证, 回归系数 ($K_j^s \mu_j^s$), K_j^s 的矩法估计^[10]正是二个对偶的线性方程组

$$\sum_{j=1}^n \frac{I_{ij}}{I_{is}} x_j = 1 \quad (i=1, \dots, m) \quad (6)$$

$$\sum_{j=1}^n \frac{I_{ij}}{I_{is}} y_j = \bar{\mu}_s^{-1} \quad (i=1, \dots, m) \quad (7)$$

的最小二乘解^①。

令:

$$x = (x_1 \dots x_n)^T, \quad y = (y_1 \dots y_n)^T, \quad d = (\bar{\mu}_s^{-1} \dots \bar{\mu}_s^{-1})^T, \quad e = \underbrace{(1 \dots 1)}_{m \text{ 个}}^T \quad (8)$$

$$I = \begin{pmatrix} \frac{I_{11}}{I_{1s}} & \dots & \frac{I_{1n}}{I_{1s}} \\ \frac{I_{21}}{I_{2s}} & \dots & \frac{I_{2n}}{I_{2s}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{I_{m1}}{I_{ms}} & \dots & \frac{I_{mn}}{I_{ms}} \end{pmatrix} \quad (9)$$

则 (6), (7) 可归并为带双列未知量、用分块矩阵表示的矩阵方程:

$$I(xy) = (ed) \quad (10)$$

根据线性代数理论^[11], 当 (而且仅当) 系数矩阵 I 满列秩 ($\text{rank}(I) = n$) 时方程 (10) 有唯一确定的最小二乘解。不难证明, 这一充分必要条件等价于“该 m 个样品中有 n 个在组成上独立”^②。

由求得的最小二乘解 x_j , y_j ($j=1, \dots, n$), 立即可得各物相的定量参数:

$$K_j^s = y_j, \quad \mu_j^s = x_j / y_j \quad (11)$$

1.3 定量公式

$$\text{令: } P_i = \frac{I_i}{I_s} K_j^s \quad (12)$$

$$\text{则: } w_j = \bar{\mu}_s P_j \quad (13)$$

① 刘仕子, 1986, X 射线衍射多物相无标定量分析法参数计算的统计原理及计算方法, 研究报告。

② 刘仕子, 1986, X 射线衍射多物相无标定量分析法, 研究报告, 第14—15页。

$$\text{或 } w_i = \frac{P_i}{\sum_{t=1}^n P_t} \cdot \sum_{t=1}^n w_t, \quad w_i = \frac{P_i}{\sum_{t=1}^n P_t} \quad \left(\text{当 } \sum_{t=1}^n w_t = 1 \text{ 时} \right) \quad (14)$$

这就是本方法的含量计算公式。当采用(13)式时，必须测定样品吸收系数比 $\bar{\mu}$ (见后述)。

而若样品中基本不含其余的杂质物相，或者能确定出分析物相总含量 $\sum_{t=1}^n w_t$ ，则可采用(14)

式，这样可省去对 $\bar{\mu}$ 的测定，使定量工作大大简化。

2 分析方法和技术

2.1 参数的测定

设分析物相数为 n ，且每个物相在所有样品中都有同样的衍射特性。

根据衍射曲线图，择取 m 个($m \geq n$)基本不含非分析相杂质的样品(或至少有 n 个样品不含——见后述)或纯分析相标样，作为“标准试样”。要求其中有 n 个样品在组成上相互独立(因而其任何一个样品不得由其余样品组配得到，也不允许同一物相在所有样品中有相同的含量)，且这 n 个样品之间物相含量应有较大的差异。这就要求在某 n 个样品的衍射图之间，各物相间的峰高比例有较大的不同。再选取一种成分已知、性质稳定、无择优取向特性的纯晶质物相，作为参考相。

在同样的样片制作(不加内标)和仪器条件下测定每一个样品 i ($i=1, \dots, m$)中各分析相 j ($j=1, \dots, n$)检测峰的衍射强度 I_{ij} ；接着测定一次纯参考相样片的强度 I_{i1} 。最后测定各标准试样的吸收系数比 $\bar{\mu}_i^j$ 。

用所测定的数据在计算机上计算方程组(6)、(7)的最小二乘解 x_j, y_j ；再由(11)式得出各物相的定量参数 K_j^i, μ_j^i ($j=1, \dots, n$)。

最小二乘解的计算方法是采用先进的正交三角化法(Housholder变换)，并进行解的迭代改善。这比通常的方程法稳定，对方程病态程度的限制也有所放宽^[11]。

实用中往往因样品个数较少、数据误差偏大、方程性态欠佳以及个别样品物相性质有异等缘故，使得初次计算结果不够理想。此时需要对所用的样品组合作适当调整。这也可在计算机的帮助下完成^②。

如果有部分参数或部分物相含量已知，则依据(3)、(4)、(5)等关系式，通过变换，可以减少方程的未知数和相应减少必需的标准试样个数。

2.2 样品的分析

参数确定后，每一个样品的物相含量分析都可以独立地进行。

2.2.1 衍射强度的测定

任何一个样品都要在与参数测定样品相同的操作下(不加内标)测定各分析物相的衍射强度 I_j ($j=1, \dots, n$ ；仍假定分析相个数为 $n, n \geq 1$)，并测定一次纯参考相的强度 I_s 。由

① 刘仕子，1986，X射线衍射多物相无标定量分析法参数计算的统计原理及计算方法，研究报告。

② 刘仕子，1992，第三届中国地质学会、中国物理学会X射线衍射学术会议论文摘要集，第60页。

(12) 式得出 P_i 。

2.2.2 余相的判定

为了合理选择定量公式, 简化分析工作, 需要对分析样品中是否显著存在剩余未知相(包括非晶质)预先作出判定。这要用到一个判别式:

$$\Delta = \sum_{i=1}^n P_i \mu_s^i \times 100 (\%) \quad (15)$$

即相当于:
$$\Delta = 100 \left(1 - \frac{\mu_x^x}{\bar{\mu}_s} w_x \right) - \delta \quad (16)$$

w_x 为剩余相 x (指剩余物质总和) 的重量分数, μ_x^x 为余相 x 的吸收系数比, δ 为实际 Δ 值的误差。从 (16) 式可见, 判别值 Δ 只依赖于余相总量及其吸收系数的大小, 而与余相的衍射特性无关。

若给定 $100w_x$ 的一个阈值 ϵ (比如 $\epsilon = 1(\%)$) 和 $\mu_x/\bar{\mu}_s$ 的最小可能值 μ_0 , 且设 $|\delta| \leq \delta_0$, 则当

$$100 - \mu_0 \epsilon - \delta_0 \leq \Delta \leq 100 + \delta_0 \quad (17)$$

时, 余相可忽略; 而当
$$\Delta < 100 - \mu_0 \epsilon - \delta_0 \quad (18)$$

时则判为余相显著。当然这要以样品中各物相性质、择优取向度与标准试样相一致为前提。

由 (16) 式还可知, 判别的灵敏度除随剩余相吸收系数比 $\mu_x/\bar{\mu}_s$ 的减小而降低外, 还受测定误差的影响。通常 δ_0 远大于 $\mu_0 \epsilon$, 因此实用上不等式 (17), (18) 常可简化为:

$$100 - \delta_0 \leq \Delta \leq 100 + \delta_0, \quad (19)$$

$$\Delta < 100 - \delta_0 \quad (20)$$

误差限 δ_0 可用参数测定中那些被认为不含剩余相的标准试样之判别值波动幅度来估计。

为弥补判别式灵敏度的不足, 实际上常常结合衍射曲线进行综合判定。

2.2.3 物相含量的计算

(1) 余相不显著、或可以定出余相量 w_x ($\sum_{i=1}^n w_i = 1 - w_x$) 时, 直接用式 (14) 计算含量;

(2) 余相显著, 而又无法确定余相总含量时, 须加进内标测定样品的吸收系数比 $\bar{\mu}_s$, 然后用 (13) 式计算各分析相的含量;

(3) 当发现 Δ 值不太正常, 尤其是 $\Delta > 100 + \delta_0$ 的时候, 表明样品的物相性质或样品制作情况 (主要是结晶程度、晶粒度和择优取向) 可能已与标准试样不符, 必须查找原因, 另行处理。

2.3 样品吸收系数的测定

对样品的质量吸收系数, 一般可以用简单的内标法测定; 通常就以上面所选的参考相 s 作内标 (其质量吸收系数最好与样品的吸收系数接近)。

设均匀地混合到样品 i 中的内标相重量分数为 w_{is} 。测出此混合物中内标相 s 的衍射强度 I_{is} 及纯 s 相的强度 I_{0s} 。于是样品 i 的吸收系数比为:

$$\bar{\mu}_s^i = \frac{\bar{\mu}_i}{\mu_s} = \frac{I_{0s}/I_{is} - 1}{1/w_{is} - 1} \quad (21)$$

在对强度测定误差一种较切合实际的假定下, 导出内标相 s 的最佳配入比是:

① 刘仕子, 1986, X 射线衍射多相无标定量分析法, 研究报告, 第6—11页。

增加的 r 对未知数 x_{n+p} , y_{n+p} 解出后无甚用处, 不必理会。

3 人工配制样品的分析

用海泡石、石英、方解石和红锌矿 4 种纯矿物配制成不同重量比例的 11 个模拟样品, 对所述之方法进行了验证。选择 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参考相 s 。

以 2 至 10 号共 9 个样品作标准试样测定参数 K_j^s , μ_j^s , 结果如表 2。定量分析结果见表 3。

表 2 定量参数的测定

Table 2 The measurement of the quantitative parameters

j	物相名称	K_j^s	μ_j^s	μ_j
1	海泡石	0.23051	1.1044	34.39
2	石英	0.16129	1.0545	32.83
3	方解石	0.21015	2.1848	68.02
4	红锌矿	0.22543	1.5237	47.44
复相关系数		$R = 0.9946$	$R = 0.9995$	

表 3 模拟样品的定量分析

Table 3 The quantitative analyses of the artificial mixtures

样号	配制含量 (%)				分析含量 (%)				Δ (%)
	海泡石	石英	方解石	红锌矿	海泡石	石英	方解石	红锌矿	
2	40.14	30.26	0	29.60	40.5	27.7	0	31.8	99.89
3	49.80	25.25	10.05	14.90	50.0	24.0	10.1	15.9	100.34
4	24.88	25.11	25.01	25.00	23.0	25.4	25.2	26.4	98.92
5	25.15	49.64	0	25.21	23.7	49.9	0	26.4	100.86
6	0	74.69	15.38	9.93	0	73.1	16.5	10.5	99.89
7	0	4.78	15.28	79.94	0	5.0	15.3	79.7	100.82
8	10.04	10.24	59.77	19.95	7.9	9.1	61.6	21.4	98.68
9	10.25	29.95	10.22	49.58	7.5	28.2	11.3	53.0	99.07
10	0	10.08	80.37	9.55	0	8.6	81.5	9.9	101.46
11	21.43	27.28	38.90	12.39	20.8	26.8	39.5	13.0	101.74
1	69.89	10.13	10.02	9.96	70.7	9.9	9.3	10.0	106.28

观察表 3 中 2 至 10 号样 (标准试样) 判别值 Δ 的波动范围, 确定 Δ 的误差限为 $\delta_0 = 2(\%)$ 。

分析结果表明, 含量之相对误差一般为 5—10%; 海泡石低含量范围 (10% 以下) 的分析误差较大, 这可能和它择优取向程度的差异有关。总的来说, 作为衍射法定量效果还是较为满意的。

4 实际应用

此方法首先在湖南沉积型海泡石粘土的多矿物定量分析中得到充分的应用。分析物相主要有海泡石、滑石、石英和方解石等4种，为找矿、储量评价和开发研究提供了6000多个样品的分析数据。经详细对比，其分析结果与使用纯标样的K值法基本一致，相似系数在0.90至0.97之间。由于参数测定样品直接从分析样品中择取，因而大大节省了繁复的纯矿物标样制备工作。而且大量实践证明，本方法远较K值法稳定，重现性很好。其原因，一是它在测定矿物衍射强度时不掺进内标，制样简单，避免了粘土矿物的脆弱晶体结构遭受长时间研磨的损害；二是含量计算公式对强度的变化（主要由择优取向程度的失控和矿物衍射特性的改变所引起）有一定的“缓冲”作用。

其次，是在氯氧镁水泥研究中的成功应用。实验要求对水泥硬化过程中不同时间各种水化相的含量作实际测定。针对既无法获得纯相标样，又因样品潮硬不易分散而不便使用内标的困难，采用本文所述的方法，较好地解决了这一问题，研究单位对分析结果感到满意。

该方法还有效地用于镁质间层矿物粘土、高岭土、铝土矿以及许多合成材料的多物相定量。同一个样品中的分析物相有时达到六种以上。

5 讨论

1. 虽然此方法是一般地作为多物相无标定量方法提出来的，但是作为特例，在有标样的情况（参数测定样品全部或部分地由纯相充当）和单相分析的情况（ $n=1$ ）下它仍然适用。无标和有标的区别，在于参数计算时是否存在物相间误差的交互影响。

2. 本方法不同于其他有标法和无标法的一个主要之点，是在测定样品中物相衍射强度时无需与内标物质或别的样品相混合，从而避免了由于制样过程难以控制而对测定结果所造成的严重影响。上已指出，这一点对于晶体结构脆弱的矿物以及不便施行样品混合之一部分人工材料的分析尤为重要。

尽管它在测定样品吸收系数时也使用内标，但是：（1）它只测定内标相的强度；（2）内标相的性质稳定、无择优取向，其配入比又可以人为地控制。因此其测定结果的可靠性显然优于其他混样法。

3. 在无纯标样的情况下，它也和其他无标法一样，因物相间误差的关联，分析精度会受到影响。不过，由于它的参数测定样品可以自由择取，只要能够得到一组合适的标准试样以防止方程组成为病态，加上它操作稳定等特点，事实上是可以取得较好的结果的。

然而，它在无纯标样的情况下，由于参数测定所需样品较多，且要求所有样品中同种物相的性质保持不变，因此只适用于有较固定的产状和产地、稳定而又有大量样品的物相定量分析。另外，它也和所有的衍射定量方法一样，当样品的产状、产地变化从而使物相性质变异时，原来的定量参数不再适用。

4. 本方法的数学模型和数据结构简洁合理，易于进行计算机处理。它只要求满足一般线性方程组的基本条件——系数矩阵满秩和不过于病态；对样品的缺相无任何特殊限制；

对样品含非晶质等剩余未知相的情况,也只对 n 个标准试样有较严格的限制。加之有效地消除了仪器性能变化的影响和样品混和的弊病,从而较好地克服了现有无标法的一些重要缺陷,具有简便实用、适应性较强、稳定性较好和易于推广的特点,为大量投入实际应用创造了有利的条件。

5. 如果把强度 I 定义为峰高强度,就可十分自然地用此方法来直接从定性分析的衍射曲线估算各物相(矿物)的含量。参数 K_i (由峰高强度算得)就是用来从峰高推算各物相重量比的权因子。

6. 若能确切知道每个物相的化学组成(因而知其吸收系数),那么只要解方程组(6)便可求得全部参数,于是可省去对样品吸收系数的测定。然而,由于类质同象替代、杂质的均匀包裹或浸染、不确定的水分子数等缘故,物相的实际成分往往与理论式值不相等。经考证,吸收系数的实际值与理论值之间有时确有很大偏差。所以采取上述简单作法时必须谨慎。

7. 在样品物相性质和制样操作保持衡定的前提下,借助于判别式进行余相的预先判定,对于简化分析步骤、提高效率大有裨益。

反过来,当确信余相不显著时,也可用它来判断样品的物相性质(结晶程度等)是否有变化、或者操作是否有误。其重要用途之一是验证两个不同矿区或不同的操作者是否适用同一套参数。

以上只对方法的原理和步骤作了一般的阐述。实际情况比较复杂,会遇到种种困难;但也常有一些已知的信息和条件可以利用。这就要求善于具体分析、灵活变换,以求得问题的解决,并使分析方法和技术不断完善。

本方法的研究和应用,曾受到彭志忠教授生前的关注,以及马喆生、施倪承、张建洪教授和姜胜章、王兆周、黄振恒高级工程师的支持,谨此致谢。

参 考 文 献

1. Chung F H. J. Appl. Cryst., 1974, 7: 519.
2. Zevin L S. J. Appl. Cryst., 1977, 10: 147.
3. Zevin L S. J. Appl. Cryst., 1979, 12: 582.
4. 郭常霖、姚公达. 物理学报, 1985, 34: 1451.
5. 刘沃垣. 物理, 1979, 8 (3): 224.
6. Knudsen T. X-Ray Spectrometry, 1981, 10: 54.
7. 陈名浩. 金属学报, 1988, 21: B 214.
8. 林树智、张喜章. 金属学报, 1988, 24: B 53.
9. Cullity B D. X射线金属学(原名“X射线衍射初步”), 冯根源译, 北京: 中国工业出版社, 1965, 268.
10. 复旦大学. 概率论(第二册第一分册), 北京: 人民教育出版社, 1981, 113.
11. Stewart G W. 矩阵计算引论, 王国荣等译, 北京: 中国工业出版社, 1980, 193, 203—220.

A Practical Method of X-Ray Quantitative Phase Analysis without Standards

Liu Shizi

(Test and Utilization Institute of Mineral Resources of Hunan, Changsha 410007)

Key words: X-ray; phase quantitative analysis; practical analytical method without standards

Abstract

In this paper a new method of X-ray quantitative phase analysis is proposed for analysing samples with or without pure phase standards. It isn't necessary to add internal standard to samples when measuring the intensities of the analyzed phases. The effects of apparatus attenuation can be excluded by using outer standard, a pure reference phase. For this method, there are two sets of parameters, K_j^i and μ_j^i ($j=1, \dots, n$); n is the number of analyzed phases; s represents reference phase, which can be obtained by means of measuring m typical samples ($m \geq n$) and computing the least square solutions of two-paired system of linear equations shown as (6) and (7). After determination of the parameters, each sample can be analyzed independently and simply. The discriminant of residual phase defined by equation (15) plays an important role in guiding quantitative analysis and simplifying the operation. In addition, a detailed discussion is given concerning the calculation of samples containing amorphous or unknown phases, the measurement of the absorption coefficient of a sample, and the intensity correction for superposed peaks. The author points out in this paper that this method has overcome various defects existing in other procedures and that, being convenient, practical, adaptable and stable, it has many distinctive features. It has been successfully used in the analysis of thousands of samples, such as sepiolite clay and magnesium chloride hydroxide cement.