

张梅, 蔡玉曼, 肖灵, 等. 蛇纹石物相 X 射线衍射定量分析精密度评估方法的探讨[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 513-522. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202101180010.

ZHANG Mei, CAI Yuman, XIAO Ling, et al. Discussion on the Precision Evaluation Method of Serpentine Phase Quantitative Analysis by X-ray Diffraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3): 513-522. doi: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202101180010.

蛇纹石物相 X 射线衍射定量分析精密度评估方法的探讨

张梅, 蔡玉曼, 肖灵, 王禄彬
(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 蛇纹石是一种重要的矿物材料和化工原料, 广泛应用于化工、农业、建材、冶金及环保等领域, 中国由于对蛇纹石矿开采品位要求较高, 形成了较多的弃尾矿, 造成了大量的浪费和环境污染。根据弃尾矿中蛇纹石的不同含量, 进而生产不同的工业产品, 可改善生态环境, 为蛇纹石企业寻求到新的发展出路。这些工作的基础是能够对蛇纹石进行快速和精确的测定。目前蛇纹石矿石的测定方法采用行业标准《蛇纹石矿石分析方法》(HG/T 3575—2006) 进行, 其分析步骤繁琐, 分析时间过长, 现有的检测方法已不能满足市场和企业的急需, 而长期以来利用 X 射线衍射进行的蛇纹石定量分析, 其分析方法的精密度一直没有得到规范的量化控制, 实验室之间的精密度比对也缺乏相应的依据。为进一步提高 X 射线衍射法检测蛇纹石矿物含量的水平, 本文根据 GB/T 6379.2—2004 标准中的要求, 首先通过挑选加配制共 10 个不同含量的样品, 进行均匀性检验, 当检测结果 $F_{\text{实测值}}$ 均小于 $F_{\text{临界值}}$, 表明试验样品是均匀的, 然后选择 8 家实验室使用检验后合格的样品进行精密度协作试验, 对得到的测试结果进行格拉布斯检验和柯克伦检验, 通过检验的数据才能参与精密度参数的计算, 最终获得 X 射线衍射标准曲线法和 K 值法的精密度与含量之间的数学函数关系。实验结果表明: 本次协作试验的数据, 全部通过格拉布斯检验和柯克伦检验, 均可参与精密度参数的计算, 结果也侧面证明了不同实验室不同仪器测试的结果一致性较高。精密度参数的计算结果显示: 在 X 射线衍射标准曲线法和 K 值法重复性限和再现性限数据中, 含量最低的样品, 其重复性限和再现性限也最小, 验证了 X 射线衍射对物相定量分析的误差主要源自于样品的均匀性误差这一特征。证实了在所有影响 X 射线衍射定量分析结果的因素中, 样品的均匀性是最关键的因素, 而其他因素产生的影响可用改变测试条件等相应方法来克服。只要样品足够均匀, 就能将定量分析的误差限定在可控范围内。本文针对蛇纹石物相定量分析方法精密度的研究, 可为蛇纹石物相定量分析标准方法的建立和分析方法的评价及分析质量的监控等提供依据。

关键词: 蛇纹石; X 射线衍射法; 物相定量分析; 精密度协作实验; 重复性限; 再现性限

要点:

- (1) 对不同含量的蛇纹石样品采用不同的检测方法, 可兼顾检测方法的准确率和检测方法的便捷性要求。
- (2) 样品首先要通过均匀性检验, 才能被选择进行精密度协作试验。
- (3) 试验结果验证了样品的均匀性是影响 X 射线衍射定量分析结果的关键因素。

中图分类号: P575.5 **文献标识码:** B

蛇纹石是一种含水富镁硅酸盐矿物的总称, 种类有叶蛇纹石、利蛇纹石、纤维蛇纹石等, 化学成分为 $(\text{Mg, Fe, Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 作为镁和硅的重要原料, 在化工、农业、建材、冶金及环保等领域具有广泛的应用^[1-5]。目前中国测定蛇纹石矿物的方法是采用行业标准《蛇纹石矿石分析方法》(HG/T 3575—

收稿日期: 2021-01-18; 修回日期: 2022-06-18; 接受日期: 2022-08-20
基金项目: 国家重点研发计划项目“国家质量基础的共性技术研究与应用”专项“典型产业链资源循环利用关键技术研究”(SQ2016YFZG020076)
作者简介: 张梅, 研究员级高级工程师, 主要从事岩石和矿物测试分析工作。E-mail: maygem@sina.com。

2006) 进行,应用 EDTA 容量法测定 MgO 等含量,经换算后才能得到蛇纹石矿物的含量,该分析方法繁琐且检测时间过长。中国是蛇纹石矿产资源大国之一,蛇纹石矿资源储量丰富,对开采品位的要求较高,边界品位一般要求氧化镁含量 $\geq 25\%$ 才能开采^[6],形成了较多的弃矿和尾矿,造成大量的浪费和环境的污染,如何更好地利用蛇纹石弃尾矿,是蛇纹石产业的一大发展方向。综合研究表明,对弃尾矿进行检测后,根据蛇纹石的不同含量,可生产相对应的微晶玻璃、耐火耐热材料、氧化镁和化肥等产品^[7-9],不但能够变废为宝、节省资源,还能改善自然生态环境,为蛇纹石矿山企业寻求到新的发展出路。这些工作的基础首先是能对蛇纹石矿物含量进行快速和精确的测定,现有检测方法显然已不能满足市场和企业急需,提升蛇纹石矿物含量的检测技术,符合国家产业发展政策,对提高经济效益和社会效益具有推动和促进作用。

对于蛇纹石矿物分析,国内外普遍采用结构检测、形态表征鉴定和元素测定三类方法^[10-12]。结构检测方法有:①X 射线衍射法(XRD)。该方法取样代表性好,设备普及率高,具有统计性。但存在多解性、干扰多、定量精度较差等缺点。②红外吸收光谱法(IR)。利用矿物特有的红外吸收谱特征来鉴定和分析矿物,缺点是测试反应不够灵敏,精度较差,所以常作为辅助手段。形态表征鉴定方法有:①偏光显微镜法(PLM)。操作简便,设备普及率高。但样品过细时鉴定有难度,对测试人员经验要求高,受取样量限制,通常不具统计学意义。②电子显微镜法。分为扫描电镜法(SEM)和透射电镜法(TEM),分辨率高,可解决形态和成分问题。但取样代表性不高,设备普及率低,统计性不强,中国仅在一些高校和科研院所配备透射电镜。因此,国内外蛇纹石物相定量分析一般采用 X 射线衍射(XRD)物相定量分析法^[13-17],该方法是一些国家测定蛇纹石物相的标准方法,但是由于检测精度的要求,中国至今未批准该方法作为正式的常量蛇纹石矿物的测试标准方法。元素测定方法是应用化学分析方法对蛇纹石矿石中 SiO₂、MgO、Al₂O₃、CaO 等成分进行测定,再将测定结果换算成蛇纹石矿物的含量。中国的蛇纹石分析方法有元素测定法和 XRD 检测法两种方法,即中国化工行业发布的《蛇纹石矿石分析方法》(HG/T 3575—2006)和国家质量监督检验检疫总局发布的《自行车车闸中石棉含量测定方法的研究》(SN/T 3131—2012),这两个标准一个是操作繁杂、

不便捷,一个针对的是微量矿物的检测,均不宜作为常量蛇纹石物相定量检测方法的标准规范。要建立适宜的常量蛇纹石物相定量分析标准方法,提高 X 射线衍射物相定量的精确度是首要任务。

国际上广泛采用重复性限和再现性限来表示方法的精密度,并进一步在实践中判断分析结果的可靠性^[18-20],但在缺乏标准物质的情况下,如何选择和配制精密度协作试验样品,如何检验试验样品的均匀性,均是研究中需要解决的问题^[21]。本文以利蛇纹石为代表,应用 X 射线衍射进行了常量蛇纹石物相的定量分析^[22],并对方法的精密度进行了研究和评估。根据 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》中的要求,选择了 8 家实验室同时进行精密度协作试验。在精密度协作试验前,根据 CNAS-CL03:2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南中的要求,首先对这些样品进行均匀性试验,然后将合格后的样品分发至各协作单位进行测试,要求每个样品不少于 4 份数据。对协作试验取得的数据,采用国家地质实验测试中心开发的“地质分析标准方法信息管理系统”,计算出重复性标准差和重复性限、再现性标准差和再现性限,确立了精密度与含量之间的数学函数关系式,为建立蛇纹石物相定量分析标准方法、分析质量监控及方法评价等提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 精密度协作试验样品

1.1.1 精密度协作试验样品的选择与配制

GB/T 6379.2—2004 要求,每种试验方法的验证不少于 5 个样品,本研究应用 X 射线衍射标准曲线法和 K 值法两种方法(标准曲线法对低含量的样品准确度较高,而 K 值法更方便和快捷,对高含量样品完全能满足测试要求)^[22-29],故研究方案中需 10 个样品,标准曲线法的样品编号为 JBSWS-1 至 JBSWS-5, K 值法的样品编号为 JKSW-1 至 JKSW-5。南京市六合区冶山蛇纹石矿是典型的变质碳酸盐岩蛇纹石矿,蛇纹石种类主要为利蛇纹石。选取不同钻孔中的岩心各 2000g,分别粉碎至 325 目,按 X 射线衍射标准方法测定后,按需选择蛇纹石矿物低含量(<20%)和高含量($\geq 20\%$)样品各 5 个,但由于冶山矿区蛇纹石含量普遍较高,低含量样品水平梯度不足,为满足每种试验方法不少于 5 个样品的要求,特配制了 2 个低含量样品。样品配制方法如下。

(1) 选用较高含量的蛇纹石矿石,粉碎至 35 目(0.5mm)后,在 ZEISS 体视显微镜(配 KL1500LCD 光源系统)下粗选,去除杂质后再粉碎至 100 目(0.15mm)在 ZEISS AXIO 偏光显微镜下细选,得到含量>99.00%的蛇纹石高纯样品,与分析纯的碳酸钙分别粉碎加工至 325 目后,作为蛇纹石高纯样品备用。

(2) 称取 210g 的蛇纹石高纯样品和 1790g 碳酸钙样品,放入 1L 大烧杯中;加入无水乙醇约 600~700mL,搅匀,放入超声波发生器中超声 10min,取出静置片刻。再次超声 10min,取出静置,如此反复操作 6 次。水浴锅中蒸干,用红外灯干燥后混匀。即可得到 JBSWS-1(含量约 10.50%)。

(3) 称取 100g 蛇纹石高纯样品和 1900g 碳酸钙样品,放入 1L 大烧杯中;重复(2)中间的步骤,即得到 JBSWS-3(含量约为 5.00%)。

10 个精密度协作试验样品,含量从 5.00%~84.78%,基本包括了我国蛇纹石矿床的含量范围^[6],满足了研究方案的需求。

1.1.2 精密度协作试验样品的均匀性检验

进行均匀性检验的目的,是为了减少定量分析的误差,特别是在含量较低的情况下,样品的均匀性对检测结果的准确度影响更大。均匀性不仅要证明特性值在各个部位之间是否均匀,还要了解特性值在不同部位之间不均匀的程度,进而判断不均匀性程度是否可以接受,样品是否可以作为精密度协作试验样品使用,而不至于影响试验的准确度。均匀性检验参考《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》(CNAS—CL03:2006)进行:将每个样品分装于 8 个样袋。从每个样袋中各称取 2 份,对低含量样品按标准曲线法,对高含量样品按 K 值法分别进行测试,每个样品均可得到 16 个数据。对数据进行单因素方差分析统计计算,分别计算样品间的均方 MS_1^2 和样品内的均方 MS_2^2 ,计算统计量 $F = MS_1^2 / MS_2^2$,若 $F_{\text{实测值}}$ 小于 $F_{\text{临界值}}$,则表明样品是均匀的。

1.2 精密度协作试验的开展

1.2.1 精密度协作试验测试设备

为得到更加准确的 X 射线衍射物相定量分析方法的精密度数据,考察在实际测试中不同试验设备对测试结果产生多大的偏差,按 GB/T 6379.2—2004 中的要求,进行精密度协作试验。此次协作试验由江苏省地质调查研究院联合 8 家实验室共同进行,各单位使用的 X 射线衍射仪型号有:荷兰 PANalytical x'Pert PRO、德国 Bruker D8 ISCOVER、日本理学株式会社 Ultima IV、日本理学株式会社 Ultima D/max2500、日本理学株式会社 Smartlab

(3kW)等,这些仪器多为当前高校和科研院所普遍使用的仪器,具有代表性和普及性,使精密度试验的结果更具有说服力。

1.2.2 精密度协作试验的方法

参加协作试验的实验室,使用统一提供的分析纯刚玉试剂作为参比物质,对<20%的样品采用 X 射线衍射标准曲线法(提供校准曲线);对≥20%的样品采用 X 射线衍射 K 值法(提供 K 值),按照管流 40mA、管压 40kV、铜靶、扫描速度 0.2°/s、扫描范围(2θ)为 10°~45°等相同的条件进行测量。

1.2.3 重复分析样品的控制

此次精密度协作试验要求,将每件检测样品在规定条件下测试 4 次,提供 4 份重复分析样品数据,且 4 份数据分别来自于 4 份样品,即每 1 件样品须分成 4 份,每份样品只能提供单次测量结果,不准许同一份样品重复测量,以确保重复性试验的客观性。操作人员在测量时另有专人监管,确保操作人员进行规定次数的测量。

2 数据统计分析及结果讨论

2.1 协作试验样品均匀性检验结果

根据《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》(CNAS—CL03:2006)进行均匀性检测数据单因素方差分析统计计算。表 1 结果显示,95%置信度下 $F_{\text{临界值}}$ 为 3.50,而统计计算后的 $F_{\text{实测值}}$ 均小于 3.50,证明 10 个样品均较为均匀,作为精密度协作样品是合格的。

2.2 精密度协作试验结果及讨论

2.2.1 精密度协作试验数据的统计分析

根据各实验室的 4 次独立测定均值,可计算精密度协作样品的单元标准差,数据汇总见表 2。

将得到的所有精密度协作试验数据,先进行格拉布斯(Grubbs)检验和柯克伦(Cochron)检验,通过的数据才能参与精密度参数的计算。表 3 结果显示,本次精密度协作试验 10 个水平样品测试结果均小于 5%临界值,全部通过检验,说明不同实验室不同仪器的测试结果一致性较好。

采用国家地质实验测试中心开发的“地质分析标准方法信息管理系统”,计算精密度协作试验数据,得到测试方法的重复性标准 s 和重复性限 r、再现性标准差 S_R 和再现性限 R。从表 4 中计算结果可以看出,样品中蛇纹石矿物的含量越低,重复性限和再现性限越小;蛇纹石矿物的含量越高,则其重复性限和再现性限越大。

表 1 均匀性检验的单因素方差分析统计结果

Table 1 Univariate ANOVA statistical results of uniformity test.

参数	JBSWS-1	JBSWS-2	JBSWS-3	JBSWS-4	JBSWS-5	JKSWs-1	JKSWs-2	JKSWs-3	JKSWs-4	JKSWs-5
平均值 $\bar{x}$ (%)	10.62	15.12	5.03	15.14	20.01	49.69	85.74	60.73	31.94	20.45
单元数	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
最小值 $\min$ (%)	10.58	14.96	4.96	14.93	19.69	49.21	85.33	59.87	31.68	20.11
最大值 $\max$ (%)	10.66	15.43	5.12	15.44	20.46	50.28	86.32	61.69	32.37	20.94
标准偏差 s (%)	0.03	0.11	0.04	0.18	0.25	0.36	0.35	0.52	0.19	0.27
相对标准偏差 RSD (%)	0.28	0.70	0.88	1.20	1.20	0.72	0.40	0.85	0.59	1.30
单元间方差 MS_1^2	0.00130	0.0091	0.00311	0.03618	0.01019	0.08425	0.07937	0.34482	0.03554	0.01213
单元内方差 MS_2^2	0.00051	0.01316	0.00098	0.02584	0.10558	0.16548	0.15495	0.19532	0.03445	0.12337
$F_{\text{实测值}}$	2.53	0.69	3.19	1.40	0.10	0.51	0.51	1.77	1.03	0.10
$F_{0.01}(v_1, v_2)$	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18
$F_{0.05}(v_1, v_2)$	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50

表 2 蛇纹石精密度试验数据的平均值和标准偏差

Table 2 Mean value and standard deviation of serpentine precision test data.

样品编号	参数	实验室代号							
		A	B	C	D	E	F	G	H
JBSWS-1	单元均值 (%)	10.63	10.42	10.65	10.69	10.48	10.45	10.56	10.36
	标准偏差 (%)	0.039	0.31	0.21	0.23	0.15	0.17	0.15	0.17
JBSWS-2	单元均值 (%)	15.13	14.94	14.99	15.13	14.95	14.94	14.90	14.93
	标准偏差 (%)	0.21	0.11	0.083	0.24	0.20	0.14	0.11	0.20
JBSWS-3	单元均值 (%)	5.05	5.02	5.07	5.13	4.99	4.97	5.00	4.99
	标准偏差 (%)	0.028	0.042	0.079	0.069	0.086	0.098	0.099	0.12
JBSWS-4	单元均值 (%)	15.17	15.13	15.16	15.10	14.91	14.87	14.93	14.55
	标准偏差 (%)	0.26	0.26	0.22	0.059	0.16	0.20	0.12	0.19
JBSWS-5	单元均值 (%)	19.99	19.86	19.87	19.92	19.99	19.80	20.02	19.94
	标准偏差 (%)	0.34	0.52	0.23	0.16	0.25	0.32	0.15	0.51
JKSWs-1	单元均值 (%)	49.68	50.00	50.09	50.19	49.59	49.86	49.70	49.34
	标准偏差 (%)	0.43	0.53	0.54	0.58	0.098	0.47	0.36	0.26
JKSWs-2	单元均值 (%)	85.85	85.92	85.68	85.48	84.06	83.73	83.82	83.67
	标准偏差 (%)	0.39	0.42	0.46	0.33	0.46	0.65	0.12	0.21
JKSWs-3	单元均值 (%)	60.82	60.73	61.32	61.36	59.90	60.38	60.00	59.89
	标准偏差 (%)	0.76	0.56	0.24	0.43	0.28	0.81	0.39	0.66
JKSWs-4	单元均值 (%)	32.02	31.71	32.13	31.93	31.80	31.94	31.72	31.45
	标准偏差 (%)	0.28	0.37	0.38	0.33	0.58	0.27	0.40	0.42
JKSWs-5	单元均值 (%)	20.44	20.29	20.30	20.35	20.42	20.23	20.47	20.37
	标准偏差 (%)	0.37	0.56	0.24	0.18	0.27	0.34	0.17	0.55

表 3 精密度试验数据的格拉布斯检验和柯克伦检验结果

Table 3 Results of Grubbs test and Cochron test of precision test data.

检验方法	参数	JBSWS-1	JBSWS-2	JBSWS-3	JBSWS-4	JBSWS-5	JKSWs-1	JKSWs-2	JKSWs-3	JKSWs-4	JKSWs-5
格拉布斯 检验	最大观测值统计量 G_p	1.352	1.717	1.933	0.915	1.296	1.348	1.107	1.342	1.368	1.318
	最小观测值统计量 G_1	1.404	1.171	1.083	2.032	1.600	1.653	1.063	1.098	1.805	1.568
	1%临界值	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274
	5%临界值	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126
柯克伦 检验	统计量 C	0.332	0.255	0.255	0.225	0.293	0.220	0.318	0.266	0.276	0.295
	1%临界值	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521
	5%临界值	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438

表 4 精密度参数(重复性限和再现性限)的计算结果

Table 4 Calculation results of precision parameters (repeatability limit and reproducibility limit).

参数	JBSWS-1	JBSWS-2	JBSWS-3	JBSWS-4	JBSWS-5	JKSWs-1	JKSWs-2	JKSWs-3	JKSWs-4	JKSWs-5
重复性方差 S_r^2	0.0367	0.02848	0.00676	0.0377	0.11321	0.1888	0.16659	0.3098	0.15094	0.1337
实验室间方差 $S_{L_j}^2$	0.0056	0.0011	0.00104	0.03484	-0.02253	0.033	1.03074	0.28682	0.00752	-0.02665
再现性方差 S_R^2	0.0423	0.02958	0.00779	0.07254	0.09068	0.2218	1.19734	0.59662	0.15846	0.10705
总平均值 m_j (%)	10.52	14.99	5.03	14.98	19.92	49.84	84.78	60.53	31.84	20.36
重复性标准差 S_r (%)	0.19	0.17	0.08	0.19	0.34	0.43	0.41	0.56	0.39	0.37
再现性标准差 S_R (%)	0.21	0.17	0.09	0.27	0.30	0.47	1.1	0.77	0.40	0.33
重复性限 r	0.54	0.48	0.23	0.55	0.95	1.2	1.2	1.6	1.1	1.0
再现性限 R	0.58	0.49	0.25	0.76	0.85	1.3	3.1	2.2	1.1	0.93

2.2.2 精密度协作试验统计结果讨论

(1)精密度与样品含量之间函数关系的建立

开展精密度协作试验,主要是为了建立分析方法的重复性限和再现性限随样品含量变化的函数关系式,如何确定函数关系式是正确表征分析方法精密度的关键。统计软件给出的 S_r 或 S_R 与 m_j 的拟合函数关系式中选择在所有关系式中变量点最接近函数曲线的关系式。关系式I,截距为零的线性关系 $S=b \times m_j$;关系式II,截距(a)不为零的线性关系 $S=a+b \times m_j$;关系式III,指数关系 $S=C \times m_j^D$ (式中: S 为标准偏差,%; b 为直线斜率; C 为指数系数; m_j 为质量分数; D 为指数幂)。这些关系式是计算精密度最适宜方法。

(2)测量结果分析

在表 4 的统计中,JBSWS-3 样品的蛇纹石含量最小(5.03%),其重复性限(0.23%)和再现性限(0.25%)均为最小,虽然该样品通过了均匀性检验(表 1)、格拉布斯检验和柯克伦检验(表 3),但由于样品中蛇纹石含量太低,要确保样品每个部位之间的绝对均匀实属不易,表 1 中 $F_{\text{实测值}}$ 为 3.19,接近 $F_{\text{临界值}}=3.50$ 说明了这一点。这一现象也证实了 X 射线衍射物相定量分析时,在相同的测试条件下,分析误差特别是低含量样品的分析误差主要源自于样品的不均匀性,同时也受到矿物结晶度(一般含量越低结晶度越差)、仪器检出限等因素的影响。

2.3 X 射线衍射物相定量分析两种方法的精密度

表 4 中计算结果显示:蛇纹石定量分析方法的重复性标准差(S_r)和再现性标准差(S_R)具有随其质量分数(m_j)增大而增大的趋势,在软件给出的 S_r 或 S_R 与 m_j 的函数关系图(图 1 和图 2)中,显然图 1-II和图 2-II最合适。经 3 次迭代的加权系数回归计算,相关系数(a 、 b)已不再变化。根据表 4 中数据可建立重复性限和再现性限与质量分数总平均值的拟合关系,即蛇纹石物相定量分析方法的精密度公式(表 5)。

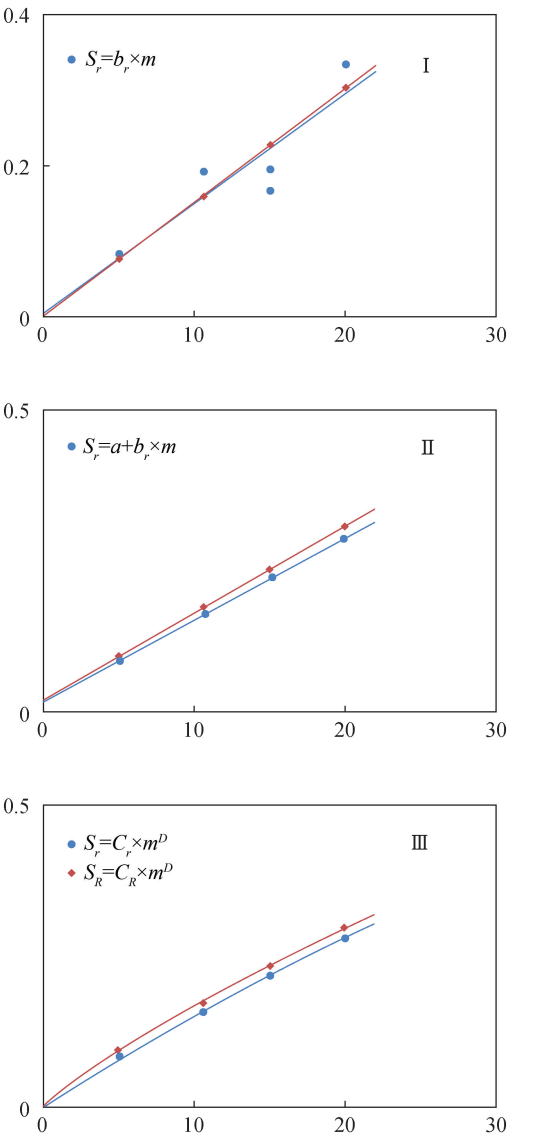


图 1 标准曲线法精密度与质量分数的数学函数关系图
Fig. 1 Mathematical function relationship between precision and mass fraction of standard curve method.

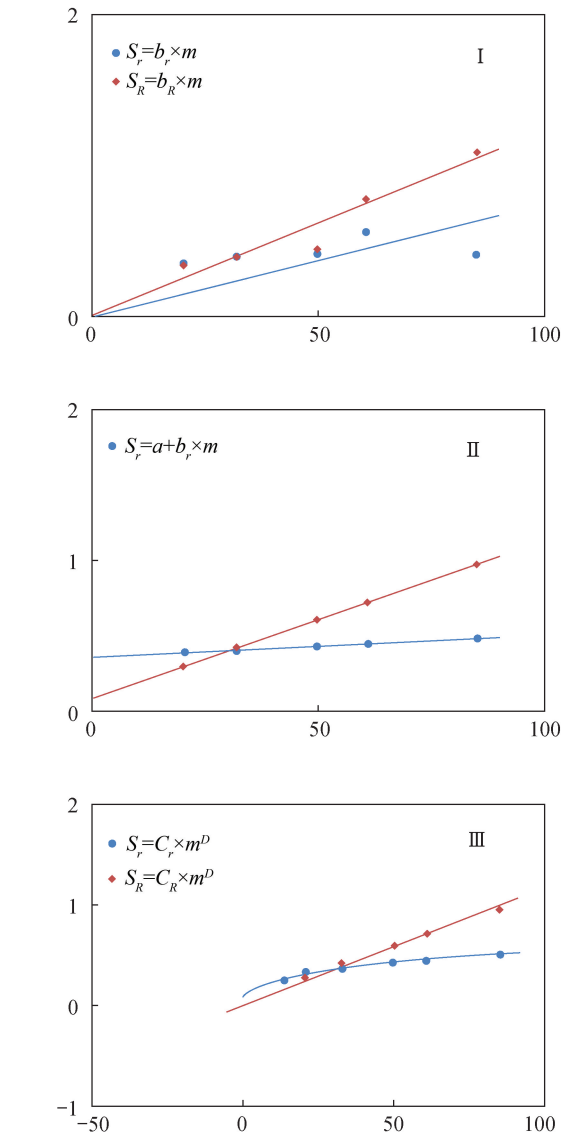


图 2 K 值法精密度与质量分数的数学函数关系图

Fig. 2 Mathematical function relationship between precision and mass fraction of K-value method.

表 5 蛇纹石物相定量分析方法的精密度公式

Table 5 Precision formula of quantitative phase analysis method for serpentine. The precision of X-ray diffraction standard curve method and K-value method is positively correlated with the content of serpentine minerals, that is, the higher the content of serpentine minerals, the greater the repeatability limit and reproducibility limit, and vice versa.

定量分析方法	含量范围 <i>m</i>	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
标准曲线法	5.03~19.92	$r=0.0413m+0.0093$	$R=0.0373m+0.0978$
K 值法	20.36~84.78	$r=0.6419m^{0.1664}$	$R=0.0345m+0.0268$

2.4 蛇纹石物相定量分析方法精密度的评估和应用

表 5 中结果表明,在同一实验室内,同一检测人员对同一蛇纹石样品的 2 次检测结果的绝对差值,标准曲线法应小于($r=0.0413m+0.0093$)%,K 值法应小于($r=0.6419^{0.1664}$)%;不同实验室对同一蛇纹石样品 2 次检测结果的绝对差值,标准曲线法应小于($R=0.0373m+0.0978$)%,K 值法应小于($R=0.0345m+0.0268$)%。确定这一质量控制指标,将使目前 X 射线检测行业几乎零监控的状况得到极大改善。为验证蛇纹石物相定量分析方法精密度的实用性,将 2 个低含量和 2 个高含量的未知蛇纹石样品送予外检,与内部检测对比结果见表 6,数据显示,外检结果的质量可以控制在再现性限以内。

表 6 蛇纹石物相定量分析方法不同实验室精密度验证
Table 6 Verification of different laboratory precision for quantitative analysis method of serpentine phase.

样品	内部测试结果 (%)	外检测试结果 (%)	相对偏差 (%)	允许值 (%)	测试方法
样品 1	8.28	8.41	-1.56	±4.90	标准曲线法
样品 2	13.80	13.38	3.09	±4.45	标准曲线法
样品 3	39.48	38.38	2.83	±3.52	K 值法
样品 4	71.04	72.18	-1.59	±3.49	K 值法

3 结论

针对蛇纹石物相定量分析方法的精密度协作试验,首先明确了对低含量(蛇纹石矿物含量<20%)和高含量(蛇纹石矿物含量≥20%)的样品分别采用 X 射线衍射标准曲线法和 K 值法进行测定,兼顾了方法简单、数据准确和方便快捷,并且对环境友好;其次对协作试验样品的选择,在低含量段增加了两个配制的样品,完善了各梯度样品的分布,使样品的梯度更具代表性;建立了蛇纹石物相定量分析方法精密度与样品含量变化的数学函数关系,确定了两种方法的重复性限和再现性限,最终得出了方法的精密度。

在确定的 X 射线衍射标准曲线法和 K 值法重复性限和再现性限数据中,含量最低的样品,其重复性限和再现性限最小,这也验证了 X 射线衍射对低含量物相定量分析的误差主要源自于样品的均匀性误差,同时还受到样品中矿物结晶度及仪器检出限干扰等因素的影响。在所有影响 X 射线衍射定量分析结果的因素中,样品的均匀性是最关键的因素,因其他因素产生的影响可通过改变测试条件等相应方法来克服。只要样品足够均匀,就能将定量分析

的误差限定在可控范围之内。

本文针对蛇纹石物相定量分析方法精密度的研究,为规范X射线衍射检测工作如分析质量的监

控、仪器校准、方法评价等提供了技术依据,可为进一步完善国内外蛇纹石定量测定的标准方法提供参考。

Discussion on the Precision Evaluation Method of Serpentine Phase Quantitative Analysis by X-ray Diffraction

ZHANG Mei, CAI Yuman, XIAO Ling, WANG Lubin

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Different detection methods are used for serpentine samples with different contents, which meet the requirements of accuracy and convenience.
- (2) The sample must pass the uniformity test before it can be selected for the precision collaboration test.
- (3) The test results verify that the homogeneity of the sample is the key factor affecting the quantitative analysis results of X-ray diffraction.

ABSTRACT

BACKGROUND: Serpentine is an important group of minerals, widely used in the chemical and building industries, agriculture, metallurgy, environmental protection, and other fields. Due to the high requirements for the mining grade of serpentine ores in China, many abandoned tailings have been formed, resulting in a large amount of waste causing environmental pollution. According to the different content of serpentine in the waste tailings, different industrial products can be produced, which can improve the natural environment and diversify serpentine enterprises. These works are based on the ability to determine serpentine contents quickly and accurately. At present, the determination method of serpentine ores is based on the industry standard HG/T 3575—2006 *Analysis Method of Serpentine Ores*. The content of magnesium is measured first, and the content of serpentine mineral is obtained after conversion. The analysis steps are tedious, and the analysis time is long. The existing detection methods obviously cannot meet the urgent needs of the market and enterprises. For a long time, the precision of the quantitative analysis of serpentine by X-ray diffraction has not been controlled quantitatively. The precision comparison between laboratories also lacks a corresponding basis.

OBJECTIVES: It is urgent to improve the detection level of X-ray diffraction and further improve the detection technology of serpentine mineral content. The purpose of this study is to lay a foundation for the establishment of the standard method for the quantitative analysis of serpentine phase in the future and provide a basis for the evaluation of analytical methods and the monitoring of analytical quality.

METHODS: This study refers to the method widely used internationally to express precision with repeatability limit and reproducibility limit, and to judge the reliability of analysis results in practice. According to the requirements of GB/T 6379. 2—2004 standard, 10 samples with different serpentine content are selected and prepared for uniformity test. The serpentine content ranges from 5.00% to 84.78%, which basically covers the content range of serpentine deposits in China, meeting the requirements of the research program. The purpose of the uniformity test is to reduce the error of quantitative analysis, especially in the case of low content, because the uniformity of the

sample has a great impact on the accuracy of the test results. The measured value of F_{measured} is less than the critical value of F_{critical} , indicating that the analyzed samples are uniform. Eight laboratories are selected to use the qualified samples for the precision collaborative test. According to the requirements of the quantitative limit and the optimal measurement range, and the results of the precision, accuracy and recovery test, the standard curve method has a small error, accurate test data, high recovery rate and stronger applicability for samples with serpentine mineral content of less than 20.00%. For high-content samples with serpentine mineral content of 20% or more, the parameters of the K value method all meet the requirements, considering the fast and convenient determination, it is more suitable for the application of the K value method. The laboratories participating in the collaborative test use the uniformly supplied analytical pure corundum reagent as the reference material, and use the X-ray diffraction standard curve method (provide the calibration curve) for samples with serpentine mineral $<20\%$, while use the X-ray diffraction K value method (provide K value) for samples with serpentine mineral $\geq 20\%$ under the same test conditions. Only the data passing the test of Grubbs and Cochran can participate in the calculation of precision parameters, and the mathematical function relationship between the precision and content of X-ray diffraction standard curve method and K -value method is obtained.

RESULTS: The experimental results show that the critical value of F_{critical} under 95% confidence is 3.50 for the collaborative test, while the measured value of F_{measured} after statistical calculation is less than 3.50, which proves that the 10 samples are relatively uniform and are qualified as the precision collaborative sample. Moreover, the data of the collaborative test are all less than 5% of the critical value, and all of them pass the Grubbs test and Cochran test. All of the data can be included in the calculation of precision parameters, which also proves the high consistency of the test results of different instruments in different laboratories.

CONCLUSIONS: The calculation results of precision parameters show that the precision parameters of X-ray diffraction standard curve method and K -value method are positively correlated with the content of serpentine minerals, that is, the higher the content of serpentine minerals, the greater the repeatability limit and reproducibility limit, and vice versa. The sample with the lowest content of serpentine has the lowest repeatability limit and reproducibility limit, which also verifies that the error of X-ray diffraction for phase quantitative analysis mainly comes from the uniformity error of the sample. It confirms that among all factors affecting the results of X-ray diffraction quantitative analysis, the homogeneity of the sample is the most critical factor, and the influence of other factors can be overcome by changing the test conditions and other corresponding methods. If the sample is uniform enough, the error of quantitative analysis can be controlled. The research on the precision of the quantitative analysis method of serpentine phase provides technical support and basis for the establishment of the standard method of the quantitative analysis of serpentine phase, the evaluation of the analysis method and the monitoring of the analysis quality in the future.

KEY WORDS: serpentine; X-ray diffraction method; quantitative phase analysis; precision cooperation test; repeatability limit; reproducibility limit

参考文献

- [1] 黄宣镇. 中国蛇纹石玉矿床[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005, 47(3): 55-57.
Huang X Z. Serpentine jade deposits in China[J]. China Non-metallic Mining Industry, 2005, 47(3): 55-57.
- [2] 李桂金, 赵平, 白志民, 等. 蛇纹石表面特征[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1204-1210.
Li G J, Zhao P, Bai Z M, et al. Surface characteristics of serpentine[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(8): 1204-1210.
- [3] 陈彦国, 陈鸣. 蛇纹石的性质与利用的研究进展[J]. 化学世界, 2018, 59(2): 65-73.
Chen Y G, Chen M. Progress on the properties and applications of serpentine[J]. Chemical Word, 2018, 59(2): 65-73.
- [4] 张本日, 刘丹, 郭锐, 等. 含镍蛇纹石的综合利用现状[J]. 矿产综合利用, 2020(8): 13-20.
Zhang B Y, Liu D, Guo R, et al. Comprehensive utilization status of nickel-containing serpentine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(8): 13-20.
- [5] 邱兰清. 国外蛇纹石粉矿的开发利用[J]. 化工矿山技术, 1991, 20(4): 57-58.
Qu L Q. Development and utilization of serpentine fine ore abroad[J]. Chemical and Mining Technology, 1991, 20(4): 57-58.
- [6] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京: 地质出版社, 2014: 684-686.
Editorial Board of <Manual of Industrial Requirements for Mineral Resources>. Manual of industrial requirements for mineral resources [M]. Beijing: Geological Publishing Press, 2014: 684-686.
- [7] 彭祥玉, 刘本刚, 王本英, 等. 蛇纹石综合利用现状与展望[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 99-103, 120.
Peng X Y, Liu B G, Wang B Y, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of comprehensive utilization of serpentine [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 99-103, 120.
- [8] 苏小丽, 孙传敏. 蛇纹石尾矿固体废弃物资源化的途径[J]. 中国陶瓷工业, 2010, 17(1): 37-39.
Su X L, Sun C M. Recovery pathway for serpentine tailings solid waste[J]. China Ceramic Industry, 2010, 17(1): 37-39.
- [9] 于少民, 周爱萍, 杭国培, 等. 用蛇纹石提镁残渣直接合成六配位有机硅化物[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(2): 217-220.
Yu S M, Zhou A P, Hang G P, et al. Direct synthesis of hexacoordinate silicon complexes from serpentine ore residue after extracting magnesium [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(2): 217-220.
- [10] 郑金宇, 刘云贵, 陈涛, 等. 蓝色蛇纹石玉的谱学特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2): 643-647.
Zheng J Y, Liu Y G, Chen T, et al. Spectroscopic characteristics of blue serpentine [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(2): 643-647.
- [11] 申婷婷, 陈晶, 张立飞, 等. 利用TEM研究叶蛇纹石晶胞参数随温压条件的变化特征[J]. 电子显微学报, 2018, 37(1): 45-51.
Shen T T, Chen J, Zhang L F, et al. Study of antigorite crystal cell parameters changing with temperature and pressure by TEM [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2018, 37(1): 45-51.
- [12] 林研. X荧光熔融法测定蛇纹石中的SiO₂、MgO、CaO和Al₂O₃[J]. 福建分析测试, 2019, 28(3): 51-54.
Lin Y. Determination of SiO₂, MgO, CaO, and Al₂O₃ in serpentine by X-ray fluorescence fusion method [J]. Fujian Analysis & Testing, 2019, 28(3): 51-54.
- [13] Shi N C, Bai W J, Ma Z S. An X-ray diffraction study of an inclusion in diamond from the Luobusha chromite deposit in Tibet, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2003, 3: 326-331.
- [14] Sengupta A, Kadam R M, Rajeswari B, et al. Characterization of Indian serpentine by X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectroscopy [J]. Applied Clay Science, 2010, 50(3): 305-310.
- [15] 伍月, 刘欣, 张波, 等. X射线粉晶衍射基体清洗法在矿物定量分析中的应用[J]. 地质与资源, 2017, 26(3): 323-328.
Wu Y, Liu X, Zhang B, et al. The application and research of X-ray powder diffraction matrix flushing method in quantitative analysis [J]. Geology and Resources, 2017, 26(3): 323-328.
- [16] 农以宁, 曾令民. X射线衍射法测定药用滑石粉中石棉的研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(7): 524-527.
Nong Y N, Zeng L M. Determination of asbestos in medical talc powder by X-ray diffraction [J]. China Journal of Chinese Material Medica, 2002, 27(7): 524-527.
- [17] 张梅, 侯鹏飞, 周康民, 等. 摩擦材料中微量石棉的检测方法研究[J]. 地质学刊, 2009, 33(4): 390-396.
Zhang M, Hou P F, Zhou K M, et al. Study on detection method of trace asbestos in friction materials [J]. Journal of Geology, 2009, 33(4): 390-396.

[18] 闻向东,邵梅,曹宏燕. 测量方法精密度共同试验测量数据的统计分析[J]. 中国无机分析化学,2014,4(1):69-75.
Wen X D, Shao M, Cao H Y. Statistic analysis of measurement data from cooperative experiments on method precision [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2014,4(1):69-75.

[19] 熊英,董亚妮,裴若会,等. 锑矿石化学物相分析方法精密度的确定与评价[J]. 冶金分析,2017,37(3):13-30.
Xiong Y, Dong Y N, Pei R H, et al. Determination and evaluation of precision of chemical phase analysis method for antimony ore [J]. Metallurgical Analysis, 2017,37(3):13-30.

[20] 熊英,董亚妮,裴若会,等. 锑矿石化学物相分析方法选择性分离条件验证及准确度评估[J]. 岩矿测试, 2017,36(2):156-162.
Xiong Y, Dong Y N, Pei R H, et al. Separation condition verification and accuracy evaluation of chemical phase analysis method for antimony ore[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(2):156-162.

[21] 洪飞,赵伟,刘耀华,等. 菱镁矿、蛇纹岩、碲金矿化学成分标准物质研制[J]. 山东国土资源,2018,34(5):95-101.
Hong F,Zhao W,Liu Y H,et al. Preparation of chemical composition standard material of magnesite serpentine and tellurium gold deposit [J]. Shandong Land and Resources,2018,34(5):95-101.

[22] 南京大学地质学系矿物岩石学教研室. 粉晶X射线物相分析[M]. 北京:地质出版社,1980:159-169.
Department of Mineral Petrology, Department of Geology, Nanjing University. X-ray phase analysis of powder crystal[M]. Beijing: Geological Publishing Press, 1980: 159-169.

[23] Chipera S J, Bish D L. FULLPAT: A full pattern quantitative analysis program for X-ray powder diffraction using measured and calculated patterns[J]. Journal of Applied Crystallography,2002,35(6):744-749.

[24] 吴建鹏,曹丽云,张国运,等. XRD物相定量分析外标法标准曲线库的建立[J]. 分析测试学报,2006,25(4):95-97.
Wu J P, Cao L Y, Zhang G Y, et al. Establishment of the standard curve database for XRD analysis based on the external standard method [J]. Journal of Instrumental Analysis,2006,25(4):95-97.

[25] 许聚良,陈汀水. 一种基于晶体结构数据建立XRD内标法定量相分析标准曲线库的方法[J]. 理化检验(物理分册),2016,52(3):164-167,188.
Xu J L, Chen T S. A method of establishing standard curves database for quantitative phase analysis by XRD internal standard method based on crystal structure data [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing), 2016,52(3):164-167,188.

[26] 储刚,徐秀静,符岩,等. X射线衍射多谱峰区匹配强度比定量分析方法[J]. 分析测试学报,2004,23(1):48-51.
Chu G, Xu X J, Fu Y, et al. The multi-peak match intensity ratio method for X-ray diffraction quantitative phase analysis [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2004,23(1):48-51.

[27] 房俊卓,张霞,徐崇福. 实验条件对X射线衍射物相定量分析结果的影响[J]. 岩矿测试,2008,27(1):60-62.
Fang J Z, Zhang X, Xu C F. Effect of experimental conditions on X-ray diffractometric quantitative phase analysis[J]. Rock and Mineral Analysis,2008,27(1):60-62.

[28] 袁珂,廖立兵,万红波,等. 膨润土中方石英和 α -石英的定向分析——X射线衍射外标法和K值法的对比[J]. 硅酸盐学报,2011,39(2):377-382.
Yuan K, Liao L B, Wan H B, et al. Quantitative analysis of cristobalite and α -quartz in bentonite by X-ray powder diffraction—Comparison between external standard and K-value method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2011,39(2):377-382.

[29] 林伟伟,宋友桂. 沉积物中X射线衍射物相定量分析中的两种方法对比研究[J]. 地球环境学报,2017,8(1):78-87.
Lin W W, Song Y G. A comparative study on X-ray diffraction mineral quantitative analysis of two methods in sediments [J]. Journal of Earth Environment,2017,8(1):78-87.