

周成英, 刘美子, 张华, 等. 铜精矿化学成分分析实验室间比对结果评价和离群值原因分析[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 619 - 626.
ZHOU Cheng - ying, LIU Mei - zi, ZHANG Hua, et al. Evaluation of the Interlaboratory Comparison Results of the Chemical Composition of Copper Concentrates and Analysis of the Causes of Outliers[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 619 - 626.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202005210074】

铜精矿化学成分分析实验室间比对结果评价和离群值原因分析

周成英, 刘美子, 张华, 李宝城, 满旭光, 刘英, 臧慕文
(国合通用测试评价认证股份公司能力验证中心, 北京 101407)

摘要: 铜精矿成分分析是判定其品质的重要手段, 尤其是主元素铜的分析。目前, 测定铜精矿中铜含量的主要分析方法有碘量法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、火焰原子吸收光谱法(FAAS)、X射线荧光光谱法(XRF)、电解重量法等。为确保检测标准量值统一、准确、可靠, 本文组织开展了铜精矿中铜镁铅锌的测定实验室间比对活动。通过对参加实验室的检测结果进行统计分析, 评价参加实验室对铜精矿中铜镁铅锌测定的技术水平和能力。结果表明: 大部分实验室的检测结果为满意, 铜精矿中铜的满意率为92.9%, 满意率较高; 铜镁铅锌的满意率平均值为89.0%。少数实验室出现离群值主要在于样品前处理、检测人员对检测方法未能充分理解并熟练掌握、仪器状态等其他相关因素。碱浸法因样品分解不完全, 不能作为铜精矿前处理方法; 碱熔法因工序繁琐, 易产生基体干扰, 不适合作为铜精矿前处理方法。本文建议优先采用酸溶-滴定法测定铜精矿中的铜, 而采用酸溶ICP-OES法测定铜精矿中的铜镁铅锌, 该方法高效快捷, 但其稳定性需要进一步的实验考察。

关键词: 铜精矿; 实验室间比对; 能力验证; 离群值; 酸溶; 滴定法

要点:

- (1) 铜精矿中铜镁铅锌的平均满意率为89.0%, 大部分实验室获得满意结果。
- (2) 碱熔法处理铜精矿工序繁琐, 易产生基体干扰, 建议优先采用酸溶-滴定法测定铜精矿中的铜。
- (3) 采用酸溶ICP-OES法同时测定铜精矿中的铜镁铅锌, 需开展进一步研究。

中图分类号: O213.1 文献标识码: B

铜精矿是铜冶炼的重要原材料, 是有色金属行业中的重要资源^[1-3]。近年来, 随着国家经济的快速发展, 中国已成为铜精矿的最大消费国。铜精矿成分分析是判定其品质的重要手段, 分析结果能为进口贸易、铜冶炼、环境保护等提供数据支持^[4-9]。为推动有色金属行业高质量发展, 确保检测标准量值统一、准确、可靠, 帮助企业提高产品市场竞争能力, 国家新材料测试评价平台主中心、国家有色金属质量监督检验中心、中国新材料测试评价联盟、国合通用测试评价认证股份公司(简称“国合通测”)组

织开展了“铜精矿中Cu、Mg、Pb、Zn的测定”实验室间比对活动。通过本次实验室间比对, 可了解参加实验室铜精矿中Cu、Mg、Pb、Zn的检测能力, 帮助实验室发现日常检测存在的问题, 提高实验室检测水平。

2019年获认可能力验证提供者按照CNAS-RL02《能力验证规则》附录B开展的能力验证计划(简称“PT计划”)情况如下。B.1检测领域(不包括医学和法庭科学)18个领域共开展1130项PT计划, 矿物领域31项, 占比2.74%; 其中, 涉及铜精矿

收稿日期: 2020-05-21; 修回日期: 2020-09-21; 接受日期: 2021-06-10

基金项目: 国家新材料测试评价平台项目(TC170A5SU-1)

作者简介: 周成英, 硕士, 高级工程师, 从事能力验证和有色金属分析测试工作。E-mail: zhouchengying@cutc.net。

化学成分分析仅有2项,分别为:铜精矿中Cu、S、Au、Ag的测定;铜精矿中Au、Ag、Cu、P、Cd、Hg、As、F的测定。以上2项PT计划不能满足矿物检测实验室的需求,且铜精矿能力验证/实验室间比对相关成果少见文献报道。目前,食品、环境保护、医学领域能力验证文献较多,主要是对能力验证结果进行分析与评价^[10-11]、利用能力验证结果改进实验方法^[12-14]、能力验证统计与评价方法^[15-18]、能力验证的实施与评价^[19-21]等。

本文通过实验室间比对活动的策划及实施(比对项目方案设计、统计分析设计),依据《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》(GB/T 28043—2019)对参加实验室的检测结果进行统计分析,总结该项实验室间比对所有检测结果及相关信息,并对离群值原因作了简要分析。

1 实验室间比对活动概况

1.1 参加实验室概况

参加本次实验室间比对的实验室共计14个,其中10个经过CNAS认可,占参加实验室总数的71.43%。在14个实验室中,政府机关检验实验室、第三方检验检测机构、科研机构检验检测实验室和生产企业检测实验室分别占参加实验室总数的28.57%、42.86%、21.43%和7.14%。

1.2 样品制备和均匀性检验

铜精矿粉体经过破碎、干燥、研磨、筛选、混匀等处理后,分装至玻璃样品瓶中,共计80瓶样品,每瓶20g。样品发送前,根据CNAS-GL003:2018的要求对样品进行均匀性检验。采用单因子方差分析法(F 检验法)对检测结果进行统计和评价,结果表明样品内和样品间无显著性差异,能够满足本次实验室间比对样品均匀性的要求。铜精矿性质稳定,能够经受较长时间的储存和运输,具有足够稳定性,能够满足本次实验室间比对样品稳定性的要求。

1.3 检测项目和要求

本次实验室间比对要求的检测项目是铜精矿化学成分中的Cu、Mg、Pb、Zn,不限制参加实验室对检测项目检测标准和检测方法的使用,建议参加实验室选择日常检测方法,保证检测准确度和精密度即可,对检测方法及标准不作规定。如:ISO 10258:2018、GB/T 3884、GB/T 14353和商检、有色行业标准等。实验室可根据检测项目资质情况选择部分项目参加,报出相关项目的检测结果。

2 统计分析设计和能力评定原则

统计方法取决于参加实验室数量与结果总体分布特征,参加本次实验室间比对的实验室共计14个,使用参加实验室的检测结果确定平均值,采用传统平均值-标准差法进行统计分析。为使离群值的影响降至最低,统计分析之前剔除离群值。离群值仅在计算平均值时剔除,仍对其进行适当能力评定。

项目组首先对实验室返回的检测结果进行明显错误结果筛查,如单位错误、小数点错误、计算错误或者错报为其他能力验证物品的结果。ISO指南35指出,有些技术上无效的结果,将损害随后的统计处理,在任何统计处理、包括稳健统计和离群值检验之前,都必须将它们去除。剔除明显错误结果后,进行Shapiro-Wilk检验,Cu、Mg、Pb、Zn的差异显著性系数均大于0.05,呈近似正态分布,采用传统平均值-标准差法进行统计分析。统计分析之前,进行Grubbs检验。将检验统计量超出99%置信水平临界值的结果视为统计离群值,予以剔除,不参与统计分析。剔除的错误结果及统计离群值仍对其进行适当能力评定。

本次实验室间比对涉及的统计量主要有:平均值、标准偏差、变异系数、结果数、最小值、最大值和极差等。各统计量的意义及相关计算方法可参考CNAS-GL002:2018、《成分分析中的数理统计及不确定度评定概要》和《能力验证及其结果处理与评价》^[22-23]等。采用 Z 比分数评价参加实验室能力, Z 比分数计算公式如下:

$$Z = \frac{\text{实验室检测结果} - \text{平均值}}{\text{标准偏差}}$$

Z 比分数结果评定采用下列规则: $|Z| \leq 2$ 表明“满意”,无需采取进一步措施; $2 < |Z| < 3$ 表明“有问题”(可疑值),产生警戒信号; $|Z| \geq 3$ 表明“不满意”(离群值),产生措施信号。

3 统计分析和能力评定

3.1 方法等效性分析

本次实验室间比对共收到14个实验室返回的检测项目(08号实验室检测项目不全,缺Mg、Zn),剔除统计离群值(Cu元素1个,Pb元素2个,Zn元素1个)后,对有效结果进行 t 检验(两个平均值之间的一致性),检验结果详见表1。由表1数据可见,铜精矿中各元素结果一致,说明参加实验室采用方法等效,可对所有有效结果同时分析。

表 1 铜精矿中各元素结果的一致性检验

Table 1 Consistency check of analytical results for copper concentrate

| 元素 | 采用方法 | 测定平均值 (%) | t 值 | t 临界值 | 结论 |
|----|-------------------|-----------|------|-------|----|
| Cu | GB/T 3884.1—2012 | 19.11 | 1.11 | 2.20 | 一致 |
| | ICP-OES 法 | 19.04 | | | |
| Mg | GB/T 3884.18—2014 | 1.70 | 1.51 | 2.20 | 一致 |
| | GB/T 3884.4—2012 | 1.81 | | | |
| Pb | GB/T 3884.18—2014 | 0.0191 | 0 | 2.23 | 一致 |
| | GB/T 3884.6—2012 | 0.0191 | | | |
| Zn | GB/T 3884.18—2014 | 0.40 | 0.71 | 2.23 | 一致 |
| | GB/T 3884.6—2012 | 0.39 | | | |

3.2 统计量及相关信息

参加实验室采用滴定法和 ICP-OES 法测定铜精矿中 Cu,采用 ICP-OES 法和 FAAS 法测定铜精矿中 Mg、Pb、Zn。方法等效性分析表明,可对所有有效结果同时分析。各元素结果的统计量及相关信息见表 2。由表 2 数据可见,铜精矿中各元素结果的变异系数较小,表明各实验室对这些元素的检测水平相当,也从侧面印证了各实验室采用方法等效。

表 2 铜精矿中各元素结果的统计量及相关信息

Table 2 Statistics and related information of analytical results in copper concentrate

| 元素 | 有效结果数(个) | 平均值 (%) | 标准偏差 (%) | 变异系数 (%) | 最小值 (%) | 最大值 (%) | 极差 (%) |
|----|----------|---------|----------|----------|---------|---------|--------|
| Cu | 13 | 19.10 | 0.083 | 0.43 | 18.94 | 19.23 | 0.29 |
| Mg | 13 | 1.73 | 0.12 | 6.94 | 1.48 | 1.87 | 0.39 |
| Pb | 12 | 0.0191 | 0.0014 | 7.33 | 0.0158 | 0.0206 | 0.0048 |
| Zn | 12 | 0.400 | 0.013 | 3.25 | 0.382 | 0.424 | 0.042 |

3.3 Z 比分数柱状图

为了清晰地表示各实验室参加实验室间比对的结果,将 Z 值按大小顺序排列作柱状图,每一个柱条标有该实验室的代码。图 1 为 Mg 的 Z 比分数柱状图。从该柱状图上,每一个实验室很容易将其结果与其他参加实验室进行比较,了解其结果在本次

表 4 铜精矿各元素检测能力统计结果

Table 4 Statistics of analytical results for individual element of copper concentrate

| Z 比分数 | Cu | | Mg | | Pb | | Zn | | 平均比例 (%) |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| | 结果数(个) | 比例 (%) | |
| $ Z \leq 2$ | 13 | 92.9 | 12 | 92.3 | 11 | 78.6 | 12 | 92.3 | 89.0 |
| $2 < Z < 3$ | 0 | 0 | 1 | 7.7 | 1 | 7.1 | 0 | 0 | 3.7 |
| $ Z \geq 3$ | 1 | 7.1 | 0 | 0 | 2 | 14.3 | 1 | 7.7 | 7.3 |

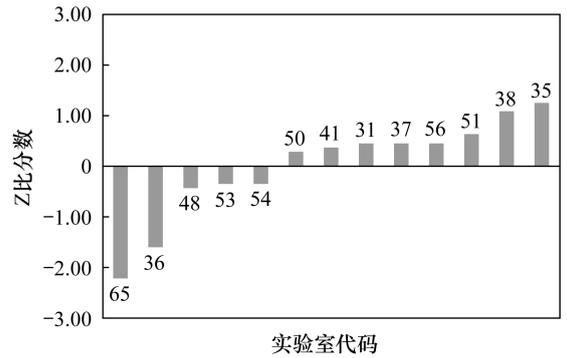


图 1 Mg 的 Z 比分数柱状图

Fig. 1 Histogram of Z-scores sequence of Mg

比中所处的水平,即除了 65 号实验室的结果是可疑值外,其他实验室为满意结果。

3.4 参加实验室能力评定

铜精矿中 Cu、Mg、Pb、Zn 的测定各实验室评价结果统计见表 3。铜精矿中各元素的检测能力统计结果见表 4。由表 3 和表 4 数据可见,大部分实验室的检测结果为满意。铜精矿中 Cu、Mg、Pb、Zn 的满意率平均值尽管为 89.0%,但满意率在 78.6%~92.9%,满意率范围较大,表明参加实验室对铜精矿 4 个检测项目的测试水平差距较大,特别是 Pb, $2 < |Z| < 3$ 和 $|Z| \geq 3$ 占比为 21.4%。

表 3 各实验室评价结果统计

Table 3 Statistics of analytical results for individual laboratory

| Z 值评价结果 | 实验室完成情况 | 实验室代码 | 实验室数量 | 所占比例 (%) |
|----------------------------|---------|-------------------------------|-------|----------|
| 全部 $ Z \leq 2$ 的实验室 | 全项 | 31、35、37、38、41、48、50、51、53、56 | 10 | 71.43 |
| | 缺 2 项 | 08 | 1 | 7.14 |
| 无离群值但含有 $2 < Z < 3$ 的实验室 | 全项 | 54 | 1 | 7.14 |
| 全部 $ Z $ 中有一项离群值的实验室 | 全项 | 36 | 1 | 7.14 |
| 全部 $ Z $ 中有三项离群值的实验室 | 全项 | 65 | 1 | 7.14 |

4 离群值原因分析

4.1 检测方法及标准

为了能准确了解参加实验室日常工作的实际能力,本次实验室间比对未对检测方法作统一要求,建议尽量采用日常对外提供正式报告的检测方法,参加实验室采用的检测方法及标准见表5。由表5可见,检测方法主要有:滴定法、ICP-OES法、FAAS法,依据的标准主要是GB/T 3884。

表5 参加实验室采用的检测方法及标准

Table 5 Analysis methods and standards adopted by participating laboratories

| 元素 | 技术代码 | 采用方法 | 实验室数量 | 标准方法编号 |
|----|---------|----------|-------|---|
| Cu | ATC-001 | ICP-OES法 | 3 | 非标 |
| | ATC-021 | 滴定法 | 11 | GB/T 3884.1—2012 |
| Mg | ATC-001 | ICP-OES法 | 10 | GB/T 3884.18—2014、非标 |
| | ATC-006 | FAAS法 | 3 | GB/T 3884.4—2012 |
| Pb | ATC-001 | ICP-OES法 | 10 | GB/T 3884.18—2014、 SN/T 2047—2008、非标 |
| | ATC-006 | FAAS法 | 4 | GB/T 3884.6—2012 |
| Zn | ATC-001 | ICP-OES法 | 9 | GB/T 3884.18—2014、非标 |
| | ATC-006 | FAAS法 | 4 | GB/T 3884.6—2012 |

4.2 铜的检测情况分析

有14个实验室提供了铜的检测结果。从统计分析结果来看,有1个实验室的 $|Z| \geq 3$ 为不满意结果;13个实验室的 $|Z| \leq 2$ 为满意结果,占全部实验室的92.9%,即大部分实验室的检测结果为满意。目前,测定铜精矿中铜含量的主要分析方法有碘量法、电位滴定法、盐酸法、王水法、FAAS法、ICP-OES法、XRF法、电解重量法等^[24-26]。GB/T 3884.1—2012中碘量法方法成熟,稳定性强,对准确测定各类复杂铜精矿样品中的铜含量有良好的适应性,操作简便,对设备要求不高,分析速度较快。

本次实验室间比对,有3个实验室采用ICP-OES法,方法等效性分析已证明ICP-OES法与滴定法等效。其中采用酸溶处理样品的2个实验室检测结果为满意。矿石样品的前处理方法分为酸溶和碱熔,如张艳等^[27]采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定矿石中的镱,指出的三种前处理方法分别为:氧化镁半溶法,密闭酸溶法,四酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸)敞开+强氧化剂法。65号实验室采用氨-氯化铵对铜精矿进行处理,未见公开报道。65号实验室的 Z 比分数为-79.12(离群

值),也从侧面说明铜精矿样品未分解完全,碱浸法不能作为铜精矿前处理方法。碱熔法可以用来处理矿石^[28-29],但该方法用于处理铜精矿少见报道,且工序繁琐、流程长、溶液盐度高,易产生基体干扰和堵塞仪器进样系统^[30]。综上,建议优先采用酸溶-滴定法测定铜精矿中的铜。

4.3 铅锌镁的检测情况分析

有14个实验室提供了铅的检测结果。从统计分析结果来看,有2个实验室的 $|Z| \geq 3$ 为不满意结果;11个实验室的 $|Z| \leq 2$ 为满意结果,占全部实验室的78.6%,即大部分实验室的检测结果为满意。目前,测定铜精矿中铅含量的主要分析方法有FAAS、ICP-OES、XRF等^[31]。GB/T 3884.6—2012中FAAS法具有简单、快速、稳定、成本低等优点。

本次比对有10个实验室采用ICP-OES法,在3.1节提到方法等效性分析已证明ICP-OES法与FAAS法等效。其中65号实验室采用氨-氯化铵对铜精矿进行处理,碱浸后含有大量可溶盐产生正干扰,而Pb灵敏度相对较低,这时基体干扰的影响大于样品未分解完全带来的影响,此为65号实验室Pb的检测结果为离群值之原因。36号实验室Pb的检测结果为离群值,可能原因是检测人员对检测方法掌握的熟练程度、仪器状态等其他相关因素。锌的检测结果离群值仅是65号实验室,原因是样品未分解完全。镁的检测结果无离群值,不作讨论。

现行分析方法中对铜精矿中的Cu、Mg、Pb、Zn大都是分别溶样测定,既耗费人力、物力,又延长时间。本次实验室间比对54、56号实验室采用酸溶ICP-OES法同时测定铜精矿中Cu、Mg、Pb、Zn;对于较低含量的Mg、Pb、Zn直接进行测定;对于较高含量的Cu,稀释后测定,高效快捷,结果令人满意。

5 结论

本次实验室间比对,参加实验室采用的检测方法绝大部分是成熟可靠的,方法掌握应用也较好。大部分实验室的检测结果为满意,铜精矿中Cu、Mg、Pb、Zn的满意率平均值为89.0%。少数实验室出现离群值主要在于样品前处理、检测人员对检测方法未能充分理解并熟练掌握、仪器状态等其他相关因素。碱浸法不能作为铜精矿前处理方法,建议优先采用酸溶-滴定法测定铜精矿中的铜。采用酸溶ICP-OES法同时测定铜精矿中Cu、Mg、Pb、Zn,该方法高效快捷,结果令人满意,但需通过进一步的实验考察其稳定性。

6 参考文献

- [1] 吴学伟,邢希霞. 碘量法测定铜精矿中铜含量不确定度的评定[J]. 山西冶金,2019,42(5):44.
Wu X W, Xing X X. Evaluation of uncertainty in the determination of copper content in copper concentrate by iodometry[J]. Shanxi Metallurgy,2019,42(5):44.
- [2] 廖波,马丽. ICP-OES在火试金重量法分析铜精矿中金、银的研究和应用[J]. 化工管理,2020,35(6):33.
Liao B, Ma L. Study and application of ICP-OES in the analysis of gold and silver in copper concentrate by fire assay gravimetric method[J]. Chemical Enterprise Management,2020,35(6):33.
- [3] 董天秋. 利用X射线荧光光谱法测定铜精矿中砷、铅和镉[J]. 化学工程与装备,2019,48(7):286.
Dong T Q. Determination of arsenic, lead and cadmium in copper concentrate by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chemical Engineering & Equipment,2019,48(7):286.
- [4] 董诚忠,孙清. 碘量法测定铜精矿中的铜[J]. 黄金,2020,41(6):78-80.
Dong C Z, Sun Q. Determination of copper in copper concentrates by iodometry[J]. Gold, 2020, 41(6):78-80.
- [5] 杨荣清. 浅析短碘量法测定铜精矿中铜含量的影响因素[J]. 科学技术创新,2018,22(29):9-10.
Yang R Q. Analysis of the factors affecting the determination of copper content in copper concentrate by short iodometry[J]. Scientific and Technological Innovation,2018,22(29):9-10.
- [6] 刘奇,严静,王丽丽,等. 重量法与能量色散X射线荧光光谱法测定铜精矿中硫含量的比较[J]. 世界有色金属,2020,35(4):162.
Liu Q, Yan J, Wang L L, et al. Comparison of gravimetric and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of sulfur in copper concentrates[J]. World Nonferrous Metals,2020,35(4):162.
- [7] 邹游. 铜精矿中铜品位化验结果产生偏差的原因分析[J]. 世界有色金属,2018,33(19):241.
Zou Y. Cause analysis of deviation of copper grade test results in copper concentrates[J]. World Nonferrous Metals,2018,33(19):241.
- [8] 黎香荣,罗明贵,黄园,等. 光度滴定法测定铜精矿中铜[J]. 冶金分析,2020,40(5):31-33.
Li X R, Luo M G, Huang Y, et al. Determination of copper in copper concentrate by photometric titration[J]. Metallurgical Analysis,2020,40(5):31-33.
- [9] 刘久苗,许敏. ICP光谱法测定铜精矿中砷含量的不确定度评定[J]. 工业技术创新,2018,5(5):68.
Liu J M, Xu M. Evaluation of uncertainty in determination of arsenic in copper concentrate using ICP spectrophotometry[J]. Industrial Technology Innovation, 2018,5(5):68.
- [10] 张涛. 矿石中金、银含量能力验证结果分析与方法评价[J]. 科技创新与应用,2017,7(17):142-143.
Zhang T. Analysis and method evaluation from the results of proficiency testing of gold and silver content in ores[J]. Technology Innovation and Application, 2017, 7(17):142-143.
- [11] 李晓璐. 实验室间比对情况分析及其效果评价[J]. 河北水利,2019,31(3):46-47.
Li X L. Analysis and effect evaluation of interlaboratory comparison[J]. Hebei Water Resources, 2019, 31(3):46-47.
- [12] Carlos G, Elena C L, Joerg S. Determination of tropane alkaloids in cereals, tea and herbal infusions; Exploiting proficiency testing data as a basis to derive interlaboratory performance characteristics of an improved LC-MS/MS method[J]. Food Chemistry, 2020, 331:127260.
- [13] 刘梅,尹相余. 浅谈能力验证的选择及结果应用[J]. 中国检验检测,2020,28(4):58-60.
Liu M, Yin X Y. Discussion on the selection and result application of proficiency testing[J]. China Inspection Body & Laboratory,2020,28(4):58-60.
- [14] 庞喜斌,李寅彦,唐凌天. 从能力验证结果看我国土壤重金属元素检测情况[J]. 冶金分析,2019,39(12):38-42.
Pang X B, Li Y Y, Tang L T. Viewing the detection of heavy metals in soil in China from the results of proficiency testing[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(12):38-42.
- [15] 姜瀛洲,王忠,陈迪. 稳健统计方法崩溃点对能力验证结果评价的影响[J]. 质量与认证,2018,12(1):49-52.
Jiang Y Z, Wang Z, Chen D. Impact of collapse point of robust statistical methods on evaluation of proficiency testing results[J]. China Quality Certification, 2018, 12(1):49-52.
- [16] 刘攀. 主成分分析方法在煤灰特性分析能力验证结果综合评价中的应用[J]. 分析仪器,2019,50(2):77-81.
Liu P. Comprehensive evaluation of proficiency testing results for characteristics analysis of coal ash based on principle component analysis method[J]. Analytical Instrumentation,2019,50(2):77-81.
- [17] Metody K, Nikolaya V, Olga V, et al. Spectral interferences

- in the determination of rhenium in molybdenum and copper concentrates by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP - OES) [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 119:76 - 82.
- [18] 毛燕. 四分位法和迭代法对数据分散的能力验证检测数据统计分析结果的比较 [J]. 冶金分析, 2016, 36 (5): 76 - 80.
Mao Y. Statistical analysis results comparison of quartile and iteration used in proficiency testing for data dispersion inspection [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36 (5): 76 - 80.
- [19] 高文工, 白伟东, 郭娟, 等. 中低合金钢化学成分能力验证样品制备及均匀性检验流程探讨 [J]. 冶金分析, 2019, 39 (1): 77 - 81.
Gao W G, Bai W D, Guo J, et al. Preparation of middle - low alloy steel chemical composition sample for proficiency testing and discussion on homogeneity test procedures [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39 (1): 77 - 81.
- [20] 甘露, 罗代洪, 吴淑琪. 钨矿石和锡矿石化学成分分析能力验证结果评价和离群值原因 [J]. 岩矿测试, 2015, 34 (1): 111 - 116.
Gan L, Luo D H, Wu S Q. Evaluation of the analytical results of tungsten and tin ores in the proficiency testing program [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (1): 111 - 116.
- [21] 蒋宗莉, 郑超, 吴丽慧. 应对实验室能力验证活动探讨 [J]. 环境保护与循环经济, 2013, 35 (5): 53 - 55.
Jiang Z L, Zheng C, Wu L H. Discussion on coping with laboratory proficiency testing activities [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2013, 35 (5): 53 - 55.
- [22] 臧慕文, 柯瑞华. 成分分析中的数理统计及不确定度评定概要 [M]. 北京: 中国质检出版社 & 中国标准出版社, 2012.
Zang M W, Ke R H. Summary of mathematical statistics and uncertainty evaluation in component analysis [M]. Beijing: China Quality Inspection Press & China Standard Press, 2012.
- [23] 马捷, 关淑君, 茅祖兴. 能力验证及其结果处理与评价 [M]. 北京: 中国质检出版社 & 中国标准出版社, 2016.
Ma J, Guan S J, Mao Z X. Processing and evaluation of proficiency testing and its results [M]. Beijing: China Quality Inspection Press & China Standard Press, 2016.
- [24] 吕庆成, 任利华, 栾雪枫. 自动电位滴定法测定铜精矿中的铜 [J]. 冶金与材料, 2020, 40 (4): 69.
Lv Q C, Ren L H, Luan X F. Determination of copper in copper concentrate by automatic potentiometric titration [J]. Metallurgy and Materials, 2020, 40 (4): 69.
- [25] 赵财昌. X 射线荧光光谱法在铜精矿元素测定中的应用分析 [J]. 当代化工研究, 2018, 18 (7): 152 - 153.
Zhao C C. Application analysis of X - ray fluorescence spectrometry in elements determination of copper concentrate [J]. Modern Chemical Research, 2018, 18 (7): 152 - 153.
- [26] 颜立新, 刘金优, 杨琛, 等. 铜精矿中铜的电解重量法测定及其与碘量法测定的比较 [J]. 中国无机分析化学, 2019, 9 (4): 31 - 35.
Yan L X, Liu J Y, Yang C, et al. Determination of copper content in copper concentrates by electro gravimetric method and its comparison with iodometric method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9 (4): 31 - 35.
- [27] 张艳, 郝辉, 雒虹. 电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 法测定矿石中的铼——三种前处理方法比较 [J]. 中国无机分析化学, 2016, 6 (1): 34 - 35.
Zhang Y, Hao H, Luo H. Comparison of three sample pretreatment methods in determination of rhenium in ores by ICP - MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6 (1): 34 - 35.
- [28] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊, 等. 过氧化钠碱熔 - 电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡 [J]. 岩矿测试, 2019, 38 (3): 326 - 330.
Lei Z C, Han S Q T, Jiang C J, et al. Determination of tin in primary ores by inductively coupled plasma - mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (3): 326 - 330.
- [29] 姜云军, 李星, 姜海伦, 等. 碱熔 - 离子交换树脂分离 - 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨钼矿石中的钨、钼、硼、硫和磷 [J]. 理化检验 (化学分册), 2018, 54 (9): 1031 - 1034.
Jiang Y J, Li X, Jiang H L, et al. Determination of tungsten, molybdenum, boron, sulfur and phosphorus in tungsten molybdenum ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with alkali fusion and separation using ion exchange resin [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54 (9): 1031 - 1034.
- [30] 门倩妮, 沈平, 甘黎明, 等. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP - MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铌钽铅 [J]. 岩矿测试, 2020, 39 (1): 59 - 60.
Men Q N, Shen P, Gan L M, et al. Determination of rare earth elements and Nb, Ta, Zr, Hf in polymetallic mineral samples by inductively coupled plasma - mass

spectrometry coupled with open acid dissolution and lithium metaborate alkali fusion[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(1):59-60.

[31] 石岭. ICP-AES 法测定铜精矿中铅含量[J]. 新疆有色金属,2019,28(2):97-98.

色金属,2019,28(2):97-98.

Shi L. Determination of lead in copper concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Xinjiang Nonferrous Metals,2019,28(2):97-98.

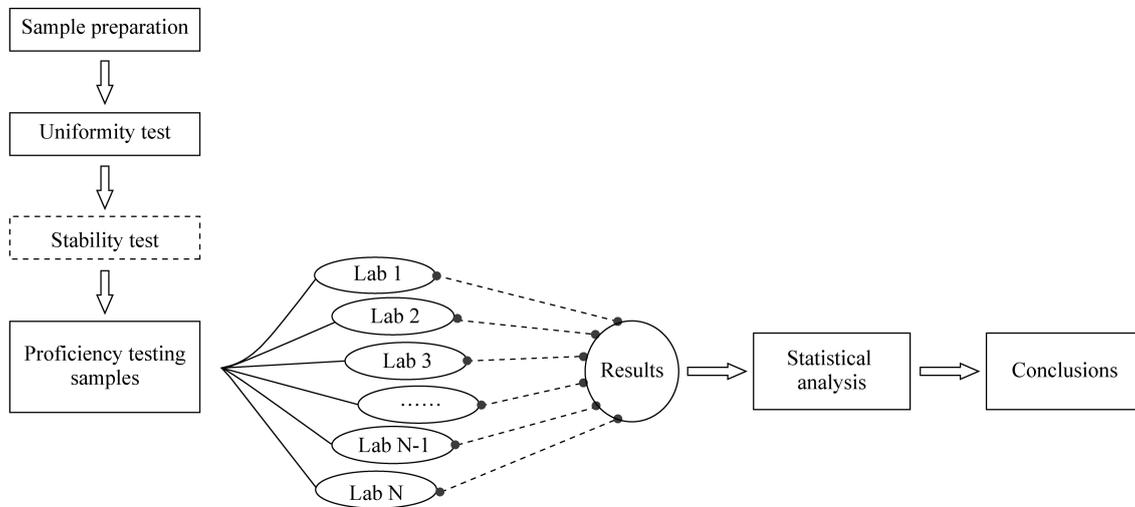
Evaluation of the Interlaboratory Comparison Results of the Chemical Composition of Copper Concentrates and Analysis of the Causes of Outliers

ZHOU Cheng-ying, LIU Mei-zi, ZHANG Hua, LI Bao-cheng, MAN Xu-guang, LIU Ying, ZANG Mu-wen

(Proficiency Testing Center, China United Test & Certification Co., LTD, Beijing 101407, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The average satisfactory rate of Cu, Mg, Pb, and Zn in the copper concentrate was 89.0%, and most laboratories obtained satisfactory results.
- (2) Alkaline fusion method is cumbersome to process copper concentrates and is prone to matrix interference. It is recommended to use the acid dissolution titration method for the determination of copper in copper concentrates.
- (3) Simultaneous determination of copper, magnesium, lead, and zinc in copper concentrates using acid-soluble ICP-OES requires further research.



ABSTRACT

BACKGROUND: Composition analysis of copper concentrate is an important method to determine its quality, especially the analysis of the main element copper. Currently, the main analytical methods for the determination of copper content in copper concentrate include iodometry, inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES), flame atomic absorption spectrometry (FAAS), X – ray fluorescence spectrometry (XRF), and electrolytic gravimetric methods.

OBJECTIVES: To ensure the uniformity, accuracy, and reliability of the standard values, interlaboratory comparison activities for the determination of copper, magnesium, lead, and zinc in copper concentrate were organized.

METHODS: Through the statistical analysis of the test results of the participating laboratories, the technical level and ability of the participating laboratories in the determination of copper, magnesium, lead, and zinc in copper concentrates were evaluated.

RESULTS: The results showed that most laboratory results were satisfactory, the satisfaction rate of copper in the copper concentrate was 92.9%, and the average satisfaction rate of copper, magnesium, lead, and zinc was 89.0%. The outliers in a few laboratories were mainly attributed to sample pretreatment, lack of understanding and mastering of the analytical methods by the testing personnel, and other related factors, such as the instrument status.

CONCLUSIONS: Because of incomplete sample decomposition, the alkali leaching method could not be used for pretreatment of copper concentrate. Additionally, the alkali fusion method is not recommended for copper concentrate pretreatment because of its complicated process and matrix interference. Acid dissolution titration is preferred as a pretreatment method for the determination of copper in the copper concentrate. The acid – dissolution ICP – OES method for simultaneous determination of Cu, Mg, Pb, and Zn in the copper concentrate is efficient and rapid with satisfactory results. However, further experiments are required to investigate their stabilities.

KEY WORDS: copper concentrate; interlaboratory comparison; proficiency testing; outlier; acid dissolution; iodometry