

粗铜化学成分分析

循环比对结果报告

矿冶 | 有品质才有市场
科学技术指引未来
有改善才有进步

CAMTA
中国矿冶检测机构联盟



中国矿冶检测机构联盟

China Mining and Metallurgical Inspection Institute Alliance

2018

中国矿冶检测机构联盟

China Mining and Metallurgical Inspection Institute Alliance

编号: CAMTA-LC-2018-03



2018 年粗铜化学成分分析循环比对结果报告

组织实施机构: 中国矿冶检测机构联盟秘书处
国家重有色金属质量监督检验中心
北矿检测技术有限公司

负 责 人: 李华昌

联 络 人: 于力 姜求韬 刘玮 姜莉莉

电话/传真: 010-59069658、010-59069683 (FAX)

Web site: <http://www.analysis-bgrimm.com/>

联系地址: 北京市大兴区北兴路(东段) 22 号 A702 室



目录

一. 前 言	3
二. 统计处理结果及能力评价	5
1. 原始数据	5
2. Cu 的数据分析	10
3 Au 的数据分析	17
4 Ag 的数据分析	23
附录 A 参与单位：（排名按首字拼音顺序）	29
附录 B 云南铜业股份有限公司 2018 粗铜样品均匀性检验报告	30
附录 C 北矿检测技术有限公司 2018 年粗铜样品均匀性检验报告	33
附录 D 统计分析有关统计量的意义及其计算方法	36
附录 E 循环比对计划作业指导书	38



一. 前 言

1. 概述

本报告总结了粗铜中 Cu、Au、Ag 含量的测定循环比对结果。

本报告记载了各参与单位的原始数据及数据比对结果。

报告中各参与单位以实验室编号形式 (LAB××) 出现。除秘书处外, 各参与单位仅知晓本单位编号。由于各单位提供的平行测定值数量差异, 可能影响最终数据比对结果。

2. 范围

本次循环测试要求对铜、金、银 3 个元素进行分析, 报告以各参与单位的原始数据为基础, 通过各种分析工具得出比对结果。

3. 报告简介

感谢各单位积极参与本次比对测试, 希望本比对报告对各单位的分析流程管理、内部质量控制有一定的帮助。

报告中, 各单位分析的精准度及允许误差通过如下分析项进行分析论证: Z 比分数(标准化值)、总体平均值, 中位值, 标准化 IQR、最大值、最小值、极差、稳健 CV (%)、主效应图、95%置信区间概率图、各元素 Z 比分数柱状图等。

4. 参与条款

各参与单位报告平行测定值及相应的分析方法, 作为比对依据;



5. 本次分析不具任何商业价值和评判价值。

6. 样品准备

本次比对测试样品为云南铜业股份有限公司提供的粗铜，磨样，混合，过筛 40 目后，经均匀性检验，用铝箔真空包装，每份样品 160g，通过 EMS 快递发送至各实验室。

7. 比对原理

平行测定值是各分析工具的数据基础，分析前输入平行测定值，各分析工具以输入的平行测定值为依据计算出平均值，计算各参与单位的 Z 比分数（标准化值），方差齐性测试、主效应图等分析用 Minitab 17.2 工具软件进行统计分析。

8. 统计分析的设计及能力评价原则

对本次循环比对计划实验室的检测结果，按下式计算 Z 比分数

$$Z=(x-X)/\sigma$$

式中：x-实验室测试结果；

X-指定值；

σ-变动性度量值（目标标准偏差）。

本次循环比对计划统计分析采用稳健（Robust）技术处理，以稳健平均值作为指定值，稳健标准偏差为变动性度量值（目标标准偏差），计算各实验室结果的 Z 比分数（Z 比分数）。稳健平均值和稳健标准偏差的计算及意义参见 ISO 13528: 2005《利用实验室间比对的能力验证中的统计方法》。



本次循环比对计划涉及的其它统计量，如：结果数、最小值、最大值和极差等，其意义及相关计算方法参见 CNAS GL02:2006《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》。

本次循环比对统计分析有关统计量的意义及其计算方法详见 GB/T 28043-2011/ISO13528:2005。

本次循环比对计划以 Z 比分数评价实验室的结果，即：

$|Z| \leq 2$ 为满意结果；

$2 < |Z| < 3$ 为有问题结果（可疑值）；

$|Z| \geq 3$ 为不满意结果（离群值）。

为了清晰表示各实验室参加能力验证计划的结果，将 Z 比分数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。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，了解其结果在本次计划中所处的水平。

二．统计处理结果及能力评价

1. 原始数据

2018 年粗铜化学成分分析循环比对结果报告



实验室编号	Cu 分析结果										
	平行分析结果, %										平均值, %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
LAB01	98.60	98.54	98.56	98.48	98.48	98.48					98.52
LAB02	98.33	98.34									98.34
LAB03	98.30	98.18	97.99	98.11							98.15
LAB04	98.44	98.44	98.40	98.43	98.46	98.44					98.43
LAB05	98.43	98.43	98.41	98.40	98.41	98.44					98.42
LAB06	98.48	98.50	98.53	98.47	98.51	98.52					98.50
LAB08	98.50	98.61	98.50								98.54
LAB10	98.61	98.69									98.65
LAB12	98.73	98.69									98.71
LAB13	98.44	98.50									98.47
LAB14	98.55	98.59									98.57
LAB16	98.60	98.54	98.62	98.60	98.63	98.59					98.60
LAB18	98.76	98.60	98.56	98.65							98.64
LAB24	98.73	98.70	98.68	98.80	98.64	98.65					98.70
LAB25	98.58	98.60	98.50	98.53							98.55
LAB26	98.48	98.45	98.54	98.51	98.51	98.41					98.48
LAB27	98.63	98.54	98.52	98.44	98.51	98.51	98.55	98.51	98.49	98.52	98.52
LAB28	98.47	98.51	98.52	98.54	98.46	98.53					98.50
LAB29	98.41	98.43	98.41								98.42
LAB32	98.53	98.48	98.43								98.48
LAB33	98.35	98.39	98.35	98.46	98.39	98.41					98.39
LAB35	98.55	98.57	98.46	98.51	98.50	98.57					98.53
LAB36	98.40	98.43	98.40	98.43							98.42
LAB37	98.59	98.56	98.59	98.56							98.58
LAB38	98.56	98.54									98.55
LAB40	98.48	98.55	98.47	98.57							98.52

2018 年粗铜化学成分分析循环比对结果报告



LAB41	98.49	98.34	98.42								98.42
LAB42	98.43	98.48	98.41								98.44
LAB45	98.45	98.42									98.44
LAB47	98.35	98.31	98.33	98.29	98.24						98.30
LAB50	98.37	98.45	98.43								98.42
LAB53	98.55	98.57	98.65	98.55	98.52	98.53					98.56
LAB54	98.48	98.38	98.44	98.52							98.46
LAB56	98.62	98.63	98.55								98.60
LAB59	98.57	98.57	98.65	98.65	98.55	98.60					98.60
LAB63	98.43	98.53	98.47	98.41							98.46
LAB66	98.74	98.72									98.73
LAB69	98.36	98.55	98.43	98.44	98.46	98.52					98.46
LAB77	98.46	98.41	98.47	98.49	98.42	98.40					98.44
LAB78	98.49	98.53	98.53	98.56	98.47	98.56					98.52

实验室编号	Au 分析结果							
	平行分析结果, g/t							平均值, g/t
	1	2	3	4	5	6	7	
LAB01	11.65	11.70	11.75					11.70
LAB02	12.10	12.00						12.00
LAB03	10.99	11.53	11.23					11.25
LAB04	11.54	11.36	11.68	11.10	11.19			11.37
LAB05	11.68	11.72	12.34	12.00				11.94
LAB06	12.00	11.80	11.85	11.80	11.80	11.75		11.83
LAB08	12.00	11.57	11.70	11.86	11.57			11.74
LAB10	11.83	11.76	11.76	11.80				11.79
LAB12	11.45	11.20						11.32
LAB13	12.30	12.33	11.73	11.59	11.98	11.68		11.94

2018 年粗铜化学成分分析循环比对结果报告



LAB14	11.76	11.76						11.76
LAB16	11.75	11.80						11.78
LAB18	12.19	11.99	11.92	12.03				12.03
LAB24	11.90	11.31	10.91	11.52	11.11	11.11		11.31
LAB25	11.80	11.80	11.80					11.80
LAB26	11.80	12.22						12.01
LAB27	11.00	11.60	12.00	12.00				11.65
LAB28	11.90	12.04	11.98	11.90	12.00	11.86		11.95
LAB29	11.19	11.00	11.37	11.26				11.21
LAB32	12.00	12.00	12.00					12.00
LAB33	11.69	11.54	11.69	11.69	11.65			11.65
LAB35	11.94	11.76						11.85
LAB36	11.70	11.70	11.70	11.60				11.68
LAB38	11.20	11.40						11.30
LAB40	11.10	11.10	10.90	10.90	11.40	10.80	10.80	11.00
LAB41	11.83	11.85	11.83	11.82	12.00	12.20		11.92
LAB42	11.30	11.70	11.40	11.20				11.40
LAB45	11.75	11.84						11.80
LAB47	10.80	10.70						10.75
LAB50	11.42	11.74	11.50					11.55
LAB54	11.96	12.06	12.11	12.07				12.05
LAB56	11.70	11.65	11.70	11.75	11.70	11.70		11.70
LAB59	11.40	11.70	11.44	11.61				11.54
LAB63	12.07	11.70	11.90	11.79				11.87
LAB66	11.34	11.54						11.44
LAB69	10.42	10.55	10.58	10.85				10.60
LAB77	11.80	11.99	11.79	11.80				11.84
LAB78	11.30	11.40	11.40	11.40	11.50	11.70	11.80	11.50

2018 年粗铜化学成分分析循环比对结果报告



实验室编号	Ag 分析结果							
	平行分析结果, g/t							平均值, g/t
	1	2	3	4	5	6	7	
LAB01	1025.6	1032.0	1032.5					1030.0
LAB02	1080.0	1070.0						1075.0
LAB03	1037.8	1042.7	1053.9					1044.8
LAB04	1058.0	1049.6	1042.6	1044.0	1052.7	1048.0		1049.2
LAB05	1055.3	1056.7	1046.4	1046.1				1051.1
LAB06	1057.8	1058.6	1027.9	1032.1	1033.5	1046.1		1042.7
LAB08	1062.0	1062.0	1060.0					1061.0
LAB10	1054.6	1051.0	1050.9	1056.7				1053.3
LAB12	1069.0	1064.0						1066.0
LAB13	1075.0	1069.0	1068.6	1053.6	1131.9	1088.4		1081.1
LAB14	1069.0	1069.0						1069.0
LAB16	1016.1	1038.8						1027.5
LAB18	1063.5	1072.1						1067.8
LAB24	1085.6	1078.2	1056.1	1068.3	1058.5			1069.4
LAB25	1028.4	1024.2	1023.0					1025.2
LAB26	1029.9	1023.0						1026.4
LAB27	1039.8	1037.9	1033.1	1056.8				1041.9
LAB28	1032.2	1034.6	1044.8	1024.7	1035.2	1031.1		1033.8
LAB29	1025.6	1021.4	1027.0	1034.4				1027.1
LAB32	1044.5	1040.0	1023.1					1035.9
LAB33	1031.7	1010.6	1075.9	1068.3	1046.6			1046.6
LAB35	1022.2	1012.8						1017.5
LAB36	1092.0	1086.8	1085.4	1084.1				1087.1
LAB38	1080.5	1089.3						1084.9
LAB40	1047.0	1046.9	1092.3	1095.3	1080.6	1079.2	1076.2	1073.9



LAB41	1068.0	1059.4	1058.4	1054.8	1068.8	1069.8		1063.2
LAB42	1053.0	1044.0	1034.0	1055.0				1047.0
LAB45	1105.5	1118.6						1112.0
LAB47	995.8	1021.4						1008.6
LAB50	1029.7	1039.5	1036.7					1035.3
LAB54	1043.2	1038.5	1022.7	1019.6				1031.0
LAB56	1043.3	1044.0	1043.0	1045.6	1047.7	1064.2		1048.0
LAB59	1026.6	1033.9	1027.5	1034.8				1030.7
LAB63	1051.2	1063.6	1063.8	1058.4				1059.3
LAB66	1049.1	1052.5						1050.8
LAB69	1026.4	1037.9	1029.3	1040.4	1029.3	1011.8		1029.2
LAB77	1055.8	1040.9	1047.2	1049.5				1048.4
LAB78	1036.0	1041.0	1042.0	1042.0	1050.0	1050.0		1043.5

2. Cu 的数据分析

实验室编号	平均值, %	Z比分数	与中位值的差, %
LAB01	98.52	0.25	0.02
LAB02	98.34	-1.73	-0.16
LAB03	98.15 §	-3.68	-0.35
LAB04	98.43	-0.71	-0.07
LAB05	98.42	-0.84	-0.08
LAB06	98.50	0.00	0.00
LAB08	98.54	0.39	0.04
LAB10	98.65	1.58	0.15



LAB12	98.71*	2.21	0.21
LAB13	98.47	-0.32	-0.03
LAB14	98.57	0.74	0.07
LAB16	98.60	1.02	0.10
LAB18	98.64	1.50	0.14
LAB24	98.70*	2.10	0.20
LAB25	98.55	0.55	0.05
LAB26	98.48	-0.18	-0.02
LAB27	98.52	0.21	0.02
LAB28	98.50	0.00	0.00
LAB29	98.42	-0.88	-0.08
LAB32	98.48	-0.21	-0.02
LAB33	98.39	-1.14	-0.11
LAB35	98.53	0.28	0.03
LAB36	98.42	-0.89	-0.08
LAB37	98.58	0.79	0.08
LAB38	98.55	0.53	0.05
LAB40	98.52	0.18	0.02
LAB41	98.42	-0.88	-0.08
LAB42	98.44	-0.63	-0.06



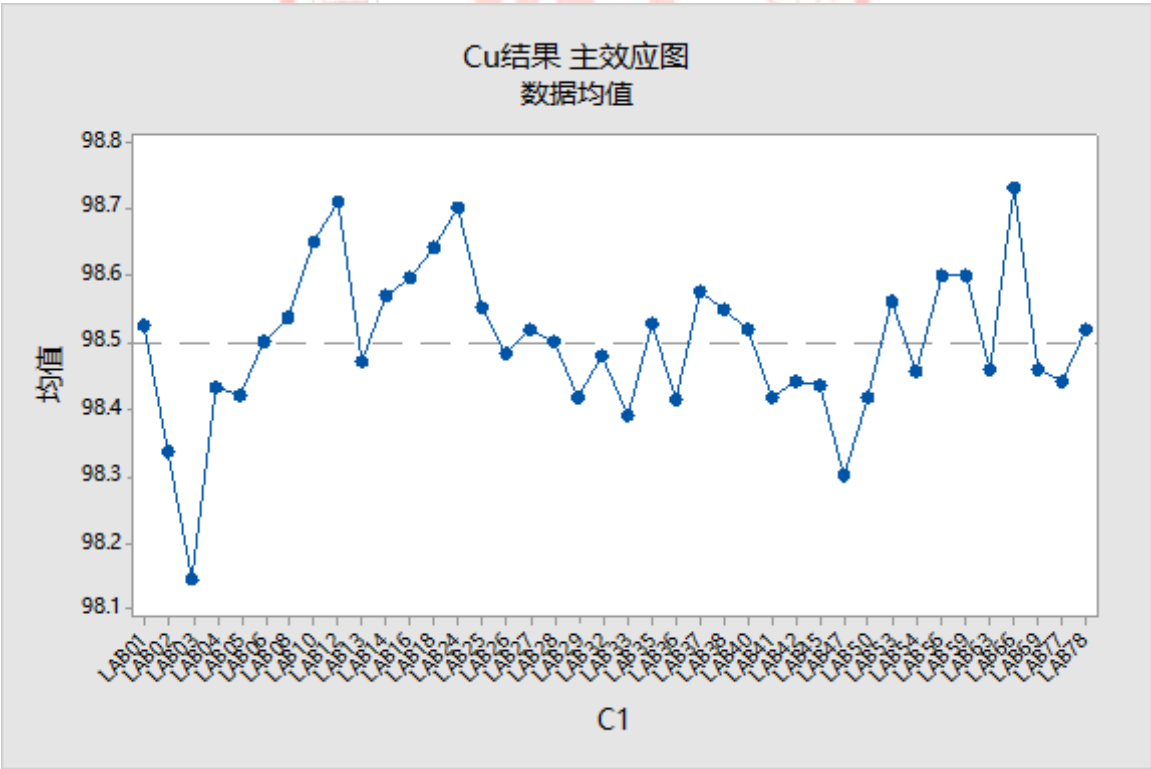
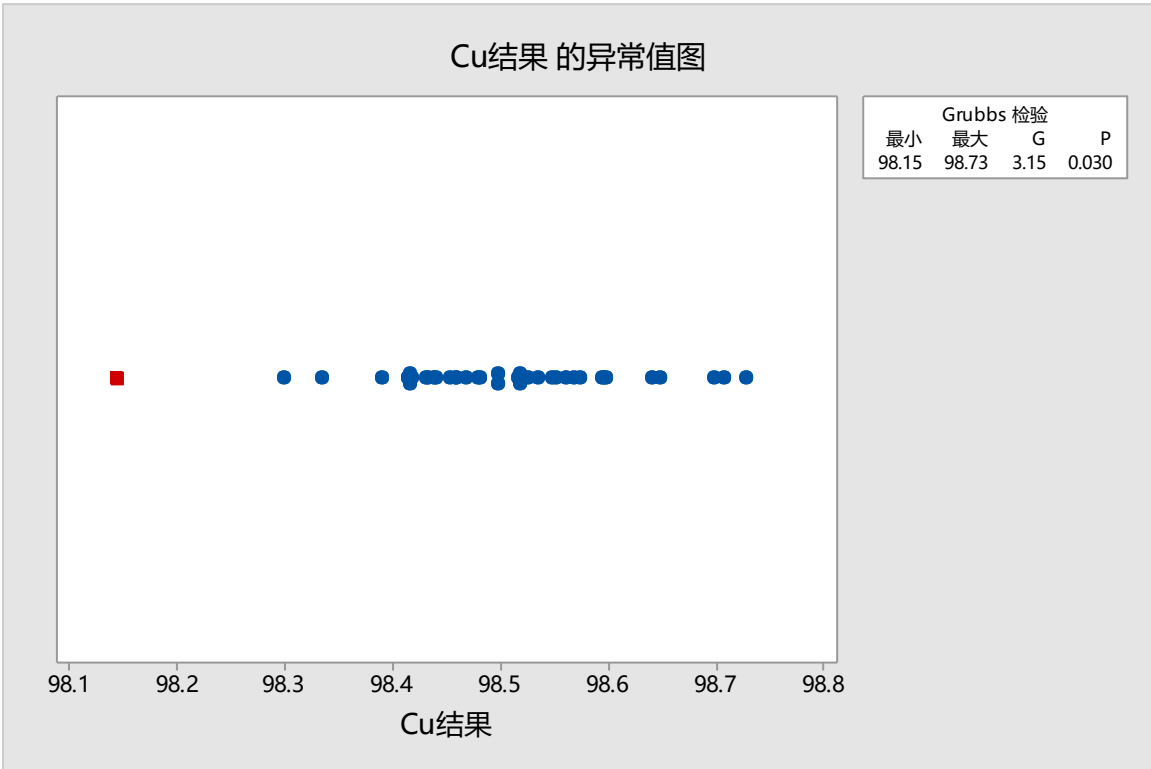
LAB45	98.44	-0.68	-0.06
LAB47	98.30*	-2.10	-0.20
LAB50	98.42	-0.88	-0.08
LAB53	98.56	0.65	0.06
LAB54	98.46	-0.47	-0.05
LAB56	98.60	1.05	0.10
LAB59	98.60	1.03	0.10
LAB63	98.46	-0.42	-0.04
LAB66	98.73*	2.42	0.23
LAB69	98.46	-0.42	-0.04
LAB77	98.44	-0.61	-0.06
LAB78	98.52	0.21	0.02
结果数	40		
总体平均值（%）	98.50	未剔除异常值，仅供参考	
中位值（%）	98.50		
标准化IQR	0.095		
稳健CV（%）	0.097		
最大 值（%）	98.73		
最小值（%）	98.15		
极 差（%）	0.59		

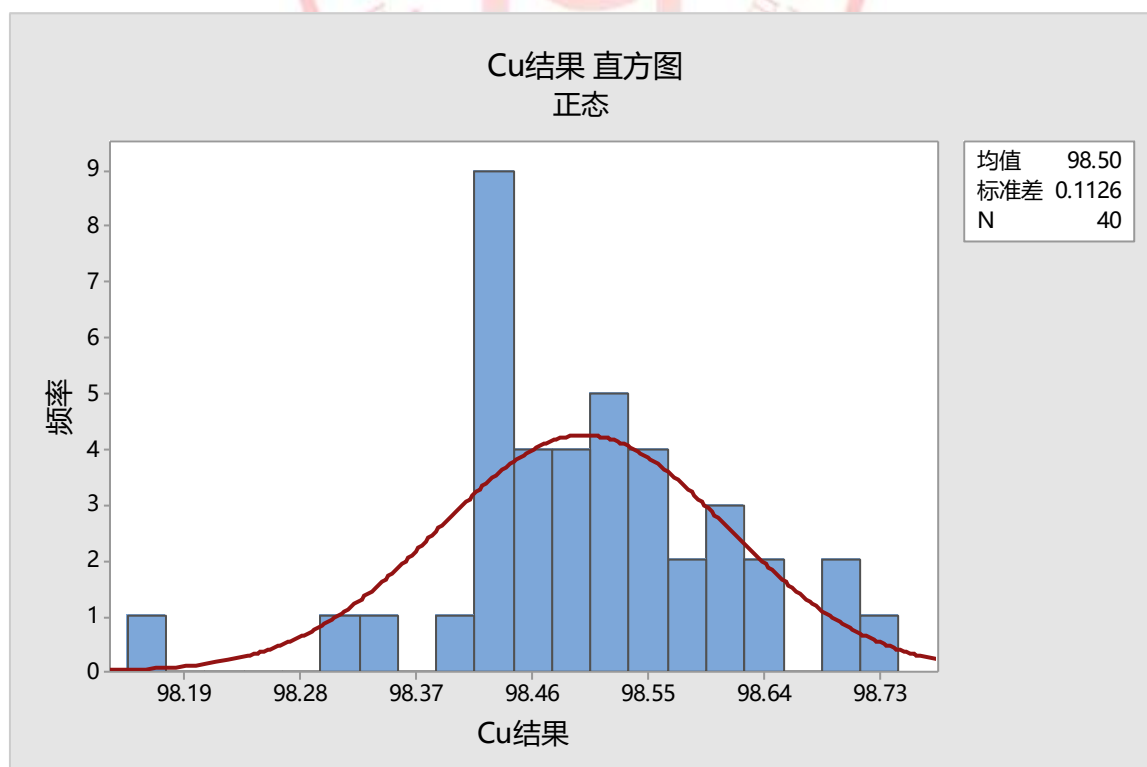
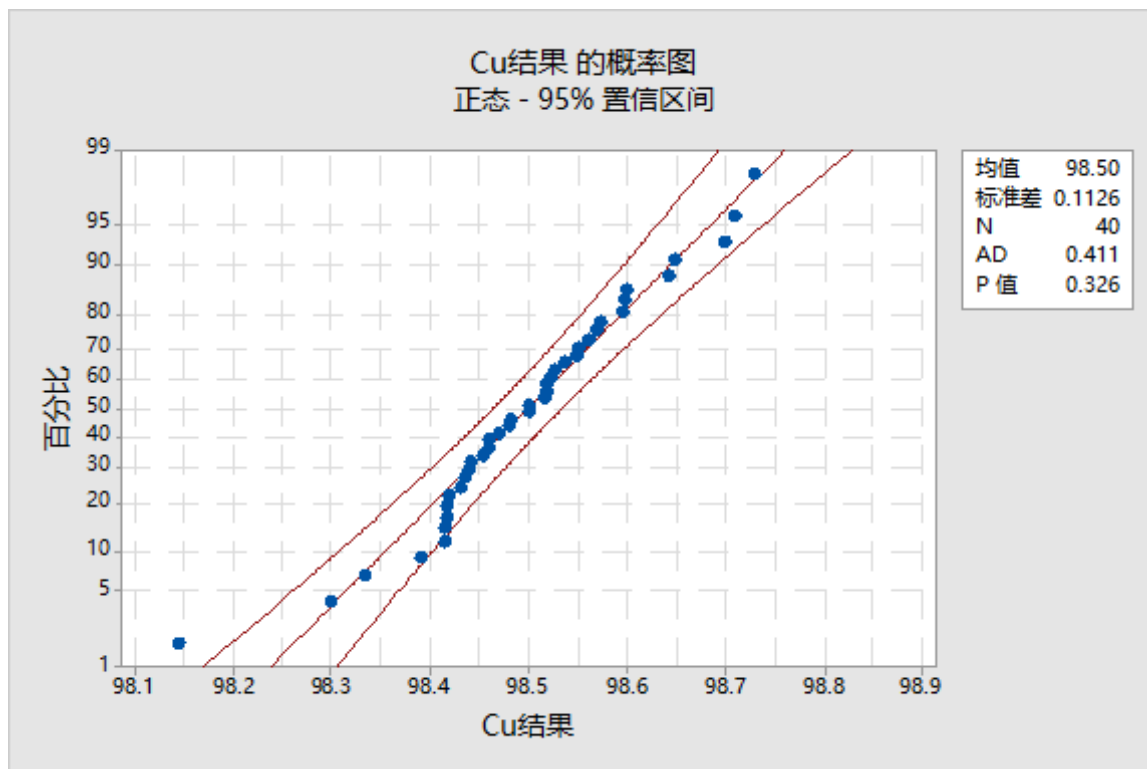


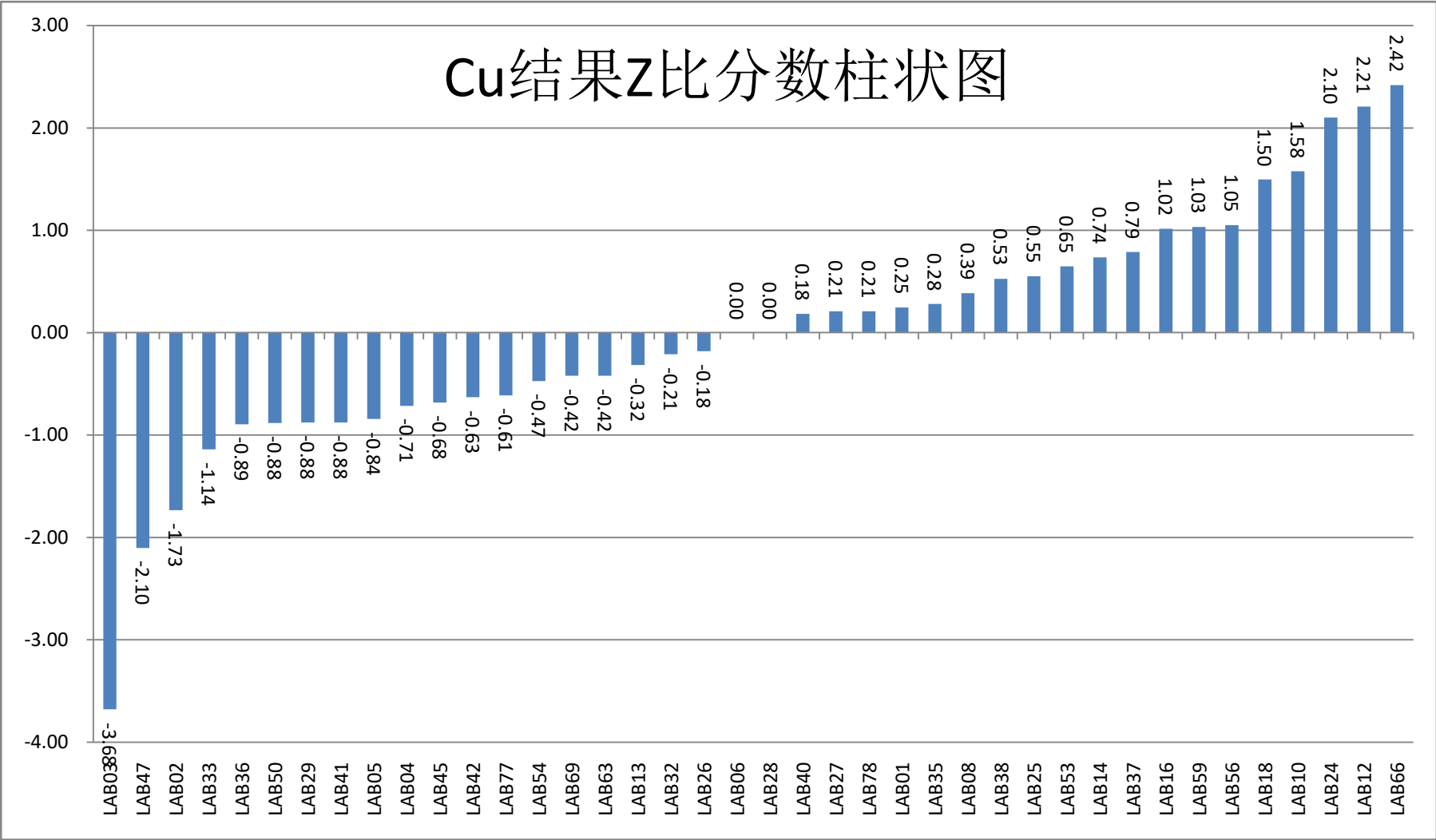
注：加 § 号的数值为离群值，即 $|z| \geq 3$ ；加*号的数值为可疑值，即 $2 < |z| < 3$ 。

具体各实验室可以参 YS/T521.1-2009 计算，中位值为 98.50% 时方法规定的 R 值为 0.18 %。各实验室可以根据这个值判定自己实验室是否超差。











Cu 量分析参与实验室有 40 家， $|Z| < 2$ 的有 35 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 4 家， $|Z| \geq 3$ 有 1 家。

37 家采用《YS/T 521.1-2009》分析，3 家采用企标分析，方法均为碘量法，方法无差异。

3 Au 的数据分析

实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB01	11.70	-0.13	-0.04
LAB02	12.00	0.83	0.26
LAB03	11.25	-1.56	-0.49
LAB04	11.37	-1.16	-0.37
LAB05	11.94	0.62	0.19
LAB06	11.83	0.29	0.09
LAB08	11.74	0.00	0.00
LAB10	11.79	0.15	0.05
LAB12	11.32	-1.33	-0.42
LAB13	11.94	0.62	0.20
LAB14	11.76	0.06	0.02
LAB16	11.78	0.11	0.04



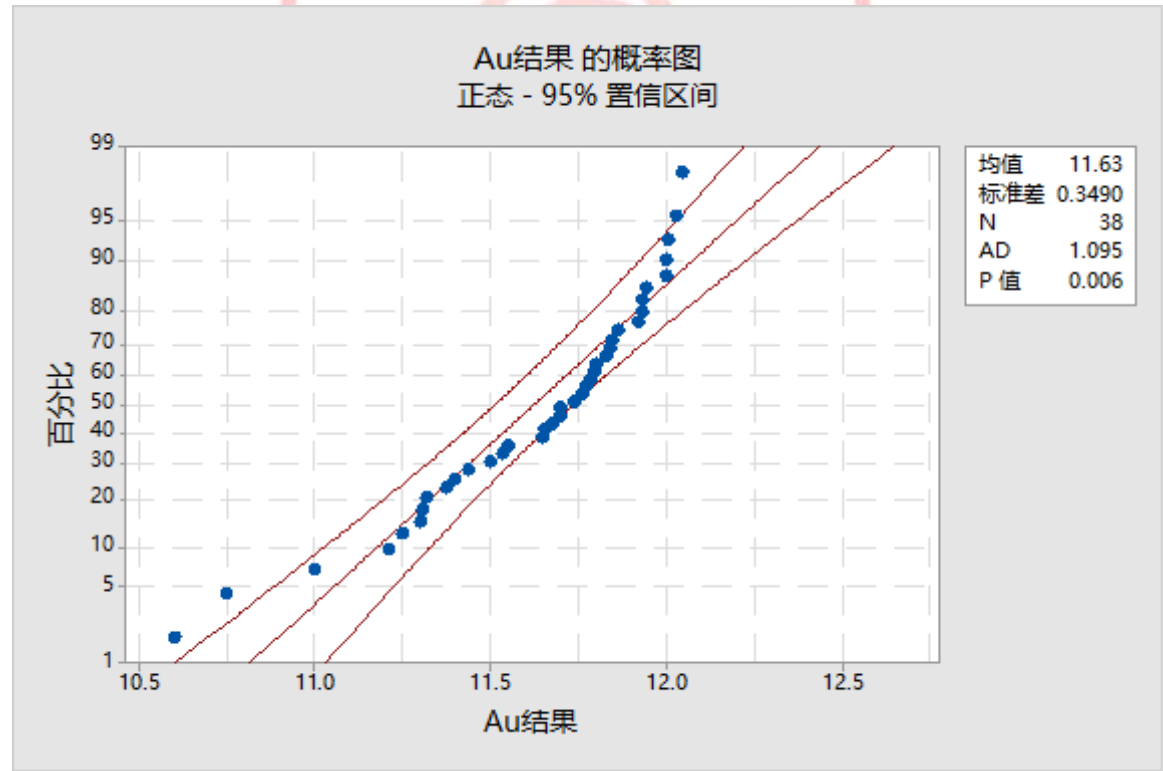
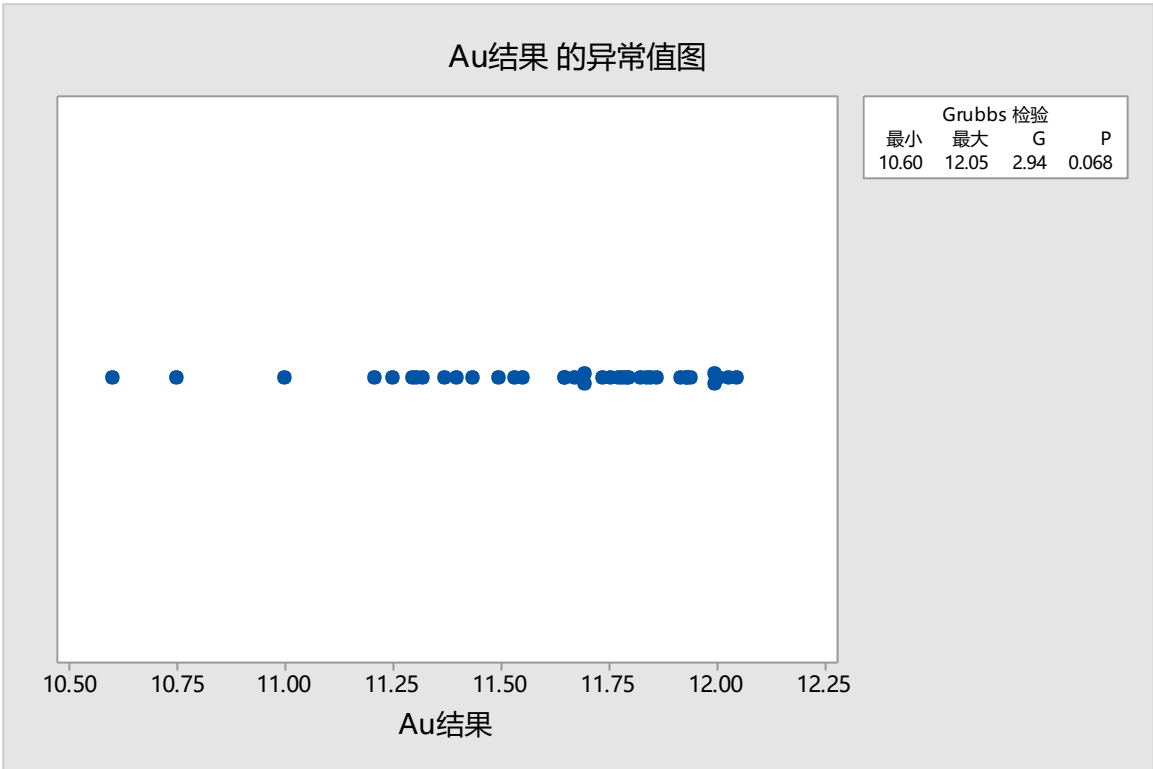
LAB18	12.03	0.93	0.29
LAB24	11.31	-1.37	-0.43
LAB25	11.80	0.19	0.06
LAB26	12.01	0.86	0.27
LAB27	11.65	-0.29	-0.09
LAB28	11.95	0.66	0.21
LAB29	11.21	-1.68	-0.53
LAB32	12.00	0.83	0.26
LAB33	11.65	-0.28	-0.09
LAB35	11.85	0.35	0.11
LAB36	11.68	-0.21	-0.07
LAB38	11.30	-1.40	-0.44
LAB40	11.00*	-2.35	-0.74
LAB41	11.92	0.58	0.18
LAB42	11.40	-1.08	-0.34
LAB45	11.80	0.17	0.05
LAB47	10.75 §	-3.14	-0.99
LAB50	11.55	-0.59	-0.19
LAB54	12.05	0.98	0.31
LAB56	11.70	-0.13	-0.04

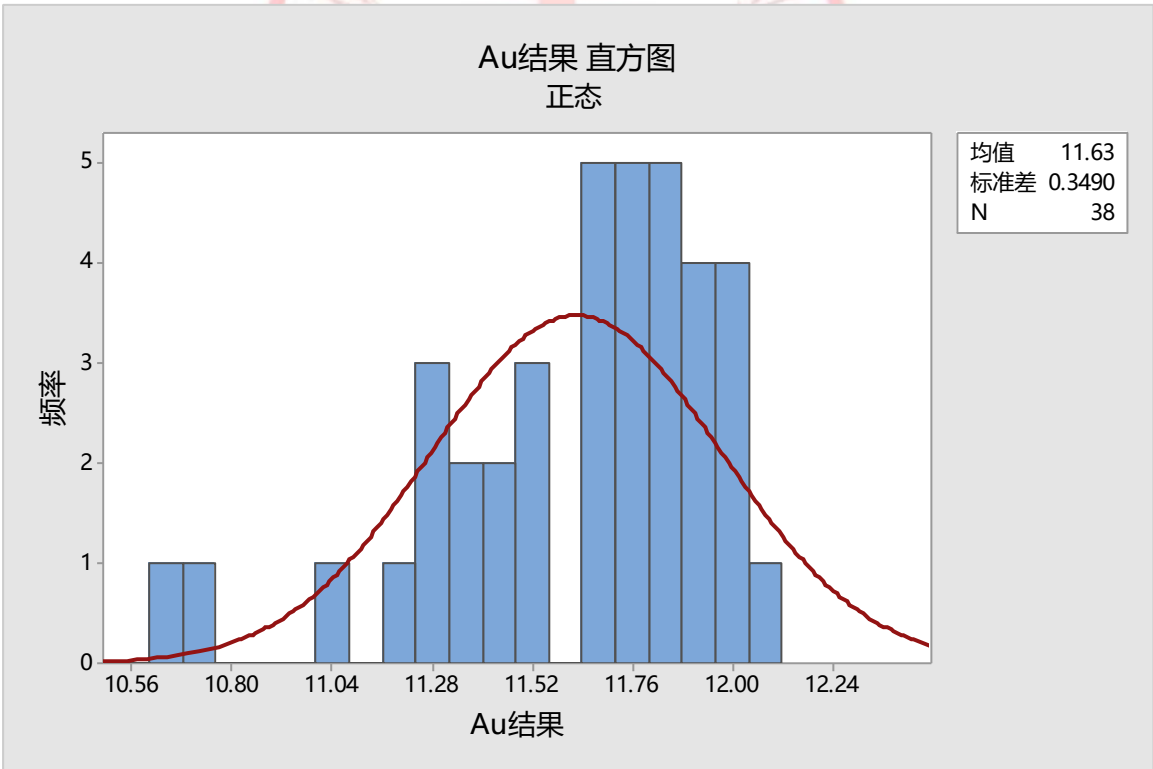
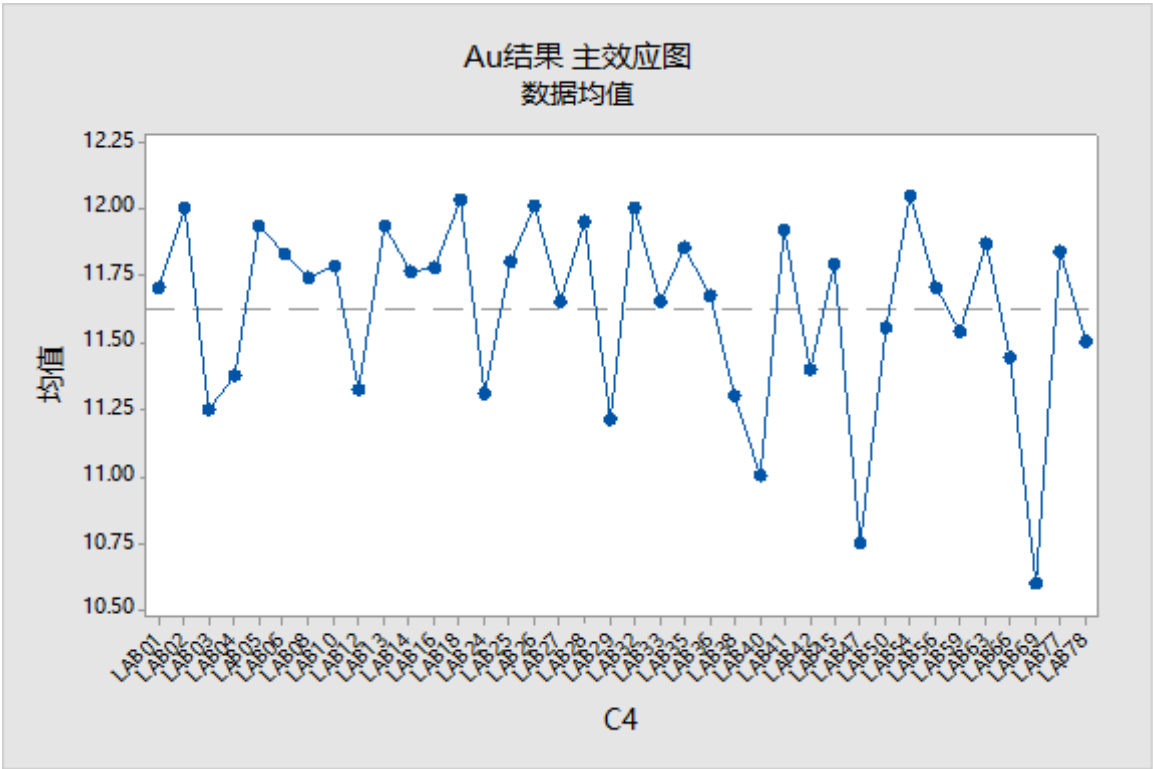


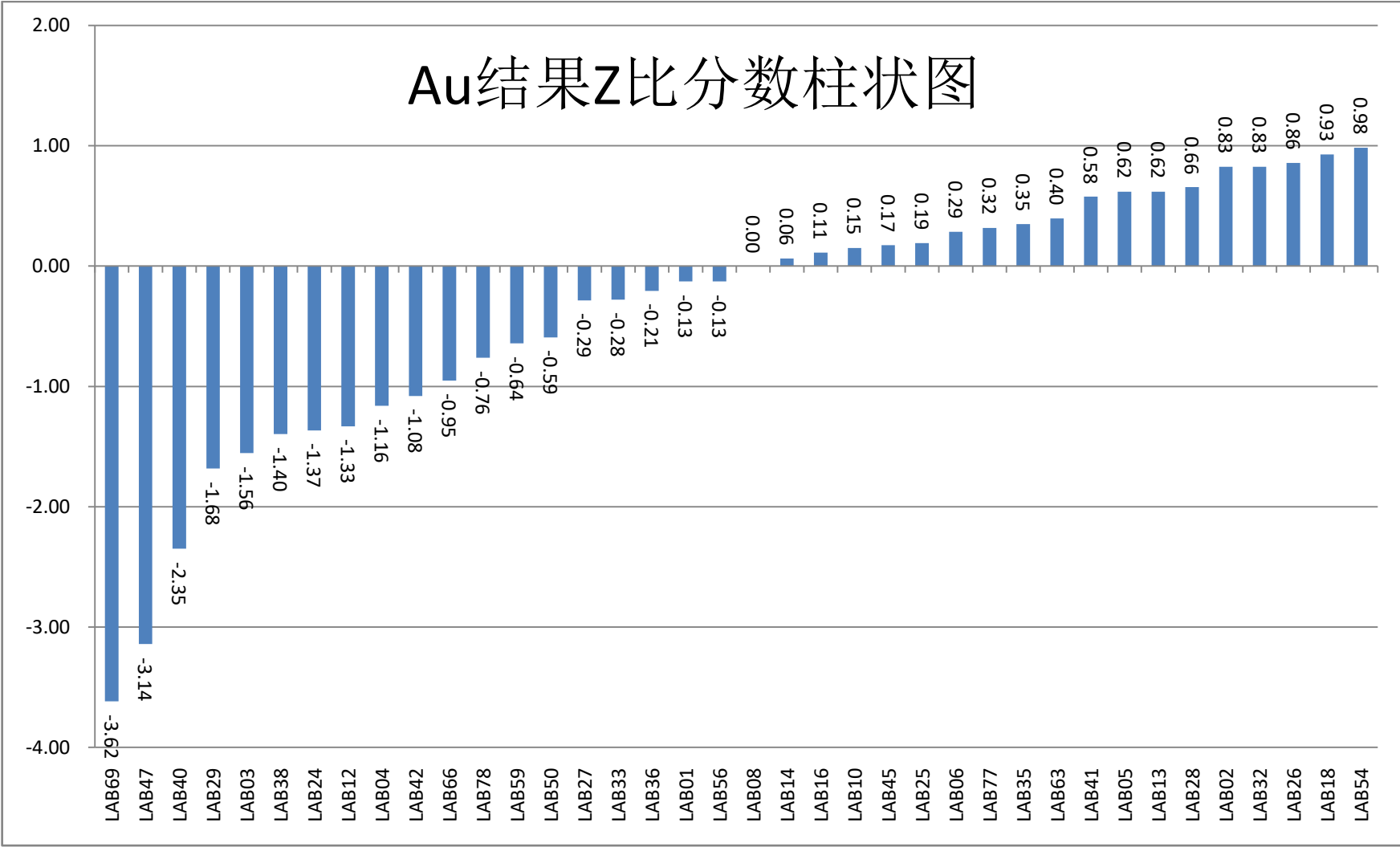
LAB59	11.54	-0.64	-0.20
LAB63	11.87	0.40	0.13
LAB66	11.44	-0.95	-0.30
LAB69	10.60 §	-3.62	-1.14
LAB77	11.84	0.32	0.10
LAB78	11.50	-0.76	-0.24
实验室数	38		
总体平均值, g/t	11.63	离群值未排除, 参考	
中位值, g/t	11.74		
标准化 IQR	0.32		
稳健 CV (%)	2.68		
最大 值, g/t	12.05		
最小值, g/t	10.60		
极 差, g/t	1.45		

注：加 § 号的数值为离群值，即 $|z| \geq 3$ ；加*号的数值为可疑值，即 $2 < |z| < 3$ 。

根据 YS/T 521.2-2009 中的规定计算再现性限 R，实验室中位值为 11.74 g/t 时方法规定的 R 值为 1.3g/t，各实验室可以根据这个值判定自己实验室是否超差。









Au 量分析参与实验室有 38 家， $|z| \leq 2$ 的有 35 家， $2 < |z| < 3$ 的有 1 家， $|z| \geq 3$ 有 2 家。

33 家采用《YS/T 521.2-2009》分析，5 家采用企标分析，方法均为火试金法和 AAS 法。

4 Ag 的数据分析

实验室编号	平均值, g/t	Z比分数	与中位值的差, g/t
LAB01	1030.0	-0.70	-17.47
LAB02	1075.0	1.10	27.50
LAB03	1044.8	-0.11	-2.70
LAB04	1049.2	0.07	1.65
LAB05	1051.1	0.15	3.63
LAB06	1042.7	-0.19	-4.80
LAB08	1061.0	0.54	13.50
LAB10	1053.3	0.23	5.80
LAB12	1066.0	0.74	18.50
LAB13	1081.1	1.35	33.58
LAB14	1069.0	0.86	21.50
LAB16	1027.5	-0.80	-20.05
LAB18	1067.8	0.82	20.30
LAB24	1069.4	0.88	21.85
LAB25	1025.2	-0.89	-22.30
LAB26	1026.4	-0.84	-21.06
LAB27	1041.9	-0.22	-5.60
LAB28	1033.8	-0.55	-13.73
LAB29	1027.1	-0.82	-20.40
LAB32	1035.9	-0.47	-11.63
LAB33	1046.6	-0.03	-0.88
LAB35	1017.5	-1.20	-30.00



LAB36	1087.1	1.59	39.58
LAB38	1084.9	1.50	37.40
LAB40	1073.9	1.06	26.40
LAB41	1063.2	0.63	15.70
LAB42	1047.0	-0.02	-0.50
LAB45	1112.0*	2.59	64.50
LAB47	1008.6	-1.56	-38.90
LAB50	1035.3	-0.49	-12.20
LAB54	1031.0	-0.66	-16.50
LAB56	1048.0	0.02	0.47
LAB59	1030.7	-0.67	-16.80
LAB63	1059.3	0.47	11.75
LAB66	1050.8	0.13	3.30
LAB69	1029.2	-0.73	-18.30
LAB77	1048.4	0.03	0.85
LAB78	1043.5	-0.16	-4.00
结果数	38		
总体平均值, g/t	1049.9	未剔除异常值, 仅供参考	
中位值, g/t	1047.5		
标准化IQR	24.9		
稳健CV (%)	2.38		
最大 值, g/t	1112.0		
最小值, g/t	1008.6		
极 差, g/t	103.4		

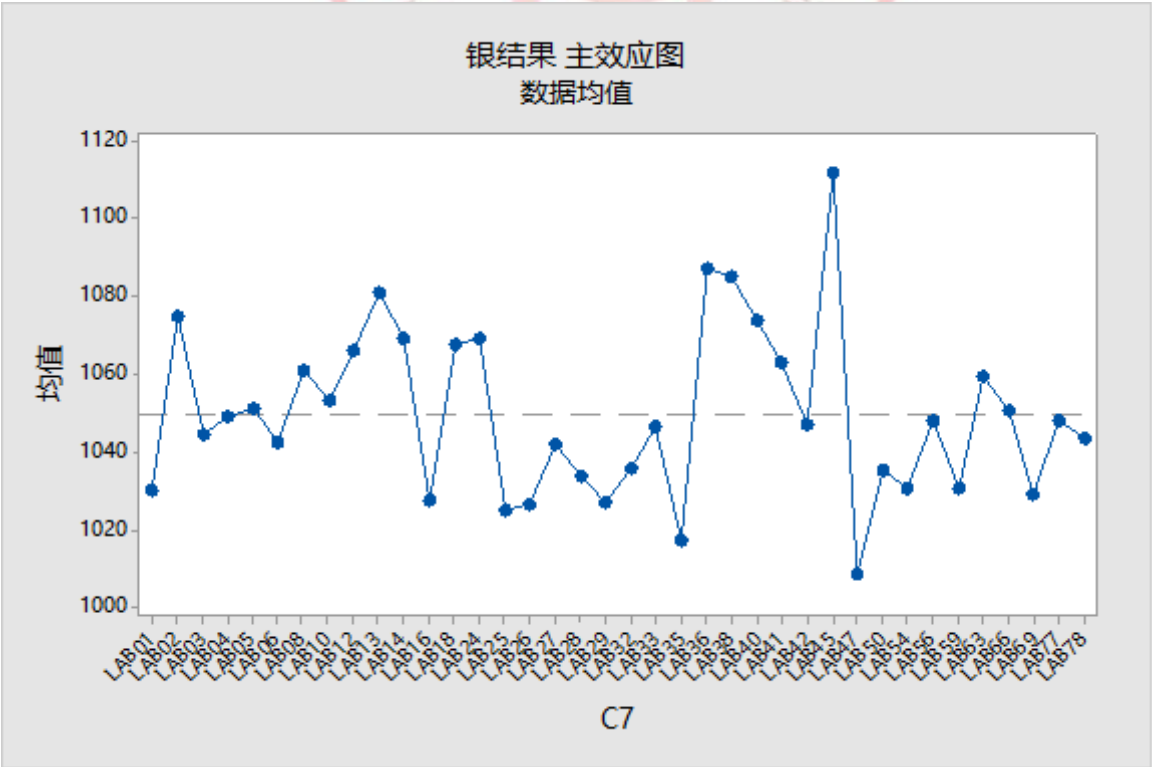
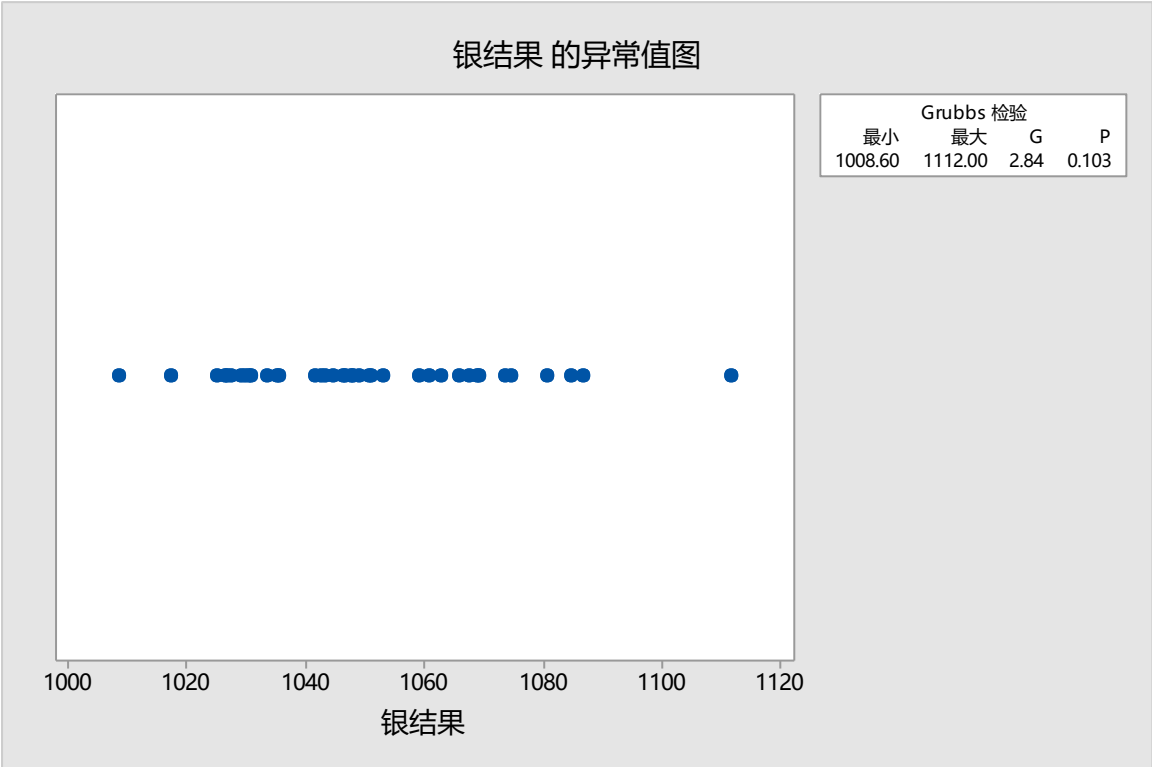
注：加 § 号的数值为离群值，即 $|Z| \geq 3$ ；加*号的数值为可疑值，

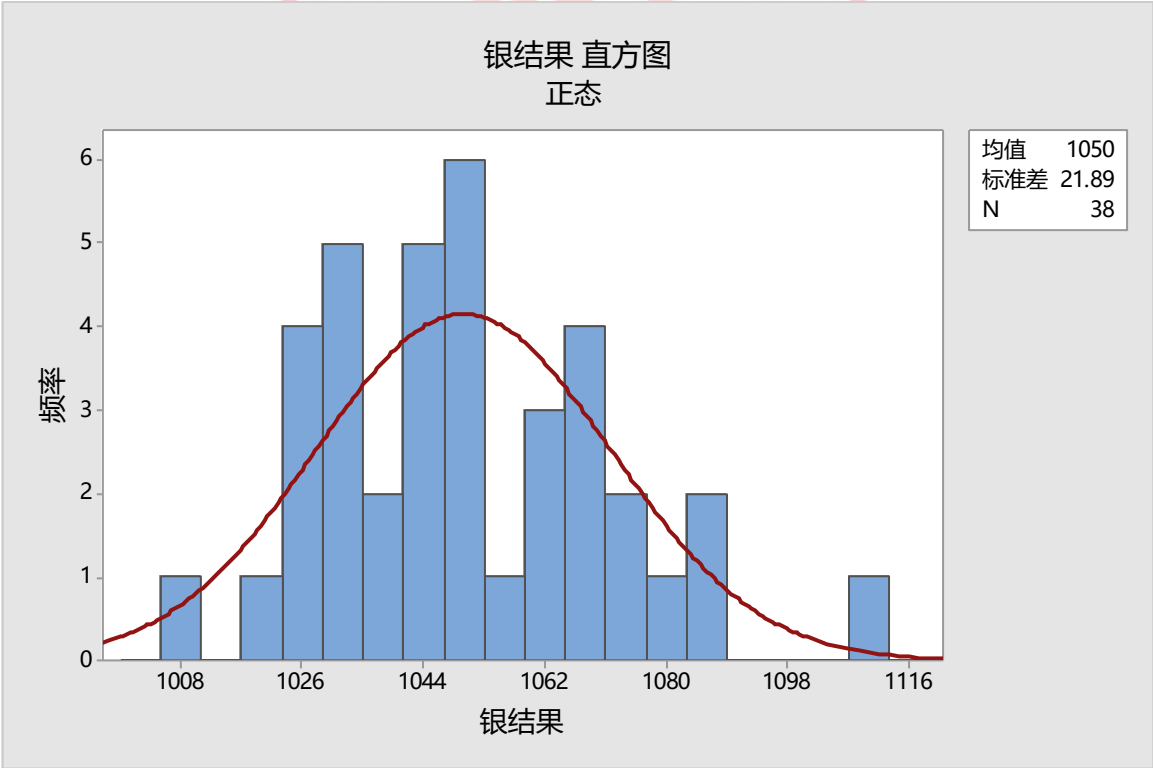
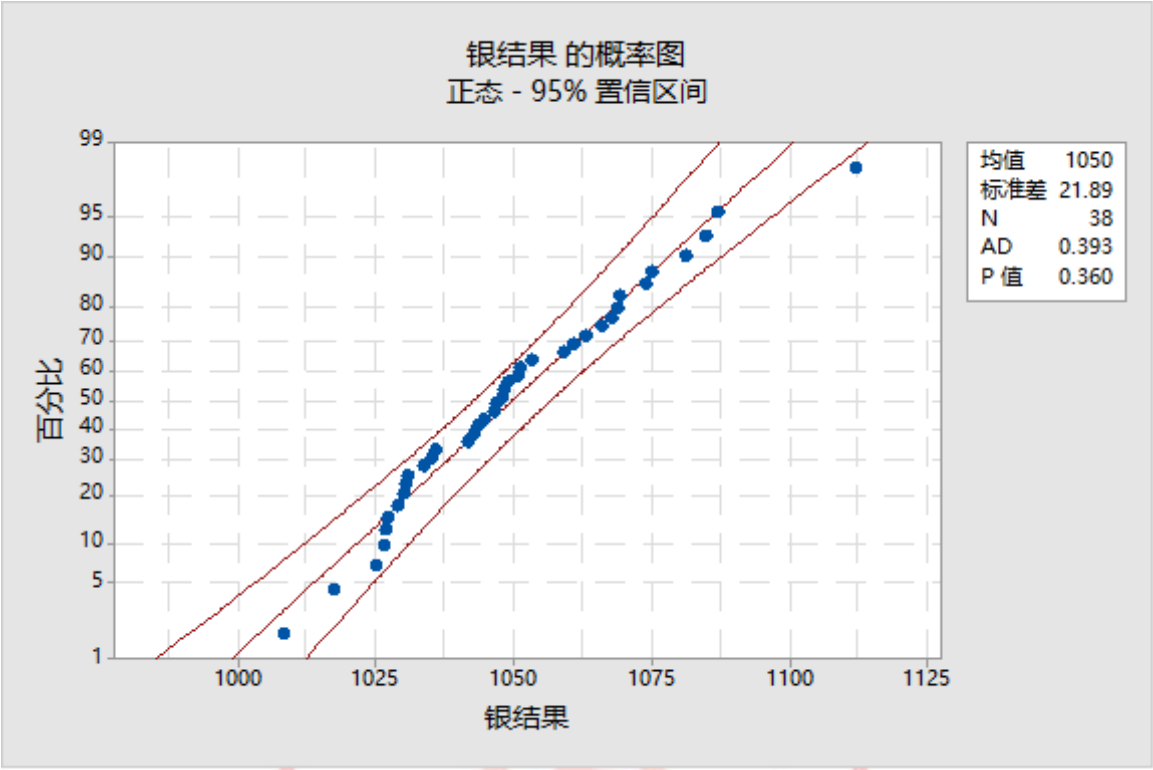
即 $2 < |Z| < 3$

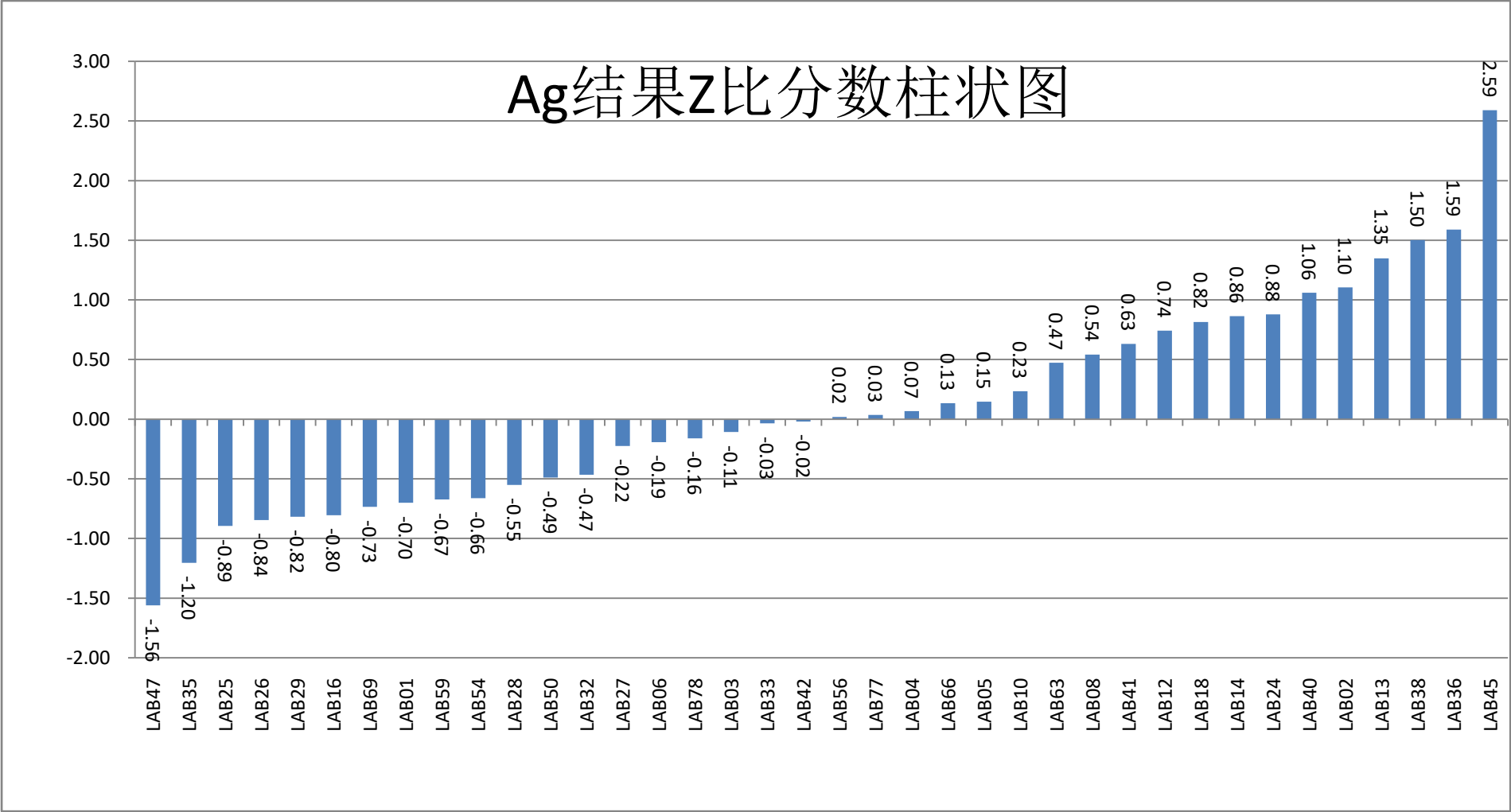
根据 YS/T 521.2-2009 中的规定计算再现性限 R，实验室中位值为



1047.5 g/t 时 Ag 的 R 值为 51.1 g/t，各实验室可以根据这个值判定自己实验室是否超差。









Ag 量分析参与实验室有 38 家， $|z| \leq 2$ 的有 37 家， $2 < |z| < 3$ 的有 1 家。

33 家采用《中文标准名称：粗铜化学分析方法 第 2 部分：金和银量的测定 火试金法》分析，5 家企标分析，方法均为火试金法，方法无差异。





附录 A 参与单位：（排名按首字拼音顺序）

AHK 集团英国实验室
Intertek LSI
安徽省有色金属材料质量监督检验站有限公司
巴彦淖尔飞尚铜业有限公司
北矿检测技术有限公司
郴州市金贵银业质检部
赤峰中色锌业有限公司
楚雄滇中有色金属有限责任公司
大冶有色设计研究院有限公司
福建紫金矿冶测试技术有限公司
福建紫金矿冶测试技术有限公司厦门分公司
福建紫金矿冶测试技术有限公司铜业化验室
广西南丹南方金属有限公司
广西冶金研究院有限公司
河南豫光金铅股份有限公司检测中心
吉林紫金铜业有限公司
江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂中心化验室
江西新金叶实业有限公司化验室
金川集团股份有限公司检测中心
金隆铜业有限公司
凉山矿业股份有限公司（昆鹏公司）质检中心
山东方泰循环金业股份有限公司
山东恒邦冶炼股份有限公司中心化验室
上海英斯贝克商品检验有限公司
韶关冶炼厂质控车间
通标标准技术服务（天津）有限公司
铜陵出入境检验检疫局铜原料及产品检测实验室
铜陵有色金冠铜业分公司
五矿铜业（湖南）有限公司
烟台国润铜业有限公司
阳谷祥光铜业有限公司
易门铜业有限公司
营口盛海化工有限公司
云南铜业股份有限公司检验分析中心
张家港联合铜业
长春黄金研究院有限公司测试中心
长沙矿冶研究院有限责任公司分析检测中心
浙江富冶集团有限公司中心
中国检验认证集团广西有限公司
中条山集团山西有色金属检测有限公司



附录 B 云南铜业股份有限公司检测中心 2018 循环比对

粗铜样品均匀性检验报告

实验单位：云南铜业股份有限公司检测中心 日期：2018.7.1

实验过程：将制备好的粗样品随机取 10 个样，每个样测定 Cu、Au、Ag 含量，重复测定 2 次，进行样品均匀性检验。

实验结果：

1. Cu 的测定

水平 j	Cu 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{x}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
1	98.49	98.47	98.48	0.0002	98.48	2.1E-05
2	98.44	98.45	98.44	0.0000		2.3E-03
3	98.52	98.47	98.49	0.0015		5.0E-04
4	98.59	98.53	98.56	0.0018		1.4E-02
5	98.57	98.50	98.54	0.0025		6.8E-03
6	98.57	98.53	98.55	0.0010		1.0E-02
7	98.54	98.40	98.54	0.0196		8.0E-03
8	98.38	98.44	98.41	0.0018		8.9E-03
9	98.41	98.47	98.44	0.0018		2.7E-03
10	98.37	98.41	98.39	0.0008		1.5E-02

$m=10$ 水平，每个水平做 $n=2$ 次，共 20 个数据， $N=20$ 。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

样品间平方和 $SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.068$

均方 $MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.00757$

样品内平方和 $SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.031$

均方 $MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0032$



$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 2.44$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$

本实验 $F < F_{0.05}(9,10)$, 所以整批样品铜的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。

2. Au 的测定

水平 j	Au 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{x}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
1	11.85	12.00	11.93	0.0113	11.77	0.0512
2	12.07	11.68	11.88	0.0761		0.17405
3	11.88	11.40	11.64	0.1152		0.0072
4	11.40	11.60	11.50	0.0200		0.0128
5	11.64	11.69	11.67	0.0012		0.01445
6	12.20	11.80	12.00	0.0800		0.3528
7	11.80	11.85	11.83	0.0012		0.12005
8	12.20	11.76	11.98	0.0968		0.32
9	11.63	11.45	11.54	0.0162		0.0032
10	11.80	11.60	11.70	0.0200		0.0288

$m=10$ 水平, 每个水平做 $n=2$ 次, 共 20 个数据, $N=20$ 。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 1.085$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.121$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.44$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.044$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 2.75$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$

本实验 $F < F_{0.05}(9,10)$, 所以整批样品金的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。

3.Ag 的测定:

水平 j	Ag 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{x}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
1	1058.6	1041.4	1050.0	147.92	1057.8	1.2E+02
2	1060.0	1054.0	1057.0	18.00		1.4E+00
3	1075.0	1053.0	1064.0	242.00		7.6E+01
4	1068.8	1050.0	1059.4	176.72		4.8E+00
5	1043.2	1054.4	1048.8	62.72		1.6E+02
6	1075.6	1071.8	1073.7	7.22		5.0E+02
7	1089.4	1057.6	1089.4	1011.24		2.0E+03
8	1060.2	1049.6	1054.9	56.18		1.7E+01
9	1059.2	1057.2	1058.2	2.00		2.5E-01
10	1033.6	1044.4	1039.0	58.32		7.1E+02

$m=10$ 水平, 每个水平做 $n=2$ 次, 共 20 个数据, $N=20$ 。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 3590$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 398.9$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 1782$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 178.2$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 2.23$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$

本实验 $F < F_{0.05}(9,10)$, 所以整批样品银的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。



附录 C 北矿检测技术有限公司 2018 年粗铜样品均匀性检验报告

测试单位：北矿检测技术有限公司

测试日期：2018.7.2-2018.7.20 样品提供单位：云南铜业

样品数量：10 份

测定方法：每个样品用碘量法测定 Cu 的含量，用火试金法测定 Au 含量、银含量，用原子吸收光谱法测定银含量，平行测定两次，进行样品均匀性检验。

1. Cu 的测定

水平 j	Cu 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{x}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
1	98.52	98.47	98.50	0.0012	98.54	0.0051005
2	98.64	98.56	98.60	0.0032		0.0059405
3	98.55	98.57	98.56	0.0002		0.0004205
4	98.53	98.61	98.57	0.0032		0.0012005
5	98.50	98.53	98.52	0.0005		0.0018605
6	98.47	98.46	98.47	0.0001		0.0129605
7	98.47	98.51	98.49	0.0008		0.0061605
8	98.63	98.60	98.62	0.0005		0.0096605
9	98.50	98.61	98.56	0.0060		0.0001805
10	98.49	98.69	98.59	0.0200		0.0039605

$m=10$ 水平，每个水平做 $n=2$ 次，共 20 个数据， $N=20$ 。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.047$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0052$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.0357$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.00357$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.48$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$

本实验 $F < F_{0.05}(9,10)$, 所以整批样品铜的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。

2 Au 的测定

水平 j	Au 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{x}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
1	11.12	11.22	11.17	0.0050	11.58	0.3362
2	11.32	11.12	11.22	0.0200		0.2592
3	11.22	11.52	11.37	0.0450		0.0882
4	11.92	11.22	11.57	0.2450		0.0002
5	10.82	12.22	11.52	0.9800		0.0072
6	11.62	11.42	11.52	0.0200		0.0072
7	12.32	11.92	12.12	0.0800		0.5832
8	11.92	11.82	11.87	0.0050		0.1682
9	12.02	11.42	11.72	0.1800		0.0392
10	11.72	11.72	11.72	0.0000		0.0392

$m=10$ 水平, 每个水平做 $n=2$ 次, 共 20 个数据, $N=20$ 。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 1.52$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.169$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 1.58$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.158$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.07$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$

本实验 $F < F_{0.05}(9,10)$, 所以整批样品金的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。



3 Ag 的测定:

水平 j	Ag 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{x}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
1	1068	1019	1043.5	1200.5	1042.3	2.88
2	1070	1021	1045.5	1200.5		20.48
3	1044	1025	1034.5	180.5		121.68
4	1051	1065	1058.0	98.0		492.98
5	1012	1050	1031.0	722.0		255.38
6	1009	1045	1027.0	648.0		468.18
7	1065	1029	1047.0	648.0		44.18
8	1057	1057	1057.0	0.0		432.18
9	1056	1039	1047.5	144.5		54.08
10	1038	1026	1032.0	72.0		212.18

$m=10$ 水平, 每个水平做 $n=2$ 次, 共 20 个数据, $N=20$ 。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 2104.2$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 233.8$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 4914$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 491.4$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.48$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$

本实验 $F < F_{0.05}(9,10)$, 所以整批样品银的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。

北矿检测技术有限公司

2018.8.10

附录 D 统计分析有关统计量的意义及其计算方法

对本次循环比对计划实验室的检测结果，按下式计算 Z 比分值：

$$Z=(x-X)/\sigma$$

式中：x-实验室测试结果；

X-指定值；

σ -变动性度量值（目标标准偏差）。

本次循环比对计划统计分析采用稳健（Robust）技术处理，以稳健平均值作为指定值，稳健标准差为变动性度量值（目标标准偏差），计算各实验室结果的 Z 比分数（Z 值），同时给出稳健平均值的标准不确定度。

1. 稳健平均值的计算

本次循环比对各子项目的测定结果，根据 ISO13528: 2005《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》，对稳健平均值进行了统计计算，同时给出了循环比对结果的标准不确定度，供各实验室参考。

1) 稳健平均值 x^* 和稳健标准差 s^* 初始值的计算

有 p 个数，按从小到大顺序排列： $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_p$

用 x^* 和 s^* 代表稳健平均值和稳健标准差，计算 x^* 和 s^* 的初始值：

$$x^*=x_i \text{ 的中位值 } (i=1, 2, \dots, p)$$

$$s^*=1.483|x_i - x^*| \text{ 的中位值 } (i=1, 2, \dots, p)$$

2) 对 x^* 和 s^* 的修正

计算 $\delta=1.5 s^*$

对于每个 $x_i(i=1, 2, \dots, p)$ 计算如下：

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \delta, & x_i < x^* - \delta \\ x^* + \delta, & x_i > x^* + \delta \\ x_i, & \text{介于两者之间} \end{cases}$$

由下式计算 x^* 和 s^* 的新值：

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

稳健平均值 x^* 和 s^* 通过迭代计算得出，如，用校正后的数据对 x^* 和 s^* 进行多次修正，直到迭代后稳健标准差 s^* 和稳健平均值 x^* 的第三位有效数字没有变化为止。

2. 循环比对计划涉及的其他统计量

依据 CNAS-GL02 《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》，本次循环比对涉及的其他统计量，如：结果总数，最大值，最大值和极差，其含义如下：

- **结果总数**—— 在统计分析中某项测定结果的总数。
- **最大值**—— 一组结果中的最大值。
- **最小值**—— 一组结果中的最小值。
- **极差**—— 最大值减最小值。





附录 E 循环比对计划作业指导书

中国矿冶检测机构联盟 循环比对计划作业指导书

实验室名称:

本次样品循环比对计划中, 贵实验室的代码为: LAB***

为保证样品比对计划的顺利进行, 特要求参加单位认真遵循下列条款:

1. 样品

此次比对共有 5 个样品, 各实验室根据报名参加情况, 核对样品含量范围:

铜精矿 A		铜精矿 B		粗铜		铅精矿		锌精矿	
Cu	20-25%	Cu	20-25%	Cu	97-99%	Pb	40-46%	Zn	43-48%
Au	3-7g/t	Au	3-7g/t	Au	8-15g/t	Au	4-10g/t	Cd	0.2-0.5%
Ag	120-200g/t	Ag	120-200g/t	Ag	800-1400g/t	Ag	2500-3500g/t	Ag	200-350g/t

所有样品均为铝膜真空包装, 贴有联盟样品唯一标识。收到样品后, 首先确认样品是否完整。

2. 检测

样品(除粗铜外)在 100-105℃条件下烘 1h 后置于干燥器中, 冷至室温; 各实验室应在重复性条件下测定样品中各元素; 提供方法的名称和编号, 企业内部方法请注明。

3. 结果反馈

1) Cu、Pb、Zn、Cd 结果以质量百分数报出, 实验室对每个测试项目测试 2 次以上(有条件的建议测试 6 次及以上), 同时计算平均结果。有效数字规定报出: xx.xx%, x.xx%, 0.xxx%, 0.0xxx%。

2) Au、Ag 结果以 g/t 形式报出, 实验室对每个测试项目测试 2 次以上(有条件的建议测试 6 次及以上), 同时计算平均结果。有效数字规定报出: Au 结果小数点后二位 x.xxg/t, Ag 结果小数点后一位 x.xg/t。

3) 实验室结果反馈途径: 电子版报告最迟在 2018 年 9 月 28 日之前报结果, 报告表寄送联盟秘书处, 同时发送电子版至 bkceshi@bgrimm.com, 报告日期以寄出为准, 未按期提交结果的实验室, 将不列入统计。

4) 有关资料电子版请在 <http://www.analysis-bgrimm.com> 上下载。

4. 保密

比对为联盟循环比对, 为各实验室真实情况反应, 严禁互相串通结果。

联络方式: 北京市大兴区北兴路东段 22 号院 1 号楼 A702 室, 邮编 102628

电话: 010-59069658 Email: bkceshi@bgrimm.com

网址: <http://www.analysis-bgrimm.com>

中国矿冶检测机构联盟

2018-08-20