

铜精矿化学成分分析

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

TMC
中国矿冶检测机构联盟



中国矿冶检测机构联盟

2016

中国矿冶检测机构联盟



2016 年铜精矿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

北京矿冶研究总院测试研究所（北矿测试）

负 责 人：李华昌

联 络 人：于 力 姜求韬 刘 玮

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	6
1 原始数据	6
2 Cu 的数据分析	10
3 Au 的数据分析	15
4 Ag 的数据分析	20
附录 A 参与单位：（排名按首字拼音顺序）	26
附录 B 北京矿冶研究总院测试研究所 2016 年铜精矿循环比对样 品均匀性检验报告	28
附录 C 统计分析有关统计量的意义及其计算方法	32
附录 D 循环比对计划作业指导书	34



一. 前 言

1. 概述

本报告总结了铜精矿中 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编号形式出现。除北矿测试外，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工具进行分析论证：Z 值（标准化值）、重复性、再现性、单因素方差分析、一般线性模式、方差齐性测试、主效应图。



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。

6. 样品准备

本次比对测试样品为山东恒邦冶炼股份有限公司提供的铜精矿，经 105 摄氏度高温持续烘干，磨样，混合，过筛后，经均匀性检验，用铝箔真空包装，每份样品 120g，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 值（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 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 值）。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 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。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

实验室编号	Cu 分析结果						
	平行次数结果, %						平均值, %
	1	2	3	4	5	6	
LAB02	24.23	24.21	24.29	24.31	24.25	24.24	24.26
LAB03	24.13	24.10	24.10				24.11
LAB04	24.32	24.32	24.26	24.29	24.22	24.23	24.27
LAB05	24.12	24.18					24.16
LAB06	24.41	24.39	24.43				24.41
LAB07	24.31	24.29					24.30
LAB09	24.32	24.35	24.33	24.32			24.33
LAB10	24.40	24.53	24.28	24.35			24.39
LAB11	24.33	24.32	24.35	24.34	24.36	24.34	24.34
LAB12	24.37	24.37	25.00	24.84			24.64
LAB15	24.26	24.21	24.22				24.23
LAB16	24.08	24.11	24.07				24.09
LAB17	24.32	24.36	24.33				24.34
LAB19	24.24	24.20					24.22
LAB20	24.27	24.25	24.28	24.31	24.15	24.18	24.24
LAB23	24.36	24.33	24.35				24.35
LAB24	24.21	24.21					24.21
LAB25	24.19	24.21	24.15				24.18
LAB26	24.22	24.20					24.21
LAB27	24.29	24.32	24.26				24.29
LAB29	24.30	24.31	24.28	24.30	24.31	24.30	24.30
LAB31	24.26	24.30					24.28
LAB33	24.18	24.29	24.30				24.26
LAB34	24.18	24.29	24.07	24.23			24.19
LAB37	24.25	24.31					24.26
LAB38	24.28	24.29	24.30	24.28	24.32		24.29
LAB39	24.35	24.30					24.32
LAB41	24.28	24.32	24.22	24.30			24.28
LAB42	24.22	24.22	24.25				24.23
LAB44	24.37	24.38	24.42	24.41			24.39
LAB45	24.19	24.22	24.09	24.26			24.19
LAB46	24.26	24.27	24.11				24.21



LAB49	24.03	24.05	24.10				24.06
LAB53	24.27	24.33					24.30
LAB54	24.08	24.15					24.12
LAB56	24.21	24.16	24.29				24.22
LAB57	24.33	24.28	24.20				24.27
LAB58	24.31	24.30	24.33				24.31
LAB59	24.18	24.13					24.16
LAB60	24.32	24.31	24.25	24.24	24.26	24.27	24.28
LAB62	24.27	24.33					24.30
LAB64	24.35	24.39	24.33	24.36			24.36
LAB65	24.24	24.25	24.23	24.20	24.29		24.24
LAB66	23.61	23.63					23.62
LAB67	24.15	24.23					24.19
LAB70	24.20	24.25	24.28	24.30			24.26
LAB71	24.20	24.28					24.24
LAB72	24.84	25.00	24.39				24.74
LAB73	24.36	24.30					24.33
LAB74	24.34	24.36	24.23	24.22	24.26	24.25	24.28
LAB75	24.09	24.20					24.14
LAB76	24.33	24.31	24.33	24.30			24.32

实验室编号	Au 分析结果						平均值, g/t
	平行次数结果, g/t						
	1	2	3	4	5	6	
LAB03	3.35	3.31	3.45				3.37
LAB04	5.35	5.64	4.93	4.87			5.20
LAB05	5.05	4.60					4.82
LAB06	4.30	4.78	4.52				4.53
LAB07	4.74	4.72					4.73
LAB09	5.16	5.16	4.85	5.16			5.08
LAB10	5.00	5.00	5.10	4.90	4.90		4.98
LAB11	6.80	6.85	6.89	6.45			6.75
LAB12	3.27	4.16	3.50	3.80	3.30	3.17	3.53
LAB15	4.54	4.94	4.56				4.68
LAB16	4.53	4.67					4.60
LAB17	4.80	4.63	4.85				4.76
LAB19	4.80	4.80	5.00				4.87
LAB20	4.59	4.75	4.61	4.69	4.68	4.81	4.69
LAB23	4.70	4.69	4.72				4.70
LAB24	4.93	4.66	4.88				4.82
LAB25	4.90	4.90	5.00				4.93
LAB26	4.72	4.72	4.64				4.69
LAB27	4.50	4.41	4.60				4.50
LAB29	5.00	4.57	4.72				4.76



LAB31	4.73	4.67					4.70
LAB33	4.62	5.18					4.90
LAB34	5.33	5.47	5.53	5.20			5.38
LAB38	4.67	4.93	4.80				4.80
LAB39	5.20	4.90					5.05
LAB41	4.12	4.23					4.18
LAB42	4.90	5.00	5.10				5.00
LAB44	4.52	4.55					4.54
LAB45	5.00	5.10					5.05
LAB46	4.85	4.90	5.25				5.00
LAB49	4.71	4.75	4.79				4.75
LAB53	5.20	5.00	4.80				5.00
LAB54	4.48	4.57					4.52
LAB56	5.07	4.87					4.97
LAB57	5.40	5.20	5.40				5.33
LAB58	4.86	4.85	4.70				4.80
LAB59	4.87	4.90					4.89
LAB60	4.40	4.60	4.50	4.30	4.80	5.10	4.62
LAB62	4.78	4.84	5.05	5.05			4.93
LAB64	4.97	4.78	4.80	4.76			4.83
LAB65	5.00	5.00					5.00
LAB66	4.77	4.75					4.76
LAB67	4.93	4.80					4.87
LAB70	4.75	4.70	4.65				4.70
LAB71	4.70	4.80	4.70				4.73
LAB72	5.00	5.00					5.00
LAB73	4.70	4.70					4.70
LAB74	4.55	4.55	4.95	4.75			4.70
LAB75	4.71	4.65					4.68
LAB76	4.79	4.77	4.57	4.90	4.97		4.80

实验室编号	Ag 分析结果						
	平行次数结果, g/t						平均值, g/t
	1	2	3	4	5	6	
LAB03	326.9	335.0	337.0				333.0
LAB04	393.1	396.6	385.0	394.9			392.4
LAB05	363.8	366.4					365.1
LAB06	379.0	379.5	383.0				380.5
LAB07	400.0	396.0					398.0
LAB09	392.5	398.4	396.0	398.4			396.3
LAB10	402.0	408.0	399.0	408.0	407.0		404.8
LAB11	384.2	382.4	384.7	374.6			381.5
LAB12	363.7	370.1	359.3	366.4	365.3	373.9	366.4
LAB15	393.4	397.6	395.1				395.4



LAB16	385.3	373.7					379.5
LAB17	383.6	386.9	383.2				384.6
LAB19	382.6	380.4	384.5				382.5
LAB20	386.8	389.3	380.2	372.1	395.5	397.7	386.9
LAB23	398.5	398.3	396.7				397.8
LAB24	397.1	400.6	397.3				398.3
LAB25	388.0	403.3	390.0				393.8
LAB26	384.1	389.0					386.6
LAB27	380.2	374.8					377.5
LAB29	391.8	396.0	397.0	393.3	394.5	390.4	393.8
LAB31	387.1	388.5					387.8
LAB33	386.5	366.3					376.4
LAB34	400.7	392.3	401.8	385.3			395.0
LAB37	398.2	391.7					394.9
LAB38	386.3	383.3	377.7				382.4
LAB39	395.7	383.4					389.6
LAB41	399.6	396.4					398.0
LAB42	390.7	391.3	392.0				391.3
LAB44	376.7	377.2	381.7	381.4	380.0	378.1	379.2
LAB45	402.6	405.0	388.0	386.2	390.4		394.4
LAB46	389.4	396.2	397.0				394.2
LAB49	366.6	371.4					369.0
LAB53	382.0	377.0	386.0	382.0			381.8
LAB54	401.5	406.3					403.9
LAB56	388.4	391.3					389.8
LAB57	402.1	398.3	395.2				398.5
LAB58	383.3	384.3	383.3				383.6
LAB59	370.4	365.3	364.3				366.7
LAB60	353.0	351.3	359.5	351.7	353.2	355.8	354.1
LAB62	382.3	385.3	390.6	392.6	393.6		388.9
LAB64	392.7	383.8	386.1	393.4			389.0
LAB65	388.7	394.3					391.5
LAB66	376.4	366.8					371.6
LAB67	387.1	385.7					386.4
LAB70	390.2	388.4	383.1				387.2
LAB71	362.0	371.0					366.5
LAB72	390.0	418.0					404.0
LAB73	379.0	381.0					380.0
LAB74	400.8	397.9	387.4	386.1			393.1
LAB75	386.3	392.4					389.4
LAB76	391.9	393.5	388.1	391.3			391.2



2 Cu 的数据分析

实验室编号	平均值, %	Z 值	与中位值的差, %
LAB02	24.26	0.00	0
LAB03	24.11*	-2.25	-0.15
LAB04	24.27	0.15	0.01
LAB05	24.16	-1.50	-0.1
LAB06	24.41	2.25	0.15
LAB07	24.30	0.60	0.04
LAB09	24.33	1.05	0.07
LAB10	24.39	1.95	0.13
LAB11	24.34	1.20	0.08
LAB12	24.64 §	5.70	0.38
LAB15	24.23	-0.45	-0.03
LAB16	24.09*	-2.55	-0.17
LAB17	24.34	1.20	0.08
LAB19	24.22	-0.60	-0.04
LAB20	24.24	-0.30	-0.02
LAB23	24.35	1.35	0.09
LAB24	24.21	-0.75	-0.05
LAB25	24.18	-1.20	-0.08
LAB26	24.21	-0.75	-0.05
LAB27	24.29	0.45	0.03
LAB29	24.30	0.60	0.04
LAB31	24.28	0.30	0.02
LAB33	24.26	0.00	0
LAB34	24.19	-1.05	-0.07
LAB37	24.26	0.00	0
LAB38	24.29	0.45	0.03
LAB39	24.32	0.90	0.06
LAB41	24.28	0.30	0.02
LAB42	24.23	-0.45	-0.03
LAB44	24.39	1.95	0.13
LAB45	24.19	-1.05	-0.07
LAB46	24.21	-0.75	-0.05
LAB49	24.06*	-3.00	-0.2
LAB53	24.30	0.60	0.04
LAB54	24.12*	-2.10	-0.14
LAB56	24.22	-0.60	-0.04
LAB57	24.27	0.15	0.01
LAB58	24.31	0.75	0.05
LAB59	24.16	-1.50	-0.1
LAB60	24.28	0.30	0.02

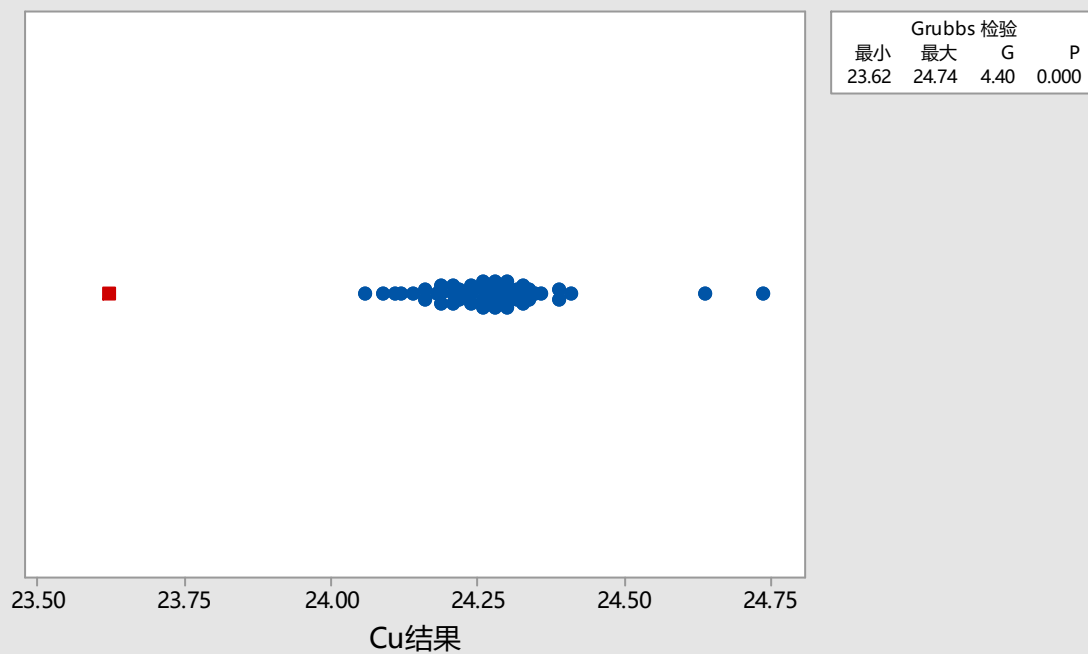
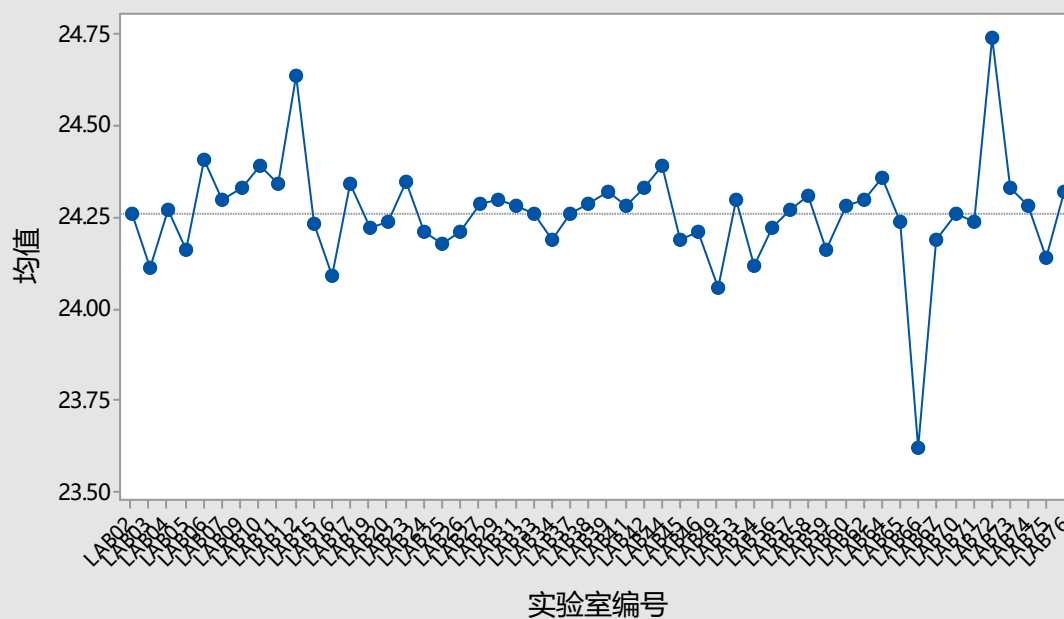


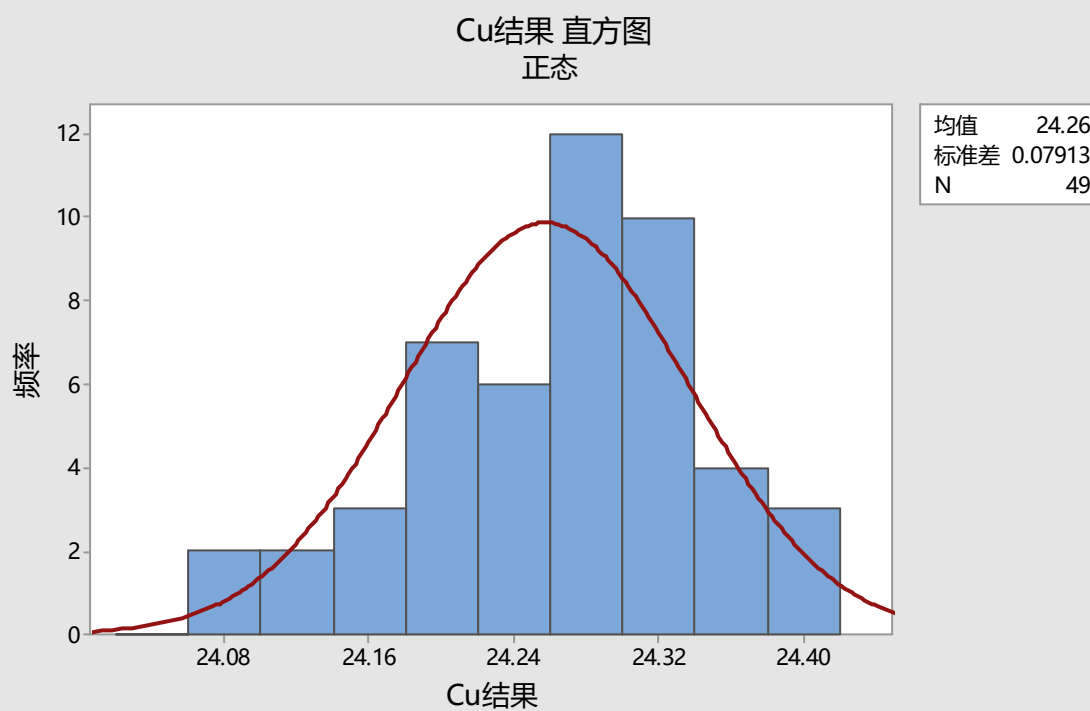
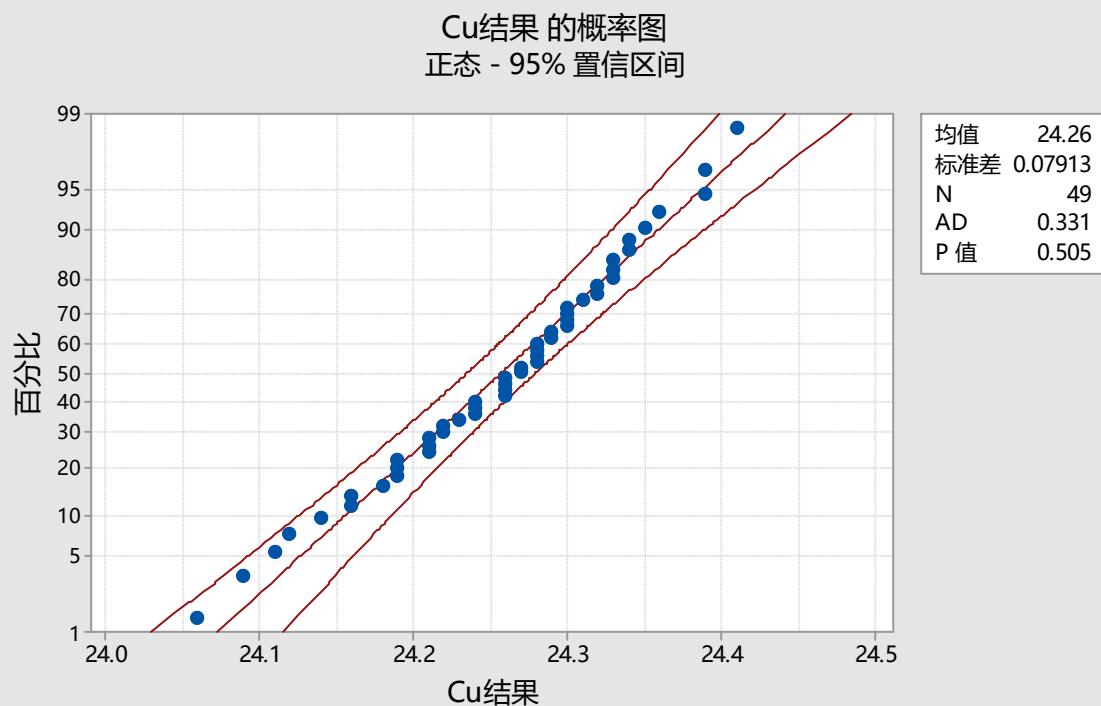
LAB62	24.30	0.60	0.04
LAB64	24.36	1.50	0.1
LAB65	24.24	-0.30	-0.02
LAB66	23.62 §	-9.59	-0.64
LAB67	24.19	-1.05	-0.07
LAB70	24.26	0.00	0
LAB71	24.24	-0.30	-0.02
LAB72	24.74 §	7.19	0.48
LAB73	24.33	1.05	0.07
LAB74	24.28	0.30	0.02
LAB75	24.14	-1.80	-0.12
LAB76	24.32	0.90	0.06
实验室数	52		
总体平均值	24.26	未排除异常值, 参考	
中位值	24.26		
标准化 IQR	0.067		
稳健 CV (%)	0.28		
最大 值	24.74		
最小值	23.62		
极差	1.12		

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

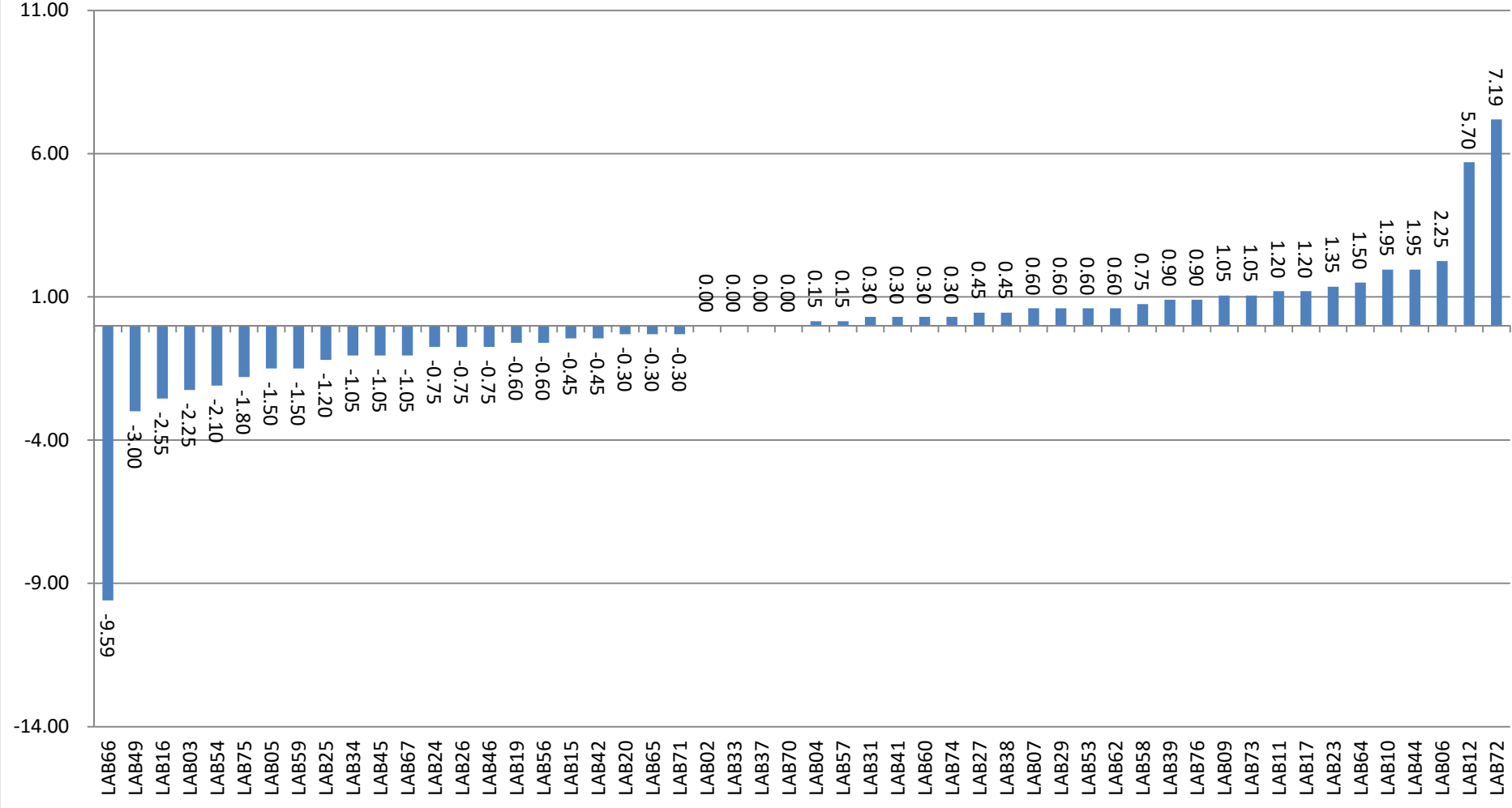
根据 GB/T 3884.1-2012 方法 1 的规定计算 R 值, R 值=0.24%，方法 2 的 R 值=0.25%，各实验室根据采用的方法判断是否超差偏离。

Cu结果 的异常值图

Cu结果 主效应图
数据均值



Cu的z比分值柱状图





Cu 量分析参与实验室有 52 家， $|Z| < 2$ 的有 44 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 5 家， $|Z| \geq 3$ 有 3 家。

50 家采用《GB/T 3884.1-2012 铜精矿化学分析方法 第 1 部分：铜量的测定 碘量法》分析，2 家采用企标分析，方法均为化学滴定方法，方法无差异。

3 Au 的数据分析

实验室编号	平均值, g/t	Z 值	与中位值的差, g/t
LAB03	3.37 §	-6.95	-1.43
LAB04	5.20	1.94	0.4
LAB05	4.82	0.10	0.02
LAB06	4.53	-1.31	-0.27
LAB07	4.73	-0.34	-0.07
LAB09	5.08	1.36	0.28
LAB10	4.98	0.88	0.18
LAB11	6.75 §	9.48	1.95
LAB12	3.53 §	-6.17	-1.27
LAB15	4.68	-0.58	-0.12
LAB16	4.60	-0.97	-0.2
LAB17	4.76	-0.19	-0.04
LAB19	4.87	0.34	0.07
LAB20	4.69	-0.53	-0.11
LAB23	4.70	-0.49	-0.1
LAB24	4.82	0.10	0.02
LAB25	4.93	0.63	0.13
LAB26	4.69	-0.53	-0.11
LAB27	4.50	-1.46	-0.3
LAB29	4.76	-0.19	-0.04
LAB31	4.70	-0.49	-0.1
LAB33	4.90	0.49	0.1
LAB34	5.38*	2.82	0.58
LAB38	4.80	0.00	0
LAB39	5.05	1.22	0.25
LAB41	4.18 §	-3.01	-0.62
LAB42	5.00	0.97	0.2
LAB44	4.54	-1.26	-0.26



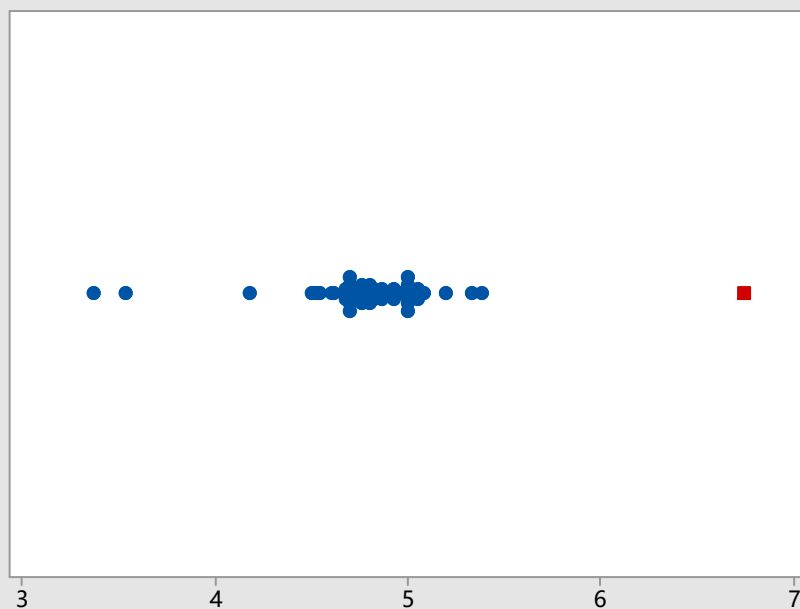
LAB45	5.05	1.22	0.25
LAB46	5.00	0.97	0.2
LAB49	4.75	-0.24	-0.05
LAB53	5.00	0.97	0.2
LAB54	4.52	-1.36	-0.28
LAB56	4.97	0.83	0.17
LAB57	5.33*	2.58	0.53
LAB58	4.80	0.00	0
LAB59	4.89	0.44	0.09
LAB60	4.62	-0.88	-0.18
LAB62	4.93	0.63	0.13
LAB64	4.83	0.15	0.03
LAB65	5.00	0.97	0.2
LAB66	4.76	-0.19	-0.04
LAB67	4.87	0.34	0.07
LAB70	4.70	-0.49	-0.1
LAB71	4.73	-0.34	-0.07
LAB72	5.00	0.97	0.2
LAB73	4.70	-0.49	-0.1
LAB74	4.70	-0.49	-0.1
LAB75	4.68	-0.58	-0.12
LAB76	4.80	0.00	0
实验室数	50		
总体平均值	4.80	未排除异常值，参考	
中位值	4.80		
标准化 IQR	0.206		
稳健 CV (%)	4.28		
最大 值	6.75		
最小值	3.37		
极差	3.38		

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 GB/T 3884.2-2012 方法 2 的规定计算 R 值， $C_{Au}=4.80\text{g/t}$ 时，R 值=1g/t，各实验室根据此值判断是否超差偏离。



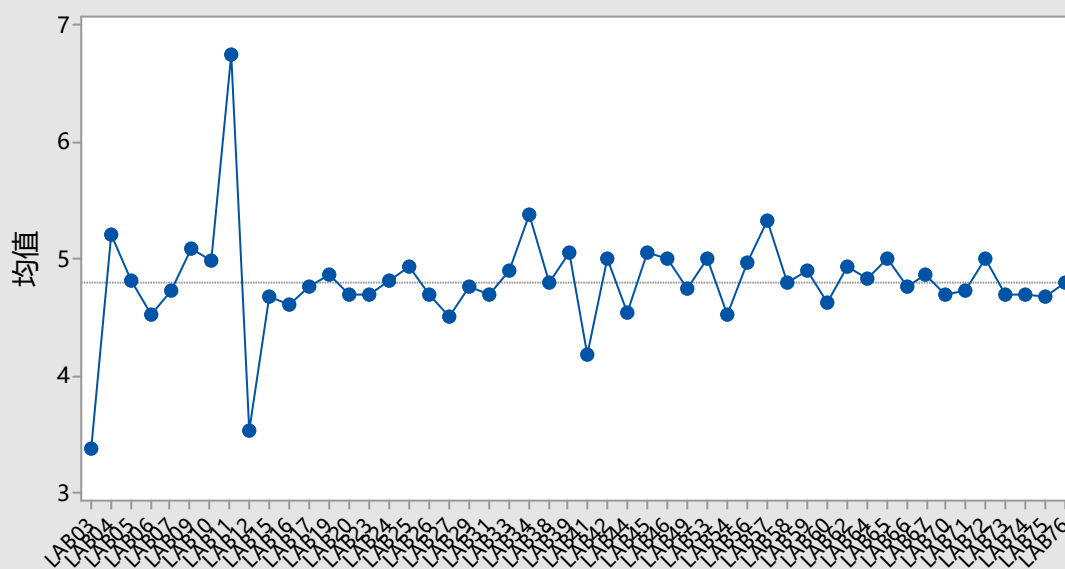
Au结果 的异常值图



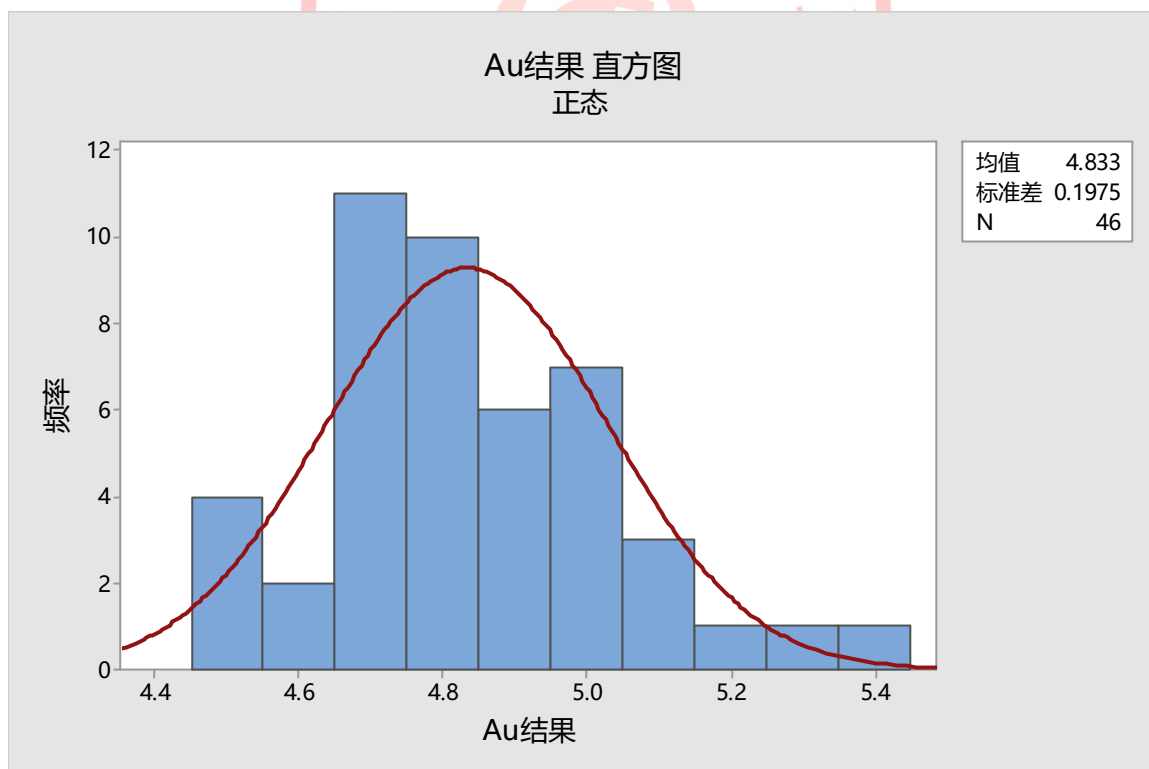
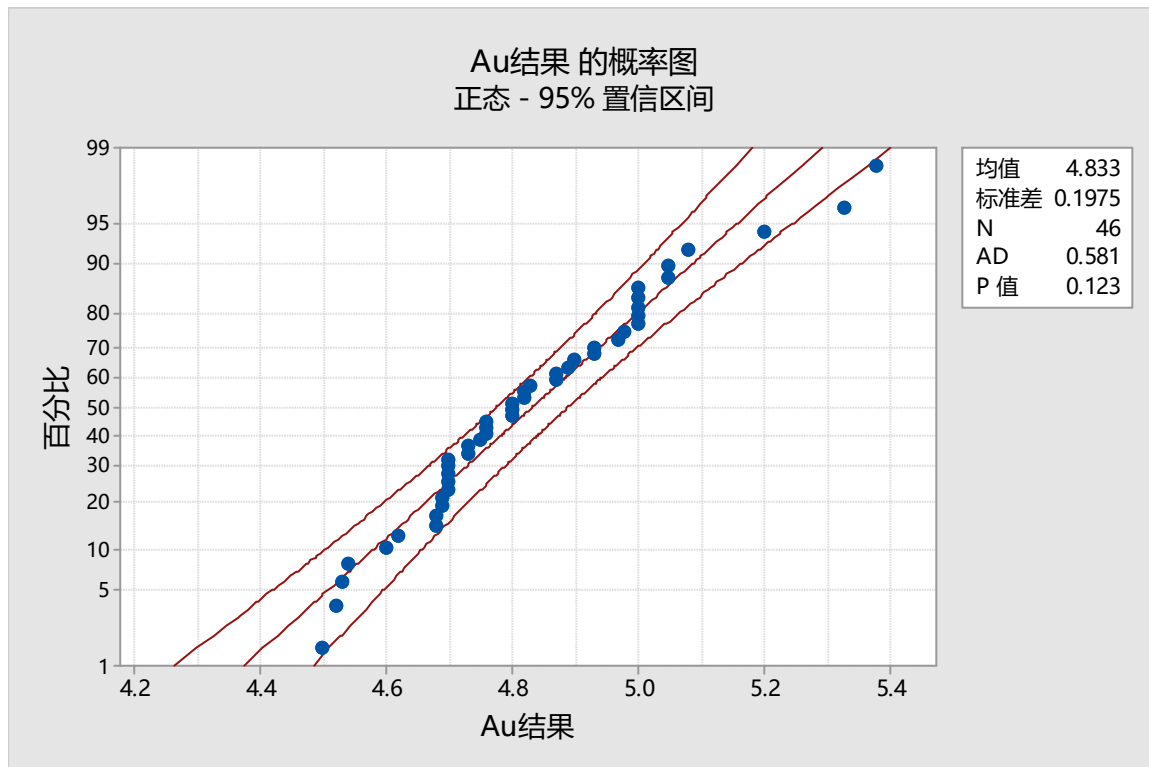
Grubbs 检验			
最小	最大	G	P
3.37	6.75	4.39	0.000

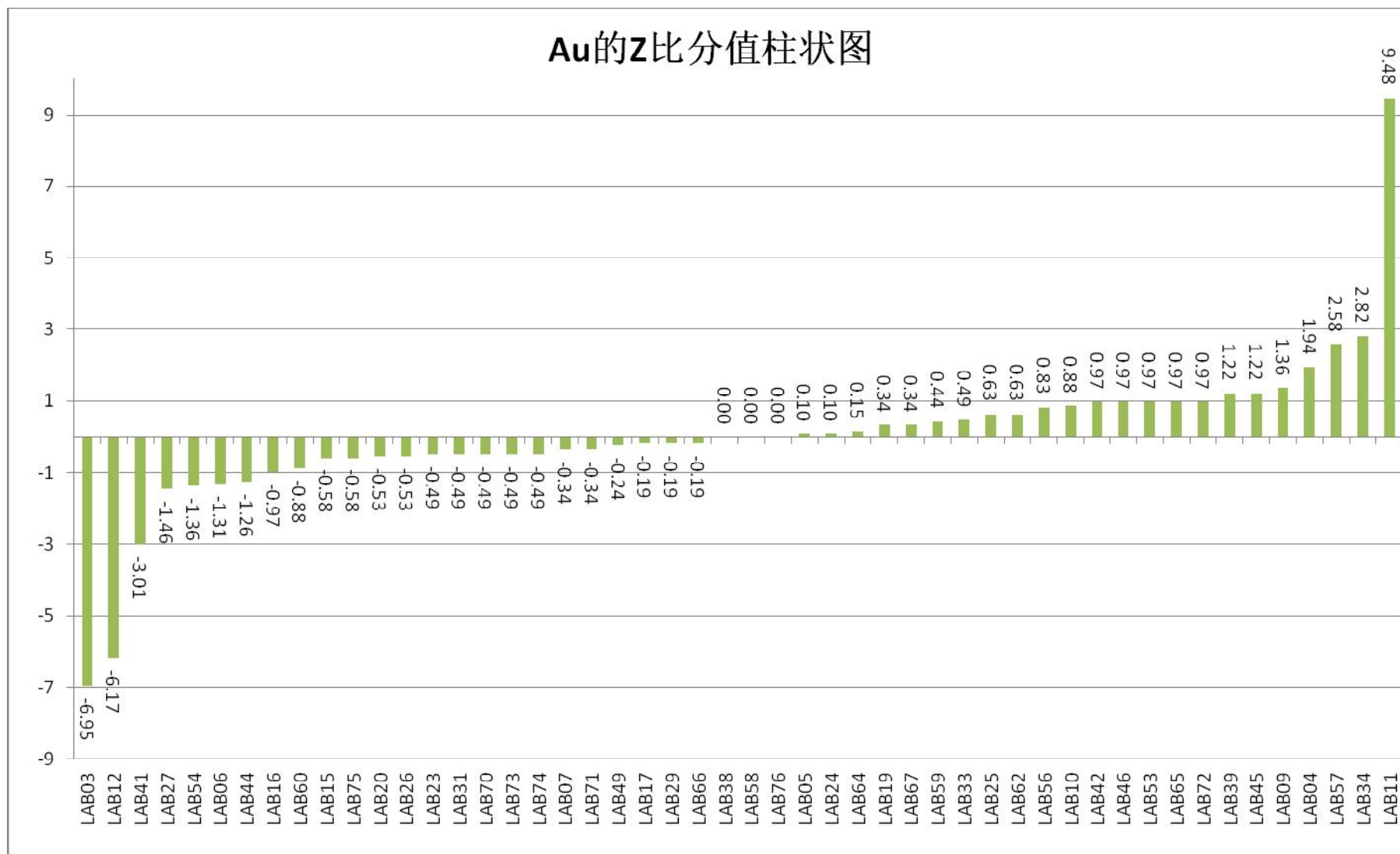
Au结果

Au结果 主效应图 数据均值



实验室编号







Au量分析参与实验室有50家， $|Z| \leq 2$ 的有44家， $2 < |Z| < 3$ 的有2家， $|Z| \geq 3$ 有4家。

44 家采用《GB/T 3884.2-2012 铜精矿化学分析方法 第 2 部分:金和银量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》分析，1 家采用《GB/T 3884.14-2012 铜精矿化学分析方法 第 14 部分:金和银量测定 火试金重量法和原子吸收光谱法》，1 家采用 YS/T 990.2-2014, 4 家采用企标分析，方法均为火试金法，方法无差异。

4 Ag 的数据分析

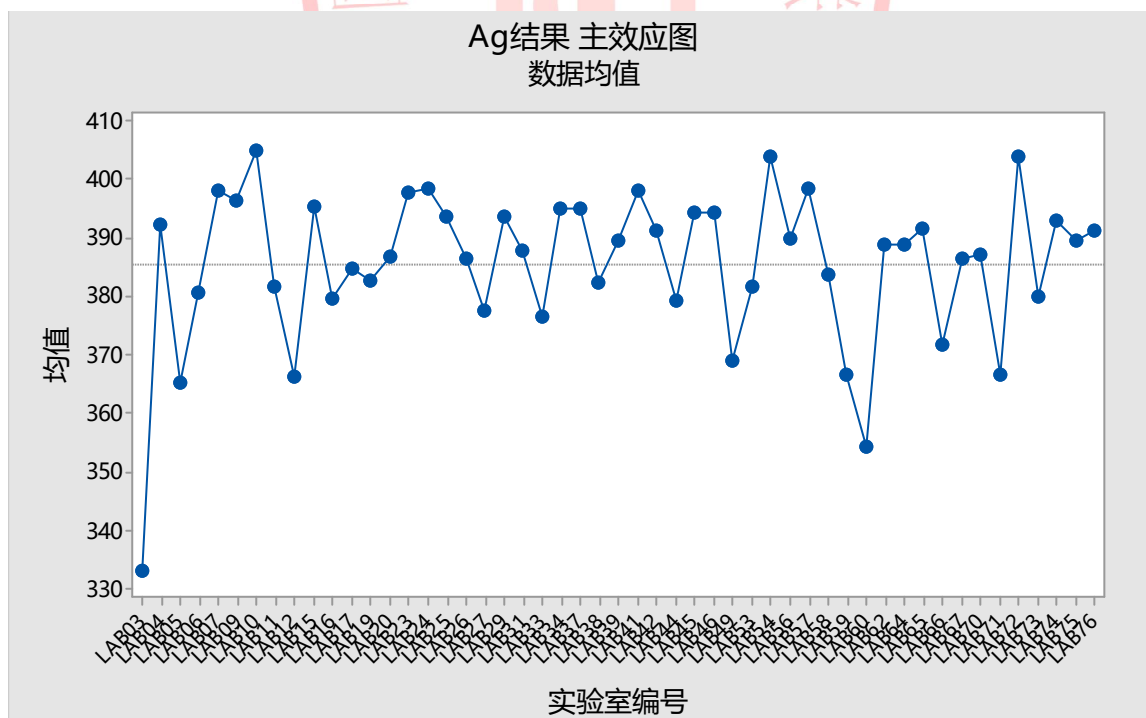
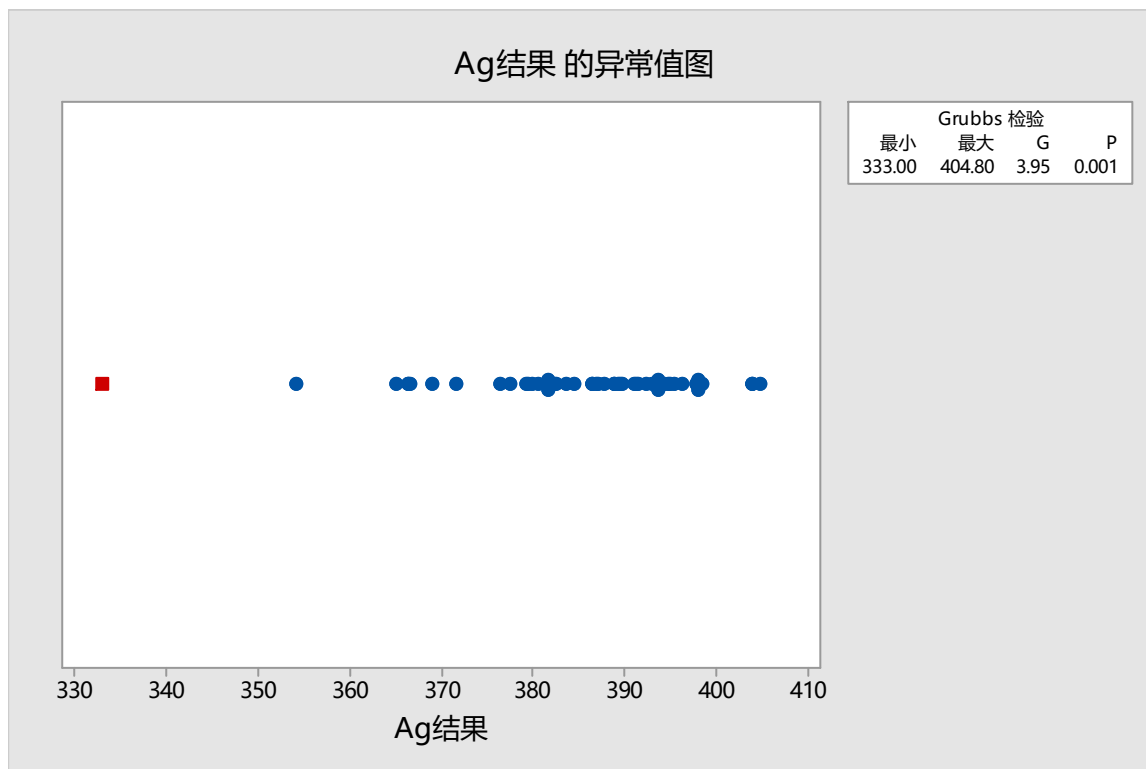
实验室编号	平均值, g/t	Z 值	与中位值的差, g/t
LAB03	333.0 §	-5.84	-56
LAB04	392.4	0.35	3.4
LAB05	365.1*	-2.49	-23.9
LAB06	380.5	-0.89	-8.5
LAB07	398.0	0.94	9
LAB09	396.3	0.76	7.3
LAB10	404.8	1.65	15.8
LAB11	381.5	-0.78	-7.5
LAB12	366.4*	-2.36	-22.6
LAB15	395.4	0.67	6.4
LAB16	379.5	-0.99	-9.5
LAB17	384.6	-0.46	-4.4
LAB19	382.5	-0.68	-6.5
LAB20	386.9	-0.22	-2.1
LAB23	397.8	0.92	8.8
LAB24	398.3	0.97	9.3
LAB25	393.8	0.50	4.8
LAB26	386.6	-0.25	-2.4
LAB27	377.5	-1.20	-11.5
LAB29	393.8	0.50	4.8
LAB31	387.8	-0.13	-1.2
LAB33	376.4	-1.31	-12.6
LAB34	395.0	0.63	6
LAB37	394.9	0.62	5.9
LAB38	382.4	-0.69	-6.6
LAB39	389.6	0.06	0.6
LAB41	398.0	0.94	9
LAB42	391.3	0.24	2.3

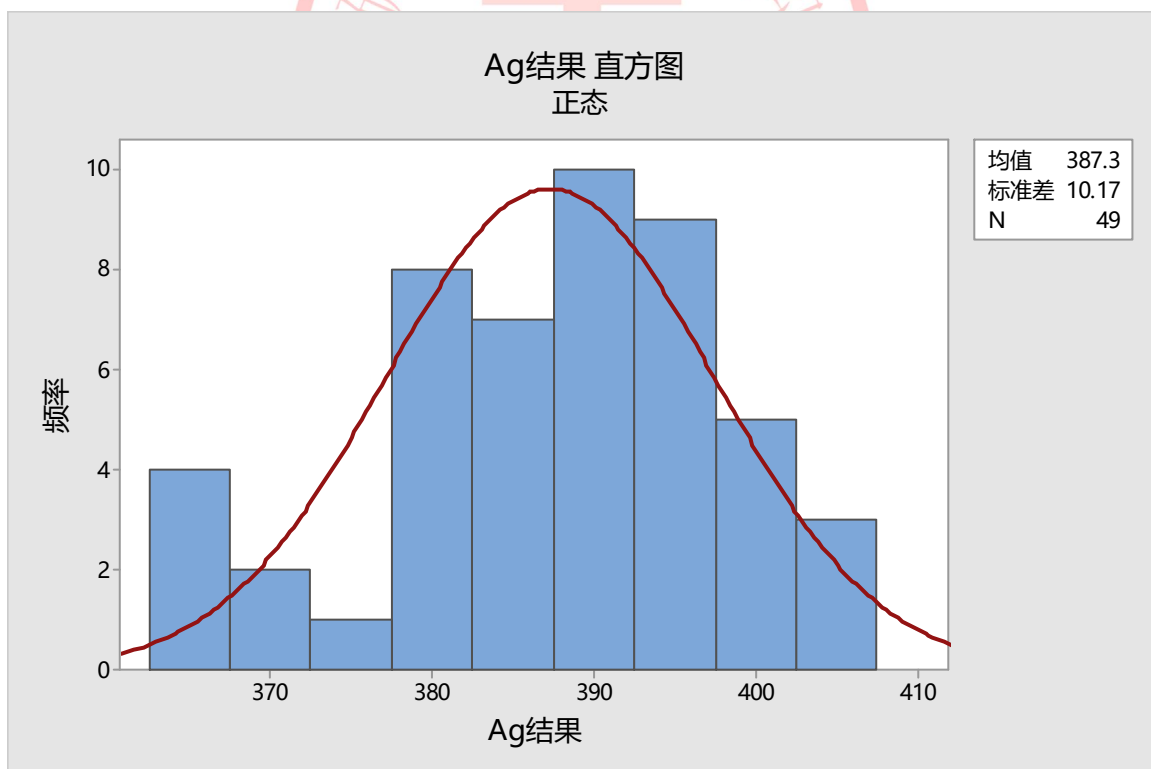
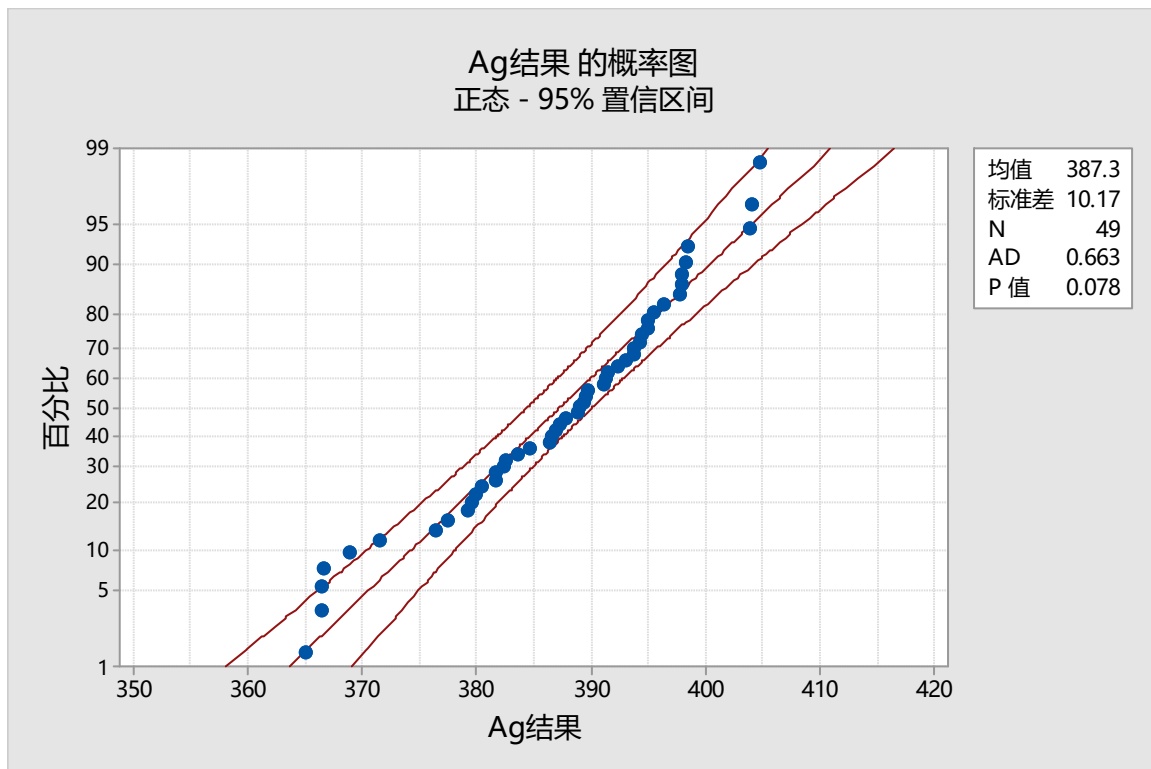


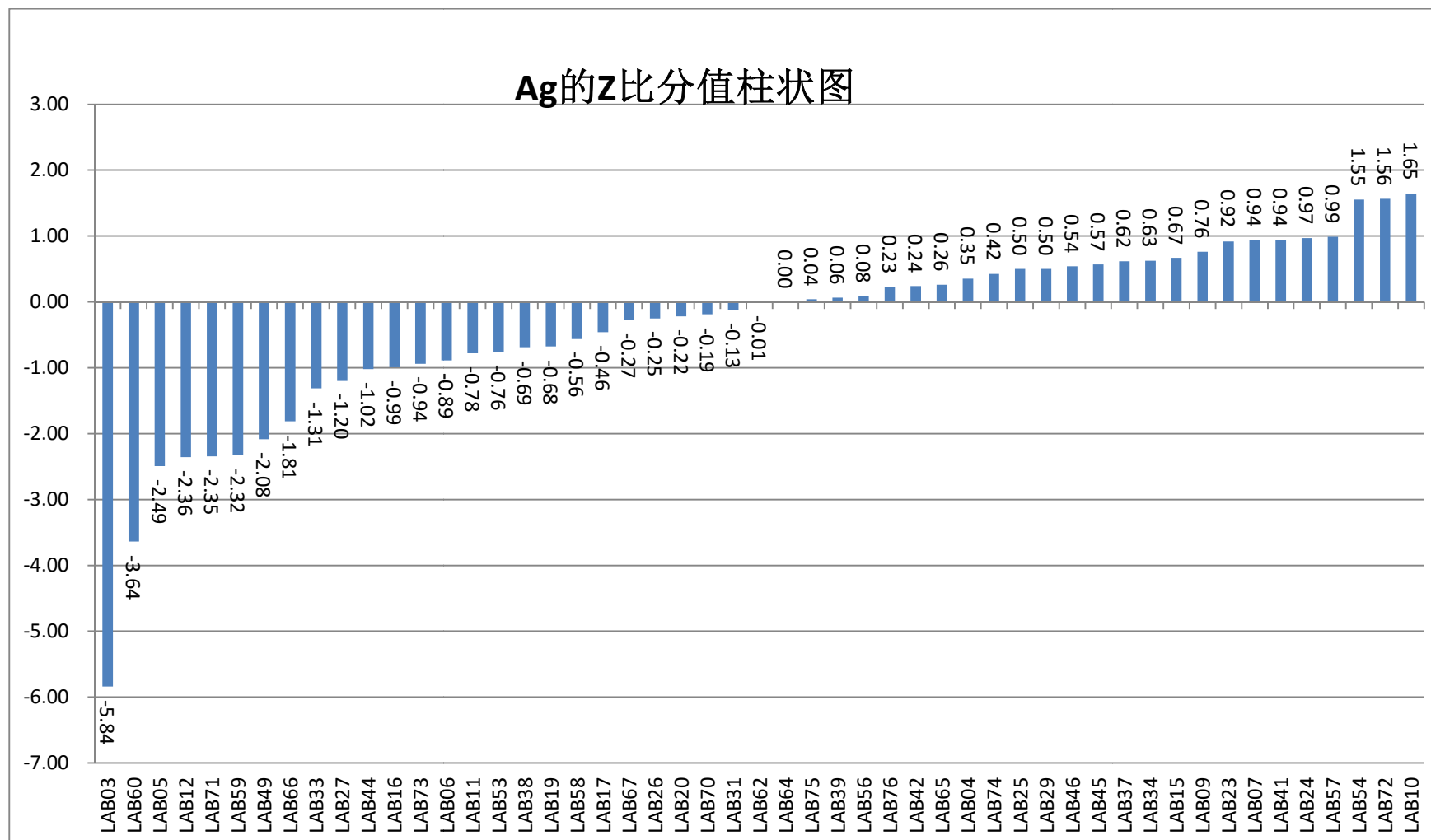
LAB44	379.2	-1.02	-9.8
LAB45	394.4	0.57	5.4
LAB46	394.2	0.54	5.2
LAB49	369.0*	-2.08	-20
LAB53	381.8	-0.76	-7.2
LAB54	403.9	1.55	14.9
LAB56	389.8	0.08	0.8
LAB57	398.5	0.99	9.5
LAB58	383.6	-0.56	-5.4
LAB59	366.7*	-2.32	-22.3
LAB60	354.1 §	-3.64	-34.9
LAB62	388.9	-0.01	-0.1
LAB64	389.0	0.00	0
LAB65	391.5	0.26	2.5
LAB66	371.6	-1.81	-17.4
LAB67	386.4	-0.27	-2.6
LAB70	387.2	-0.19	-1.8
LAB71	366.5*	-2.35	-22.5
LAB72	404.0	1.56	15
LAB73	380.0	-0.94	-9
LAB74	393.1	0.42	4.1
LAB75	389.4	0.04	0.4
LAB76	391.2	0.23	2.2
结果数	51		
总体平均值	385.6	未排除异常值，参考	
中位值	389.0		
标准化 IQR	9.59		
稳健 CV (%)	2.47		
最大 值	404.8		
最小值	333		
极差	71.8		

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 GB/T 3884.2-2012 方法 2 的规定计算 R 值，CAg=389.0g/t 时，R 值=34g/t，各实验室根据采用的方法判断是否超差偏离。









Ag 量分析参与实验室有 51 家， $|Z| \leq 2$ 的有 44 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 5 家， $|Z| \geq 3$ 有 2 家。

46 家采用《GB/T 3884.2-2012 铜精矿化学分析方法 第 2 部分:金和银量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》分析，2 家采用《GB/T 3884.14-2012 铜精矿化学分析方法 第 14 部分:金和银量测定 火试金重量法和原子吸收光谱法》，1 家采用 YS/T 990.2-2014, 1 家采用 GB/T7739.1-2007, 1 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）

序号	单位名称
1	Alfred H Knight International
2	巴彦淖尔飞尚铜业有限公司
3	巴彦淖尔市紫金矿冶检测技术有限公司
4	巴彦淖尔西部铜业有限公司
5	北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室
6	赤峰富邦铜业有限责任公司
7	赤峰云铜有色金属有限公司
8	大冶有色设计研究院有限公司
9	福建紫金矿冶测试技术有限公司
10	甘肃精普检测科技有限公司
11	广西河池市南方有色金属集团有限公司
12	贵研检测科技（云南）有限公司
13	国家金银及制品质量监督检验中心（长春）
14	河南金利金铅集团有限公司
15	河南豫光金铅股份有限公司检测中心
16	河南志成金铅股份有限公司
17	河南中原黄金冶炼厂有限责任公司
18	湖南金旺铋业股份有限公司产品质量检测中心
19	湖南有色金属研究院
20	江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂中心化验室
21	江西新金叶实业有限公司
22	金川集团股份有限公司检测中心
23	金贵银业股份有限公司
24	连云港出入境检验检疫局 化矿实验室
25	内蒙古乌拉特后旗紫金矿业有限公司
26	山东方泰循环金业股份有限公司
27	山东国大黄金股份有限公司
28	山东恒邦冶炼股份有限公司中心化验室
29	上海英斯贝克商品检验有限公司金属矿产实验室
30	韶关冶炼厂质控车间
31	天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心
32	通标标准技术服务（天津）有限公司
33	铜陵出入境检验检疫局铜原料及产品检测实验室
34	铜陵有色金冠铜业分公司
35	铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心
36	西北有色金属研究院材料分析中心
37	烟台国润铜业有限公司



38	阳谷祥光铜业有限公司分析测试中心
39	易门铜业有限公司
40	营口盛海化工有限公司
41	云南铜业股份有限公司检验分析中心
42	云南锡业集团（控股）有限责任公司检测中心
43	浙江富冶集团有限公司检测中心
44	中钢集团天津地质研究院有限公司
45	中国检验认证集团广西有限公司综合实验室
46	中国物流与采购联合会稀贵金属质量监督检验测试中心
47	中国冶金地质总局一局测试中心
48	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司
49	中矿（天津）岩矿检测有限公司
50	中条山集团山西有色金属检测有限公司
51	中冶葫芦岛有色金属集团有限公司检测中心
52	紫金铜业有限公司
53	国家重有色金属质量监督检验中心（北矿测试）





附录 B 北京矿冶研究总院测试研究所 2016 年铜精矿循环比对样品

均匀性检验报告

测试单位：北京矿冶研究总院测试研究所

测试日期：2016. 4. 2-2016. 4. 12

样品提供单位：山东恒邦

样品数量：20 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，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	24.36	24.30	24.33	0.0018	24.33	0
2	24.37	24.25	24.31	0.0072		0.0008
3	24.31	24.28	24.30	0.0004		0.00245
4	24.39	24.30	24.35	0.0040		0.00045
5	24.36	24.36	24.36	0.0000		0.0018
6	24.33	24.38	24.36	0.0013		0.00125
7	24.33	24.30	24.32	0.0004		0.00045
8	24.31	24.38	24.35	0.0025		0.00045
9	24.39	24.32	24.36	0.0025		0.00125
10	24.34	24.28	24.31	0.0018		0.0008
11	24.27	24.35	24.31	0.0032		0.0008
12	24.30	24.33	24.32	0.0004		0.00045
13	24.37	24.32	24.35	0.0013		0.00045
14	24.36	24.38	24.37	0.0002		0.0032
15	24.34	24.31	24.33	0.0005		5E-05



16	24.33	24.36	24.35	0.0005	0.00045
17	24.28	24.32	24.30	0.0008	0.0018
18	24.26	24.35	24.31	0.0040	0.00125
19	24.33	24.30	24.32	0.0004	0.00045
20	24.25	24.30	24.28	0.0013	0.00605

m=20 水平, 每个水平做 n=2 次, 共 40 个数据, N=40。

自由度 $f_1=m-1=19$, $f_2=N-m=40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 0.02465$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0013$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.0345$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.001725$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.754$$

2 Au 的测定

水平 j	Au 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{\bar{x}}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$
1	5.10	4.80	4.95	0.0450	4.79	0.0512
2	4.82	4.70	4.76	0.0072		0.0018
3	4.90	4.90	4.90	0.0000		0.0242
4	5.00	4.86	4.93	0.0098		0.0392
5	4.86	4.60	4.73	0.0338		0.0072
6	4.65	4.75	4.70	0.0050		0.0162
7	4.65	4.65	4.65	0.0000		0.0392
8	4.65	4.85	4.75	0.0200		0.0032
9	4.85	4.55	4.70	0.0450		0.0162



10	5.15	4.65	4.90	0.1250	0.0242
11	5.35	4.95	5.15	0.0800	0.2592
12	4.35	4.65	4.50	0.0450	0.1682
13	4.65	4.55	4.60	0.0050	0.0722
14	5.15	4.55	4.85	0.1800	0.0072
15	4.55	4.45	4.50	0.0050	0.1682
16	4.95	5.15	5.05	0.0200	0.1352
17	4.65	4.55	4.60	0.0050	0.0722
18	4.75	4.85	4.80	0.0050	0.0002
19	4.85	4.75	4.80	0.0050	0.0002
20	4.65	5.15	4.90	0.1250	0.0242

计算样品间平方和 $SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 1.1296$

均方 $MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0595$

样品内平方和 $SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.7658$

均方 $MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0403$

统计量: $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.47$

3 Ag 的测定:

水平 j	Ag 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{\bar{x}}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$
1	396.7	391.8	394.3	12.00	391.9	11.045
2	398.6	390.2	394.4	35.28		12.5
3	401.6	390.7	396.2	59.41		36.125
4	395.1	393.8	394.5	0.85		13.005
5	395.0	391.5	393.3	6.13		3.645



6	391.3	392.5	391.9	0.72		0
7	396.0	399.0	397.5	4.50		62.72
8	393.4	395.0	394.2	1.28		10.58
9	390.8	394.7	392.8	7.60		1.445
10	392.4	392.5	392.5	0.01		0.605
11	388.3	394.1	391.2	16.82		0.98
12	385.6	393.9	389.8	34.44		9.245
13	381.8	394.0	387.9	74.42		32
14	392.0	397.6	394.8	15.68		16.82
15	378.1	391.8	385.0	93.84		96.605
16	392.5	394.6	393.6	2.21		5.445
17	385.3	396.8	391.1	66.13		1.445
18	386.4	391.5	389.0	13.01		17.405
19	387.7	384.3	386.0	5.78		69.62
20	387.9	389.2	388.6	0.85		22.445

计算样品间平方和 $SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 423.68$

均方 $MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 22.30$

样品内平方和 $SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 450.94$

均方 $MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 22.547$

统计量: $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.99$

4 结论

临界值 $F_{0.05}(19, 20) = 2.12$, 本实验铜、金、银的 F 均小于 $F_{0.05}(19, 20)$, 所以整批样品铜、金、银的检测结果不存在显著性差异, 样品是均匀的。

附录 C 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

$$\text{计算 } \delta = 1.5 s^*$$

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 D 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

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		铜精混合矿		粗铜		锌精矿		铅精矿	
Cu	20-30%	Cu	20-30%	Cu	98-99.7%	Zn	45-50%	Pb	55-65%
Au	3-7g/t	Au	4-8g/t	Au	3-7g/t	Cd	0.1-0.2%	Au	3-7g/t
Ag	300-500g/t	Ag	100-300g/t	Ag	500-1500g/t	Ag	100-300g/t	Ag	600-1200g/t

所有样品均为铝膜真空包装，贴有有联盟样品唯一标识。实验室在收到样品后，首先对样品是否完整确认，同时将确认信息如实填写在样品接收状态确认表中，随报告一起寄回联盟秘书处。

2. 检测

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

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，同时计算平均结果。有效数字规定报出：xx.xx%，x.xx%，0.xxx%，0.0xxx%。

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，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。

实验室结果反馈途径：电子版报告最迟在 2016 年 7 月 10 日之前报结果报告表寄给联盟秘书处，同时发送电子版至 bkceshi@bgrimm.com，报告日期以寄出为准，无故未按期提交结果的实验室，其结果将不列入统计。

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 A702 室，邮编 102628

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

网址：<http://www.analysis-bgrimm.com>

北京矿冶研究总院测试研究所
2016-05-30