

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

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	5
1 原始数据	5
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 2016 粗铜循环比对样品均匀性检验报告	29
附录 C 统计分析有关统计量的意义及其计算方法	32



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项进行分析论证：
Z 值（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 值柱状图等。

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山东祥光集团分析测试中心提供的粗铜，经取样、破碎，混合，过筛分级后，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	
LAB01	99.40	99.29					99.34
LAB03	99.34	99.54	99.55				99.48



LAB04	99.32	99.22	99.25	99.27	99.36		99.28
LAB05	99.39	99.38					99.38
LAB09	99.39	99.43	99.45	99.46			99.43
LAB11	99.15	99.16	99.12	99.10	99.14	99.11	99.13
LAB12	99.16	99.59	99.14	99.30			99.30
LAB13	99.14	99.12	99.11	98.96	98.98		99.06
LAB15	99.32	99.37	99.36				99.35
LAB16	99.32	99.31	99.30				99.31
LAB17	99.26	99.35	99.33				99.31
LAB18	99.29	99.20	99.27	99.23	99.34	99.25	99.26
LAB19	99.45	99.46	99.35				99.42
LAB20	99.27	99.23	99.37	99.31	99.34	99.25	99.30
LAB22	99.37	99.40	99.41	99.43	99.39		99.40
LAB23	99.45	99.41					99.43
LAB24	99.42	99.38					99.40
LAB25	99.45	99.30	99.20				99.32
LAB26	99.47	99.49					99.48
LAB27	99.20	99.24	99.18				99.21
LAB28	99.69	99.68	99.68				99.68
LAB29	99.29	99.29	99.33	99.29	99.22	99.29	99.29
LAB31	99.37	99.39					99.38
LAB33	99.47	99.27	99.37				99.37
LAB34	99.11	99.11	99.22	99.22			99.17
LAB35	99.35	99.36	99.37	99.38	99.36	99.38	99.37
LAB38	99.55	99.54	99.53	99.56	99.48	99.54	99.53
LAB39	99.47	99.42					99.44
LAB40	99.00	99.10	99.01	99.11			99.06
LAB41	99.60	99.60	99.39	99.60			99.55
LAB42	99.45	99.42	99.45				99.44
LAB44	99.04	99.11	99.25	99.22			99.16
LAB45	99.13	99.05	98.95				99.04
LAB48	99.36	99.34					99.35
LAB49	99.10	99.04	98.95				99.03
LAB51	99.48	99.65					99.56
LAB52	99.30	99.34	99.38	99.35	99.32		99.34
LAB53	99.29	99.29					99.29
LAB57	99.30	99.34	99.25				99.30
LAB58	99.42	99.38	99.44	99.42			99.42
LAB59	99.35	99.33	99.34				99.34
LAB60	99.53	99.57	99.56	99.59	99.57	99.59	99.57



LAB62	99.33	99.39	99.30	99.42			99.36
LAB64	99.41	99.45	99.40	99.38			99.41
LAB67	99.51	99.59					99.55
LAB70	98.98	98.99	99.09				99.02
LAB71	99.43	99.36					99.40
LAB73	99.38	99.38					99.38
LAB74	99.19	99.15	99.28	99.32			99.24
LAB75	99.26	99.15					99.20
LAB76	99.40	99.46	99.48	99.43			99.44

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	
LAB01	5.19	5.19	5.24	5.20			5.20
LAB03	3.96	3.72	3.71				3.80
LAB04	5.02	5.21	5.21	5.01			5.11
LAB05	6.05	6.10	6.00				6.05
LAB09	5.16	5.06	5.09	4.98			5.07
LAB11	5.20	5.30	5.36	5.32	5.36	5.24	5.30
LAB12	4.64	4.32	4.74				4.57
LAB13	3.60	4.11					3.86
LAB15	5.09	5.22	5.00				5.10
LAB16	5.20	5.20	5.40				5.27
LAB17	5.50	5.40	5.40				5.43
LAB18	5.07	4.97	4.95	5.05	5.05	5.07	5.03
LAB19	5.40	5.60	5.60				5.53
LAB20	5.40	5.26	4.89	5.07	4.49	4.80	4.98
LAB22	5.20	5.20	5.29	5.20	5.30		5.24
LAB23	5.19	5.12	5.12				5.14
LAB24	5.76	5.48	5.28				5.51
LAB25	4.90	4.80	4.90				4.87
LAB26	5.40	5.75	5.37	5.50			5.50
LAB27	5.05	5.20	5.20				5.15
LAB28	4.25	4.48	4.37				4.37
LAB31	5.40	5.40					5.40
LAB33	5.33	5.34					5.34
LAB34	4.82	4.85	4.52	4.58			4.69
LAB35	5.20	5.15	5.15	5.10			5.15
LAB38	5.05	4.85	5.05	5.05	4.85	5.05	4.98
LAB39	5.40	5.30					5.35



LAB40	4.90	4.80	4.80	5.10	5.30		4.98
LAB41	4.34	4.48					4.41
LAB42	5.40	5.35	5.37				5.37
LAB44	4.71	4.79					4.75
LAB45	5.60	5.80	5.50				5.63
LAB48	5.20	5.10					5.15
LAB49	3.79	3.78	3.78				3.78
LAB51	4.72	4.82					4.77
LAB52	5.56	5.74	5.58	5.62	5.54		5.61
LAB53	5.00	5.00	5.00	5.20			5.05
LAB57	5.40	5.20	5.60				5.40
LAB58	5.60	5.20	5.19				5.33
LAB59	5.10	5.30					5.20
LAB60	5.20	5.20	5.56	5.56			5.39
LAB62	5.20	5.22	5.27	5.29	5.29	5.31	5.26
LAB64	5.36	5.29	5.38	5.29			5.33
LAB67	5.25	5.15					5.20
LAB70	5.13	5.23	4.93				5.10
LAB71	5.10	5.40					5.25
LAB73	5.20	5.20					5.20
LAB74	5.25	5.04	5.39	5.59			5.32
LAB75	4.90	5.02					4.96
LAB76	5.20	5.00	4.80	5.00	5.20		5.04

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	
LAB01	1082.4	1078.3	1084.4	1076.2			1080.3
LAB03	957.9	975.3	949.8				961.0
LAB04	1094.8	1095.4	1081.4	1089.8			1090.4
LAB05	1084.2	1076.2	1084.8				1081.7
LAB09	1065.0	1042.0	1038.0	1034.0			1045.0
LAB11	1068.0	1068.0	1088.3	1064.8	1075.4	1067.9	1072.0
LAB12	1025.9	1033.8	1034.8	1025.1	1048.4	1023.2	1031.9
LAB13	1060.0	1080.0					1070.0
LAB15	1083.1	1089.1	1087.2				1086.5
LAB16	1090.5	1078.2	1086.2				1085.0
LAB17	1068.4	1084.1	1080.3				1077.6



LAB18	1081.5	1092.0	1086.2	1077.5	1083.3	1092.2	1085.5
LAB19	1075.6	1068.6	1081.1				1075.1
LAB20	1089.2	1097.5	1097.0	1088.6	1139.6	1088.0	1100.0
LAB22	1086.6	1084.8	1092.1	1090.2	1093.9		1089.5
LAB23	1074.3	1068.4	1071.1				1071.3
LAB24	1096.4	1100.1	1096.3				1097.6
LAB25	1063.6	1062.8	1064.7				1063.7
LAB26	1055.2	1057.6	1040.2				1051.0
LAB27	1120.5	1126.4					1123.4
LAB28	1056.2	1063.4	1033.6				1051.1
LAB31	1078.4	1086.8					1082.6
LAB33	1084.4	1070.1					1077.3
LAB34	1111.7	1086.4	1111.7	1143.8			1113.4
LAB35	1086.0	1092.9	1100.1	1098.2			1094.3
LAB38	1062.0	1058.0	1053.0	1093.0	1077.0	1079.0	1070.3
LAB39	1098.3	1092.6					1095.4
LAB40	1069.6	1093.6	1123.5				1095.6
LAB41	1158.7	1180.2					1169.4
LAB42	1034.6	1027.0	1030.3				1030.6
LAB44	1069.9	1088.9					1079.4
LAB45	1066.0	1065.0					1065.5
LAB48	1079.0	1079.0					1079.0
LAB49	1087.4	1079.6	1090.8	1101.4			1089.8
LAB51	1107.0	1105.0	1046.5	1034.3			1073.2
LAB52	1060.1	1072.2	1069.2	1070.9	1083.6		1071.2
LAB53	1086.0	1096.0					1091.0
LAB57	1086.0	1088.8	1089.9				1088.2
LAB58	1092.5	1078.9	1082.6				1084.7
LAB59	1048.5	1050.5					1049.5
LAB60	1156.8	1141.5	1156.9	1174.6			1157.4
LAB62	1078.3	1084.8	1088.3	1088.6			1085.0
LAB64	1093.6	1090.7	1089.7	1080.2			1088.6
LAB67	1088.4	1083.6					1086.0
LAB70	1070.4	1074.9	1084.5				1076.6
LAB71	1070.2	1085.2					1077.7
LAB73	1090.0	1091.0					1091.0
LAB74	1118.6	1108.3	1074.8	1077.7			1094.8
LAB75	1084.3	1081.2					1082.8
LAB76	1089.0	1093.0	1096.0	1095.0			1093.0



2 Cu 的数据分析

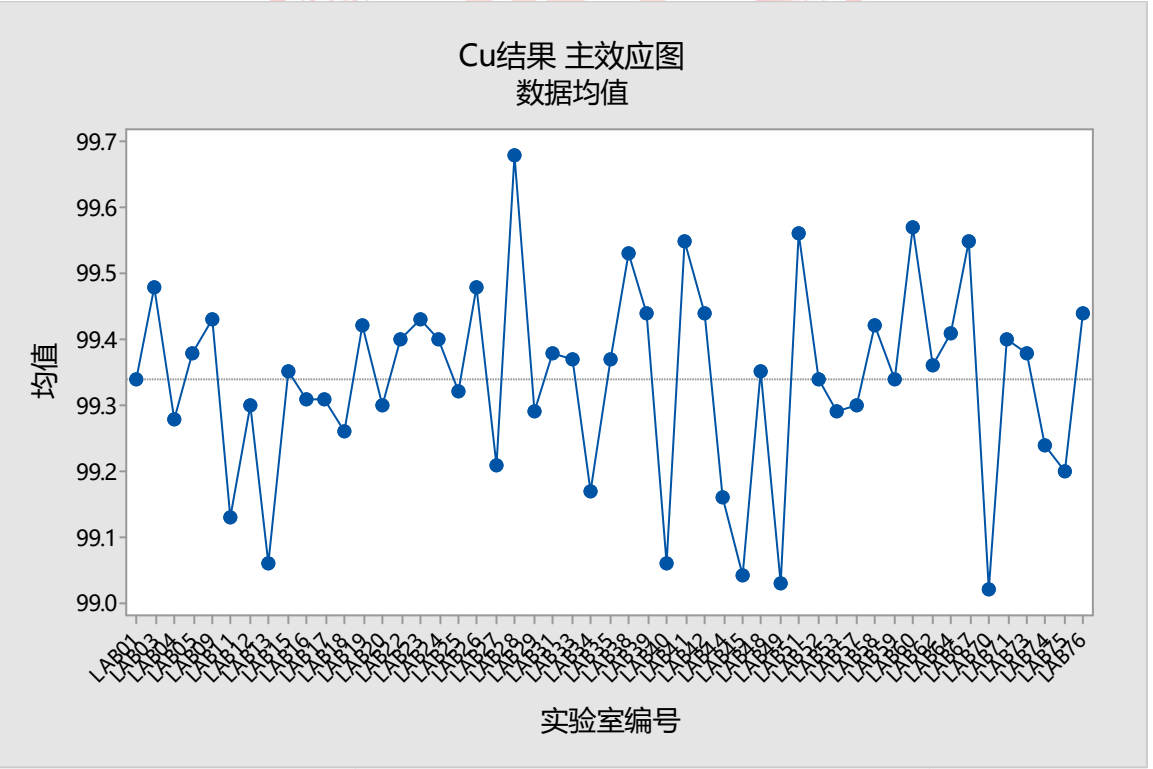
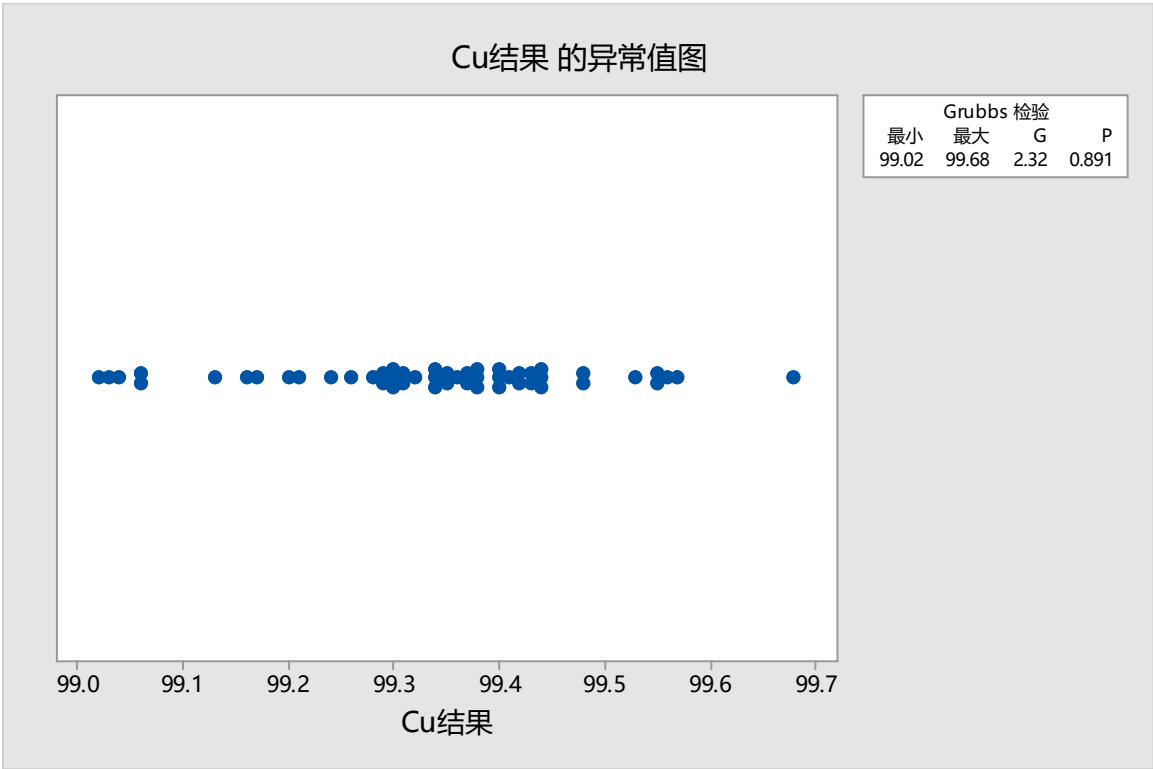
实验室编号	平均值, %	Z 值	与中位值的差, %
LAB01	99.34	-0.31	-0.03
LAB03	99.48	1.14	0.11
LAB04	99.28	-0.93	-0.09
LAB05	99.38	0.10	0.01
LAB09	99.43	0.62	0.06
LAB11	99.13*	-2.49	-0.24
LAB12	99.30	-0.73	-0.07
LAB13	99.06 §	-3.22	-0.31
LAB15	99.35	-0.21	-0.02
LAB16	99.31	-0.62	-0.06
LAB17	99.31	-0.62	-0.06
LAB18	99.26	-1.14	-0.11
LAB19	99.42	0.52	0.05
LAB20	99.30	-0.73	-0.07
LAB22	99.40	0.31	0.03
LAB23	99.43	0.62	0.06
LAB24	99.40	0.31	0.03
LAB25	99.32	-0.52	-0.05
LAB26	99.48	1.14	0.11
LAB27	99.21	-1.66	-0.16
LAB28	99.68 §	3.22	0.31
LAB29	99.29	-0.83	-0.08
LAB31	99.38	0.10	0.01
LAB33	99.37	0.00	0
LAB34	99.17*	-2.08	-0.2
LAB35	99.37	0.00	0
LAB38	99.53	1.66	0.16
LAB39	99.44	0.73	0.07
LAB40	99.06 §	-3.22	-0.31
LAB41	99.55	1.87	0.18
LAB42	99.44	0.73	0.07
LAB44	99.16*	-2.18	-0.21
LAB45	99.04 §	-3.42	-0.33
LAB48	99.35	-0.21	-0.02
LAB49	99.03 §	-3.53	-0.34
LAB51	99.56	1.97	0.19

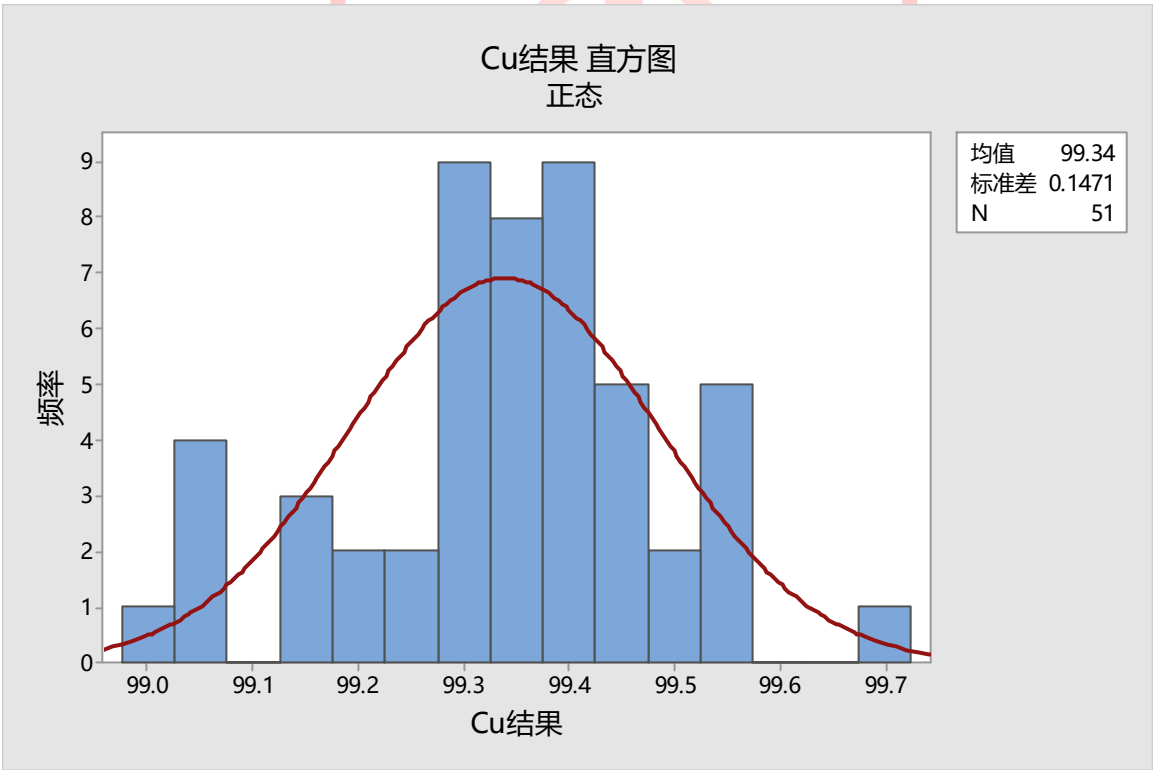
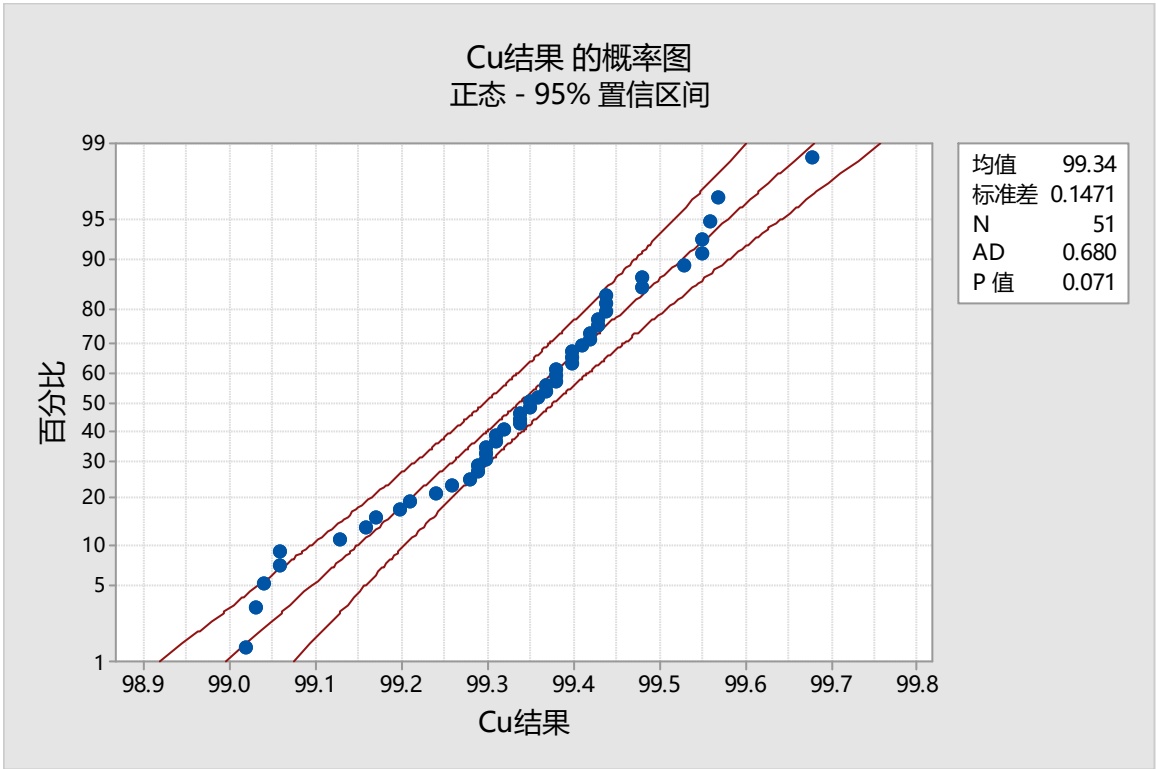


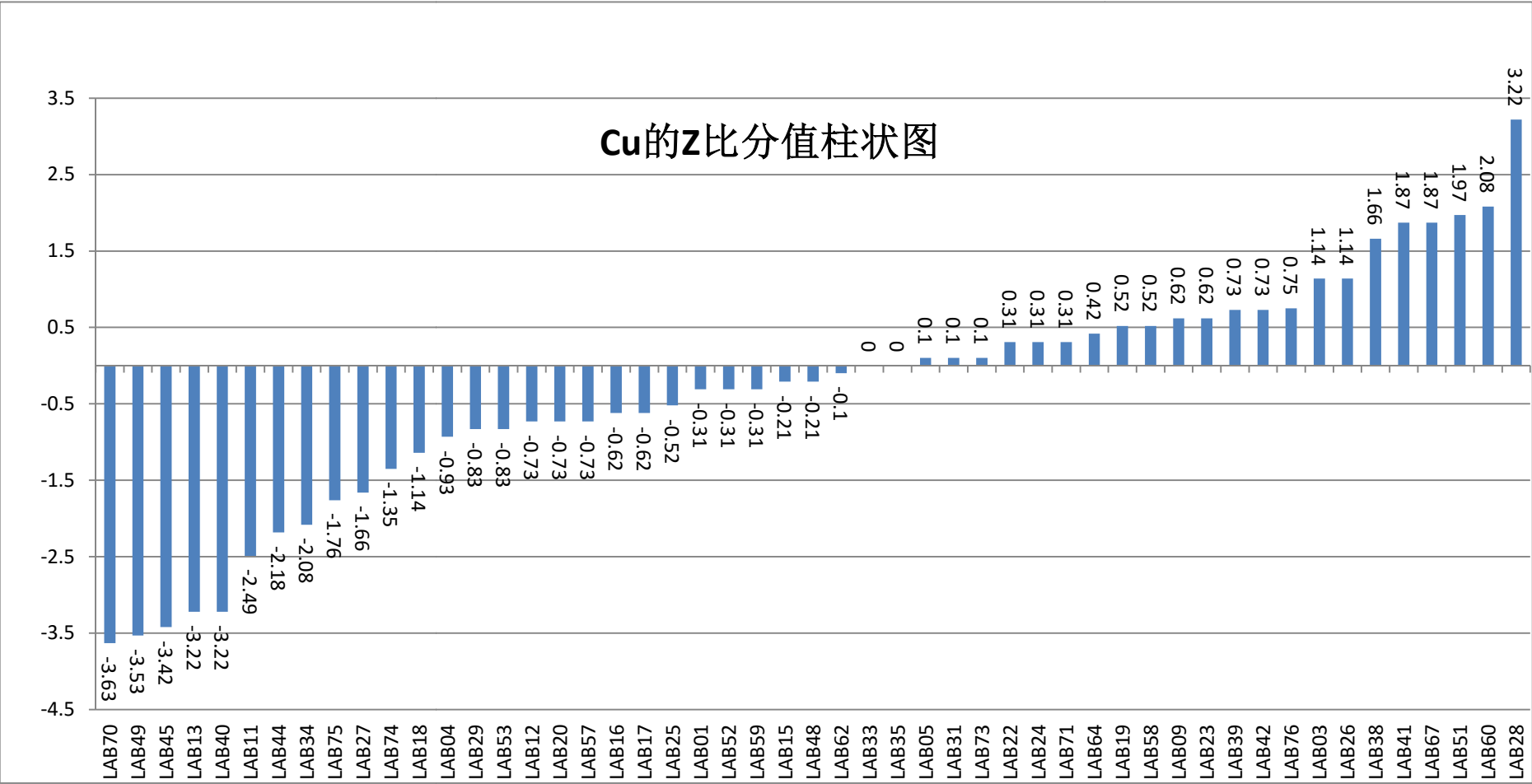
LAB52	99.34	-0.31	-0.03
LAB53	99.29	-0.83	-0.08
LAB57	99.30	-0.73	-0.07
LAB58	99.42	0.52	0.05
LAB59	99.34	-0.31	-0.03
LAB60	99.57*	2.08	0.2
LAB62	99.36	-0.10	-0.01
LAB64	99.41	0.42	0.04
LAB67	99.55	1.87	0.18
LAB70	99.02 §	-3.63	-0.35
LAB71	99.40	0.31	0.03
LAB73	99.38	0.10	0.01
LAB74	99.24	-1.35	-0.13
LAB75	99.20	-1.76	-0.17
LAB76	99.44	0.75	0.07
实验室数	51		
总体平均值	99.34	离群值未排除，参考	
中位值	99.37		
标准化 IQR	0.096		
稳健 CV (%)	0.097		
最大 值	99.68		
最小值	99.02		
极差	0.66		

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/T521.1-2009 中的规定计算再现性限 R，实验室中位值为 99.37 时方法规定的 R 值为 0.15%，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 51 家， $|Z| < 2$ 的有 41 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 4 家， $|Z| \geq 3$ 有 6 家。

46 家采用 YS/T 521.1-2009 《粗铜化学分析方法 第 1 部分：铜量的测定 碘量法分析》，2 家采用企标，1 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》，1 家采用 YS/T 70-1993 粗铜中规定的方法，1 家采用《YS/T 910-2013 黄铜中铜量的测定 碘量法》，大部分为碘量法，1 家实验室采用重量法，采用滴定方法的无差异。

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
LAB01	5.20	0.00	0
LAB03	3.80 §	-6.40	-1.4
LAB04	5.11	-0.41	-0.09
LAB05	6.05 §	3.89	0.85
LAB09	5.07	-0.58	-0.13
LAB11	5.30	0.46	0.1
LAB12	4.57*	-2.88	-0.63
LAB13	3.86 §	-6.13	-1.34
LAB15	5.10	-0.46	-0.1
LAB16	5.27	0.32	0.07
LAB17	5.43	1.05	0.23
LAB18	5.03	-0.78	-0.17
LAB19	5.53	1.51	0.33
LAB20	4.98	-0.99	-0.22
LAB22	5.24	0.18	0.04
LAB23	5.14	-0.27	-0.06
LAB24	5.51	1.42	0.31
LAB25	4.87	-1.51	-0.33
LAB26	5.50	1.37	0.3



LAB27	5.15	-0.23	-0.05
LAB28	4.37 §	-3.80	-0.83
LAB31	5.40	0.91	0.2
LAB33	5.34	0.64	0.14
LAB34	4.69*	-2.33	-0.51
LAB35	5.15	-0.23	-0.05
LAB38	4.98	-1.01	-0.22
LAB39	5.35	0.69	0.15
LAB40	4.98	-1.01	-0.22
LAB41	4.41 §	-3.61	-0.79
LAB42	5.37	0.78	0.17
LAB44	4.75*	-2.06	-0.45
LAB45	5.63	1.97	0.43
LAB48	5.15	-0.23	-0.05
LAB49	3.78 §	-6.49	-1.42
LAB51	4.77	-1.97	-0.43
LAB52	5.61	1.87	0.41
LAB53	5.05	-0.69	-0.15
LAB57	5.40	0.91	0.2
LAB58	5.33	0.59	0.13
LAB59	5.20	0.00	0
LAB60	5.39	0.87	0.19
LAB62	5.26	0.27	0.06
LAB64	5.33	0.59	0.13
LAB67	5.20	0.00	0
LAB70	5.10	-0.46	-0.1
LAB71	5.25	0.23	0.05
LAB73	5.20	0.00	0
LAB74	5.32	0.55	0.12
LAB75	4.96	-1.10	-0.24
LAB76	5.04	-0.73	-0.16
实验室数	50		
总体平均值	5.09	离群值未排除，参考	
中位值	5.20		
标准化 IQR	0.22		
稳健 CV (%)	4.20		
最大 值	6.05		
最小值	3.78		
极差	2.27		

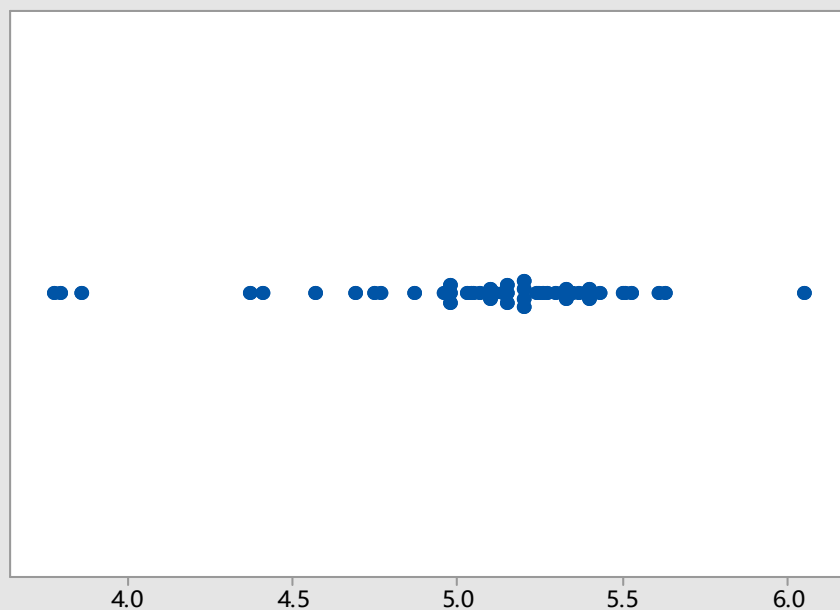
注：加 § 号的数值为离群值，即 $|z| \geq 3$ ；加*号的数值为可



疑值，即 $2 < |z| < 3$ 。

根据 YS/T521.2-2009 中的规定计算再现性限 R，实验室中位值为 5.20g/t 时方法规定的 R 值为 0.85g/t，各实验室可以根据这个值判定自己实验室是否超差。

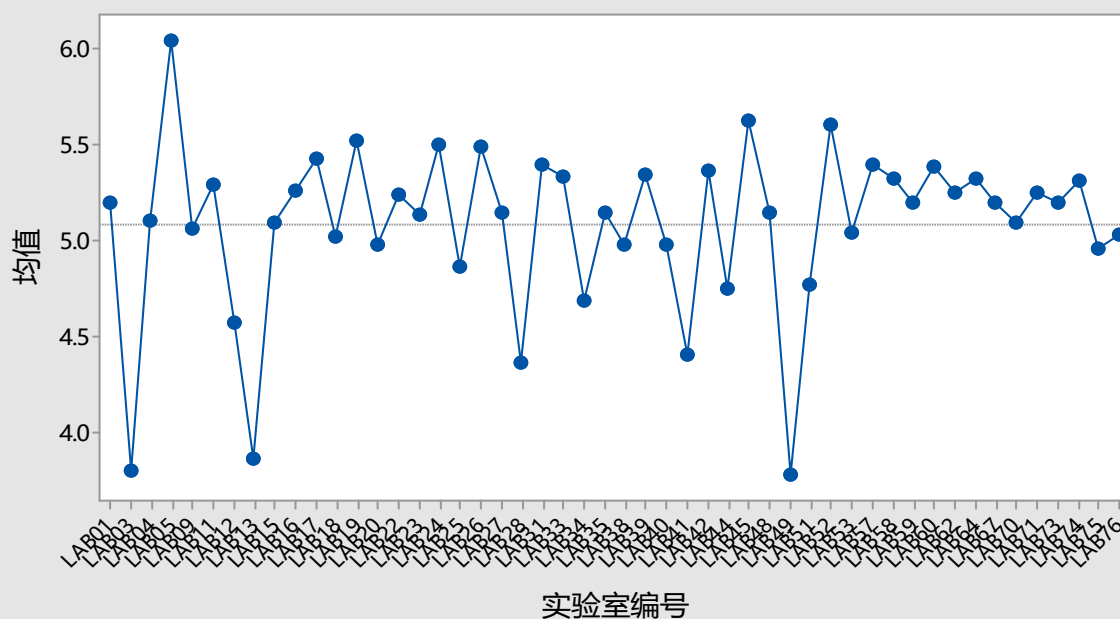
Au结果 的异常值图

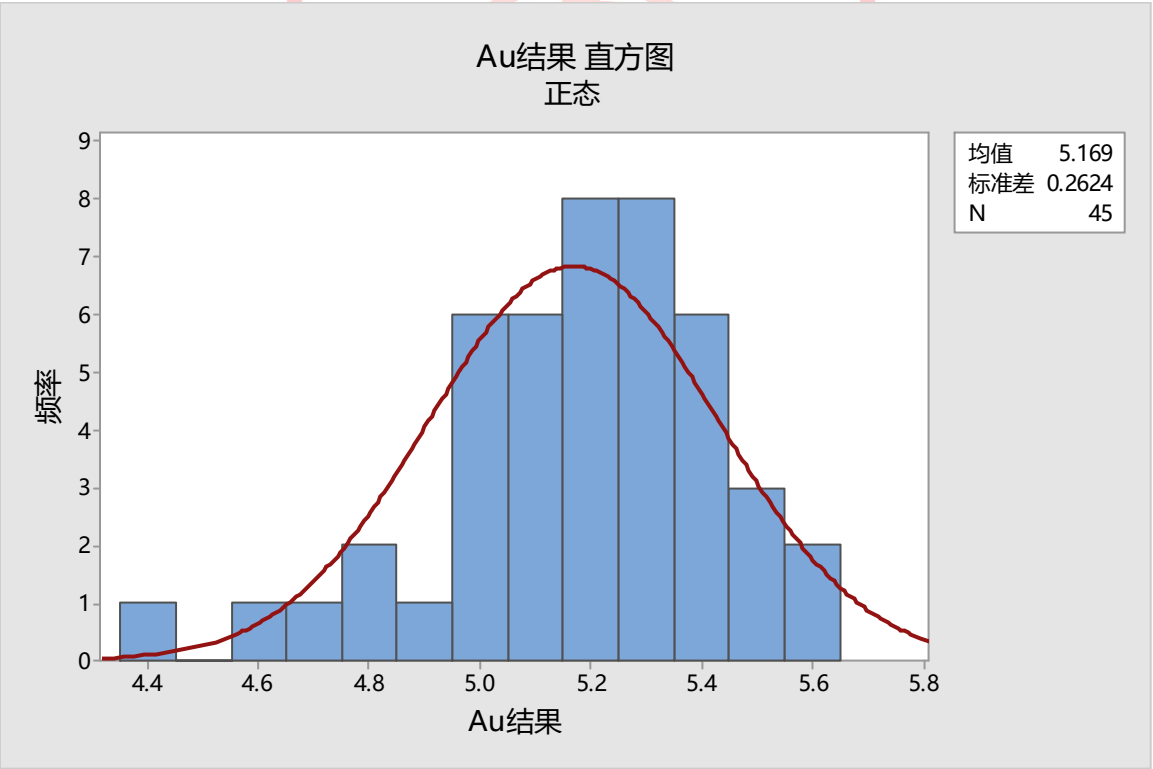
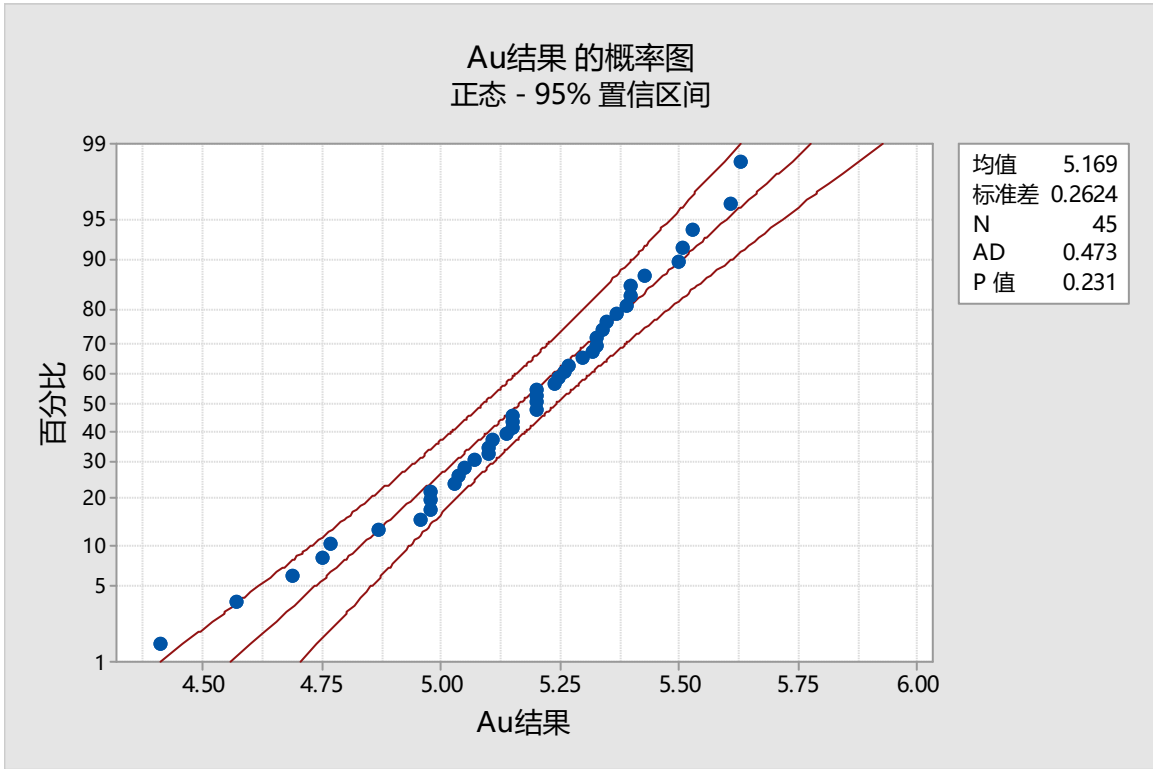


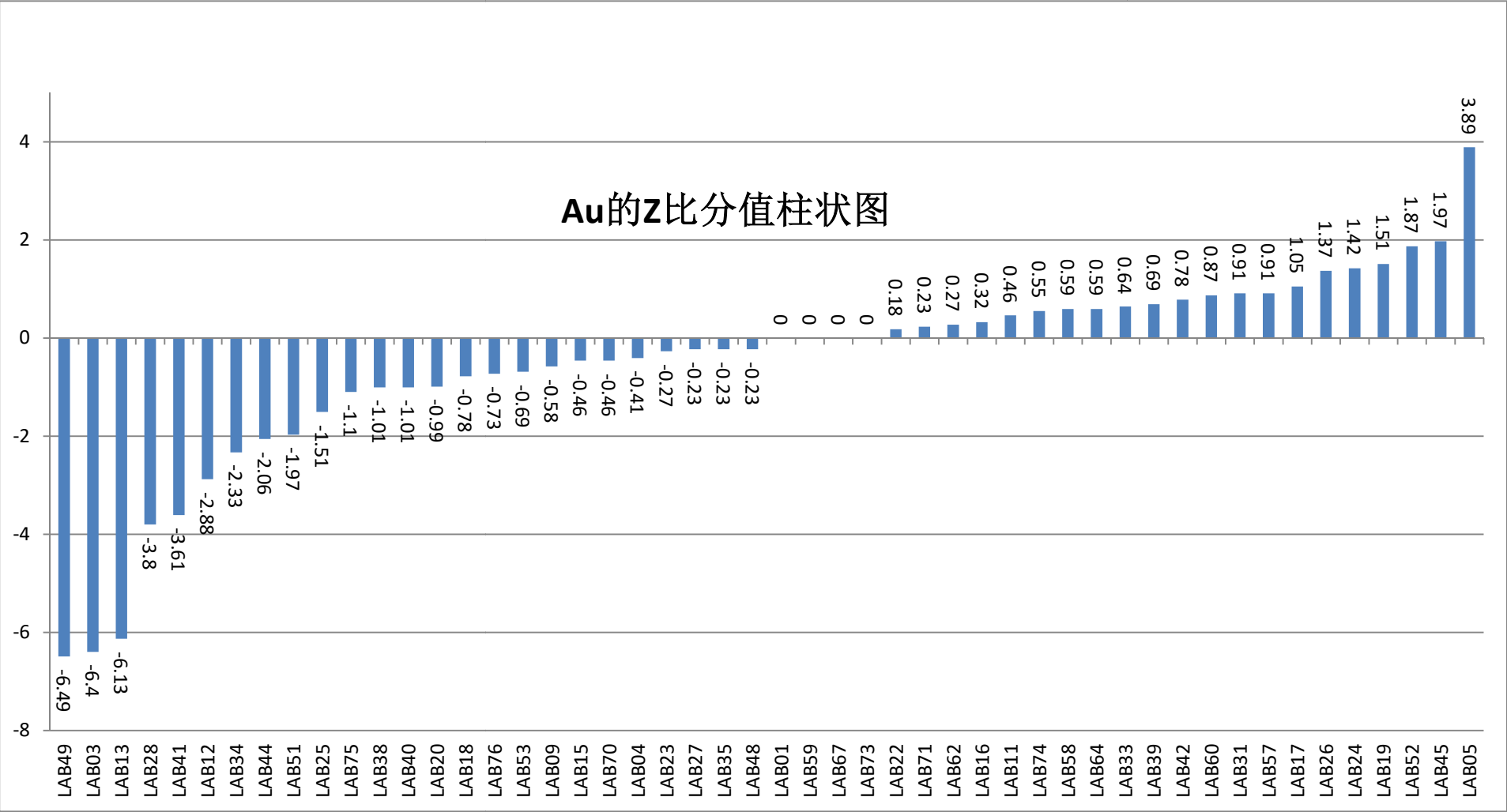
Grubbs 检验			
最小	最大	G	P
3.78	6.05	2.95	0.102

Au结果

Au结果 主效应图
数据均值









Au 量分析参与实验室有 50 家， $|Z| \leq 2$ 的有 41 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 3 家， $|Z| \geq 3$ 有 6 家。

34 家采用《YS/T 521.2-2009 粗铜化学分析方法 第 2 部分:金和银量的测定 火试金》分析，8 家采用企标分析，1 家采用《GB/T3884.14-2012 铜精矿化学分析方法 金和银量测定 火试金重量法和原子吸收光谱法》，其他家采用 DB24T 1968-2013、DZG20.01-2011/63.3.9、DZG20-01-1991、GB/T5120.3-1995、Q/ty3.19.36、SN/T1789-2006 等，方法大部分为火试金法和 AAS 法。

4.Ag 的数据分析

实验室编号	平均值, g/t	Z 值	
LAB01	1080.3	-0.20	-2.5
LAB03	961.0 §	-9.55	-121.8
LAB04	1090.4	0.60	7.6
LAB05	1081.7	-0.09	-1.1
LAB09	1045.0*	-2.96	-37.8
LAB11	1072.0	-0.85	-10.8
LAB12	1031.9 §	-3.99	-50.9
LAB13	1070.0	-1.00	-12.8
LAB15	1086.5	0.29	3.7
LAB16	1085.0	0.17	2.2
LAB17	1077.6	-0.41	-5.2
LAB18	1085.5	0.21	2.7
LAB19	1075.1	-0.60	-7.7
LAB20	1100.0	1.35	17.2
LAB22	1089.5	0.53	6.7
LAB23	1071.3	-0.90	-11.5
LAB24	1097.6	1.16	14.8
LAB25	1063.7	-1.50	-19.1
LAB26	1051.0*	-2.49	-31.8

2016 年粗铜化学成分分析循环比对结果报告

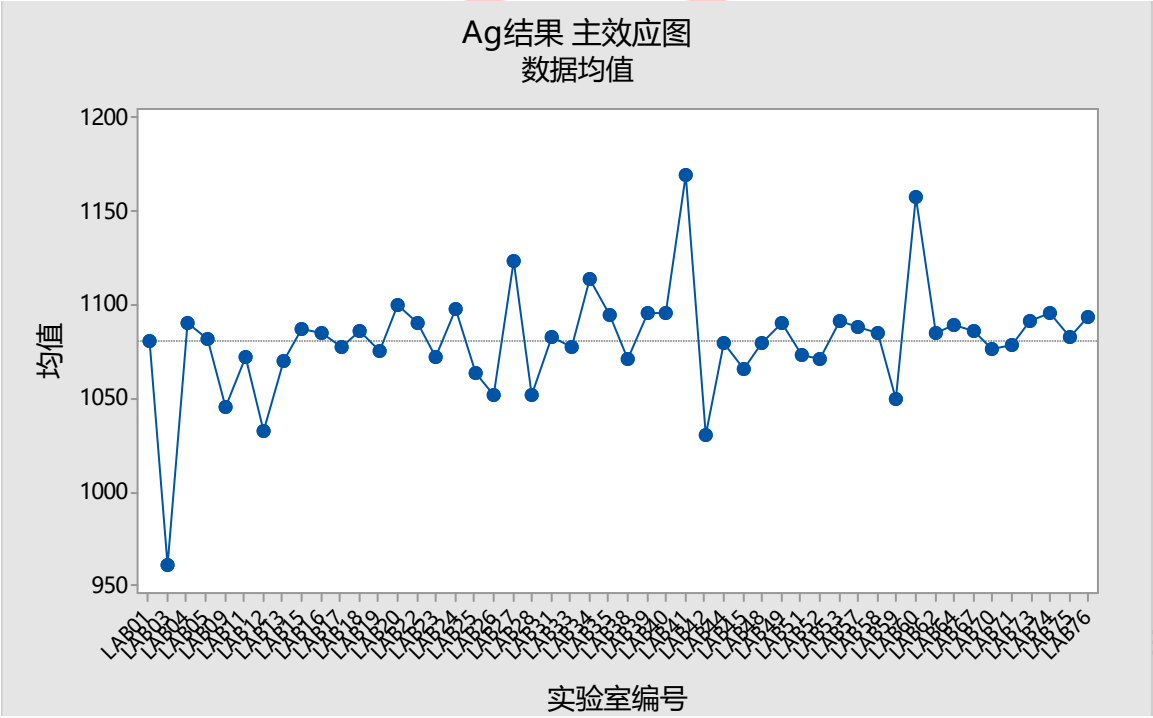
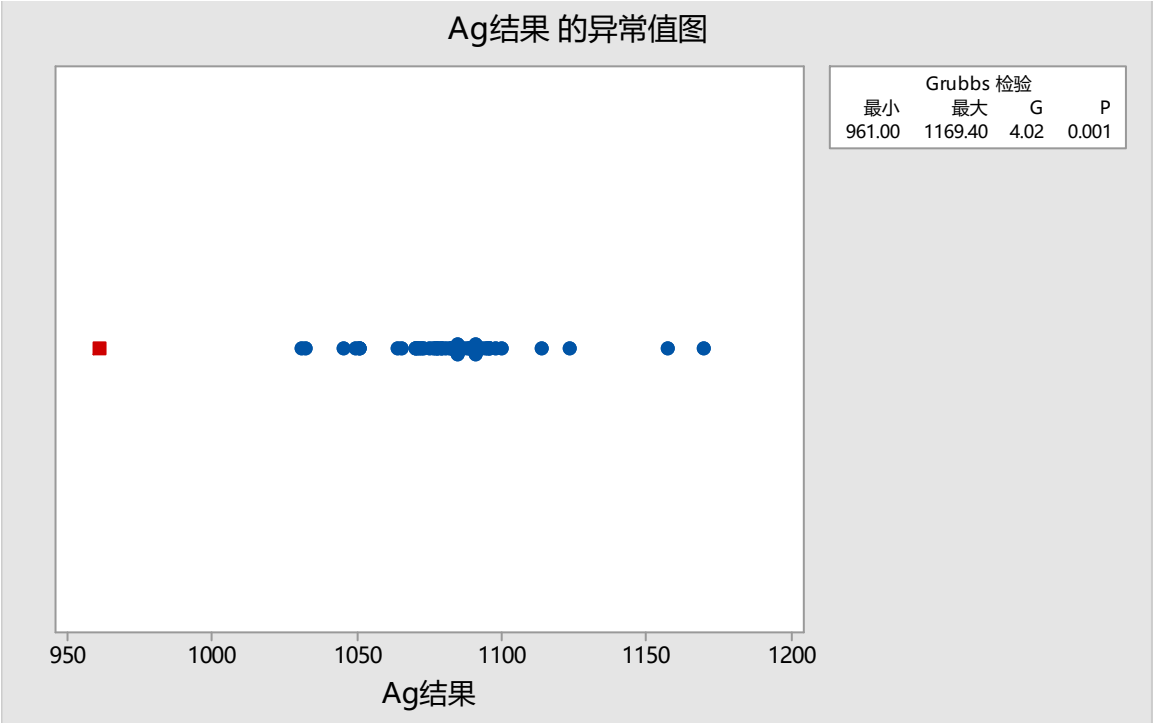


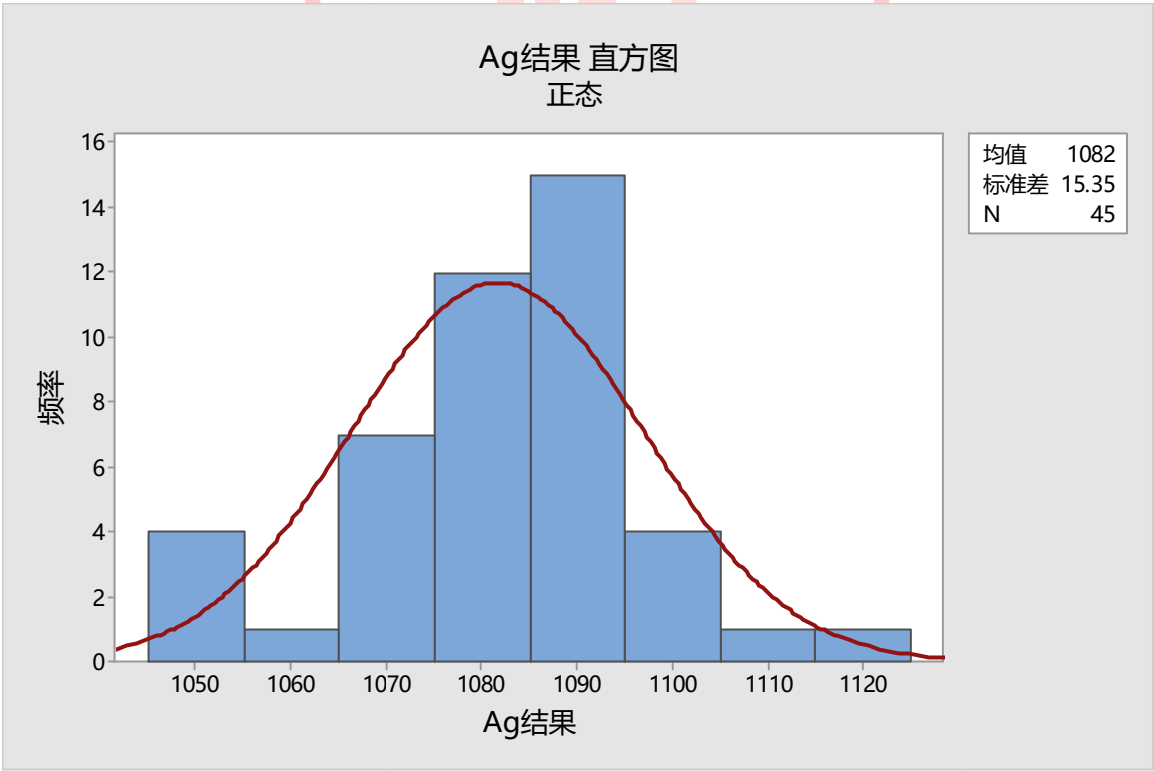
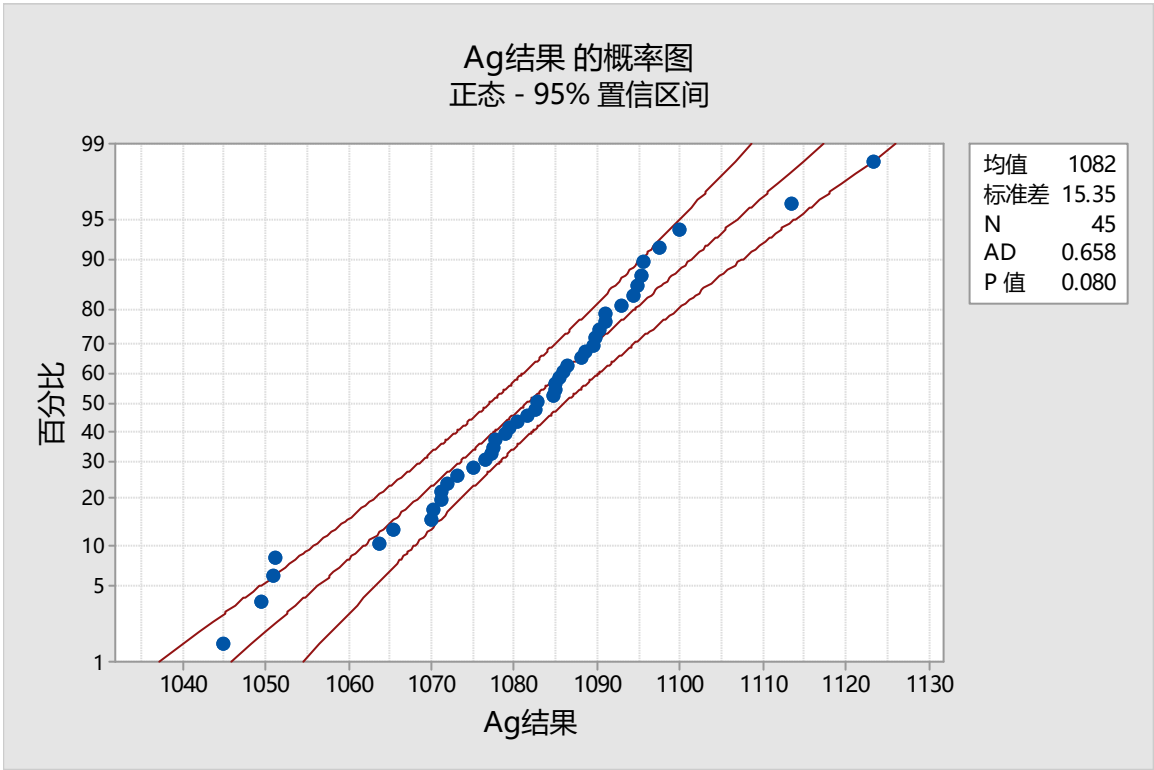
LAB27	1123.4 §	3.18	40.6
LAB28	1051.1*	-2.49	-31.7
LAB31	1082.6	-0.02	-0.2
LAB33	1077.3	-0.43	-5.5
LAB34	1113.4*	2.40	30.6
LAB35	1094.3	0.90	11.5
LAB38	1070.3	-0.98	-12.5
LAB39	1095.4	0.99	12.6
LAB40	1095.6	1.00	12.8
LAB41	1169.4 §	6.79	86.6
LAB42	1030.6 §	-4.09	-52.2
LAB44	1079.4	-0.27	-3.4
LAB45	1065.5	-1.36	-17.3
LAB48	1079.0	-0.30	-3.8
LAB49	1089.8	0.55	7
LAB51	1073.2	-0.75	-9.6
LAB52	1071.2	-0.91	-11.6
LAB53	1091.0	0.64	8.2
LAB57	1088.2	0.42	5.4
LAB58	1084.7	0.15	1.9
LAB59	1049.5*	-2.61	-33.3
LAB60	1157.4 §	5.85	74.6
LAB62	1085.0	0.17	2.2
LAB64	1088.6	0.45	5.8
LAB67	1086.0	0.25	3.2
LAB70	1076.6	-0.49	-6.2
LAB71	1077.7	-0.40	-5.1
LAB73	1091.0	0.64	8.2
LAB74	1094.8	0.94	12
LAB75	1082.8	0.00	0
LAB76	1093.0	0.80	10.2
结果数	50		
总体平均值	1080.46	离群值未排除，参考	
中位值	1082.80		
标准化 IQR	12.75		
稳健 CV (%)	1.18		
最大 值	1169.4		
最小值	961		
极差	208.4		

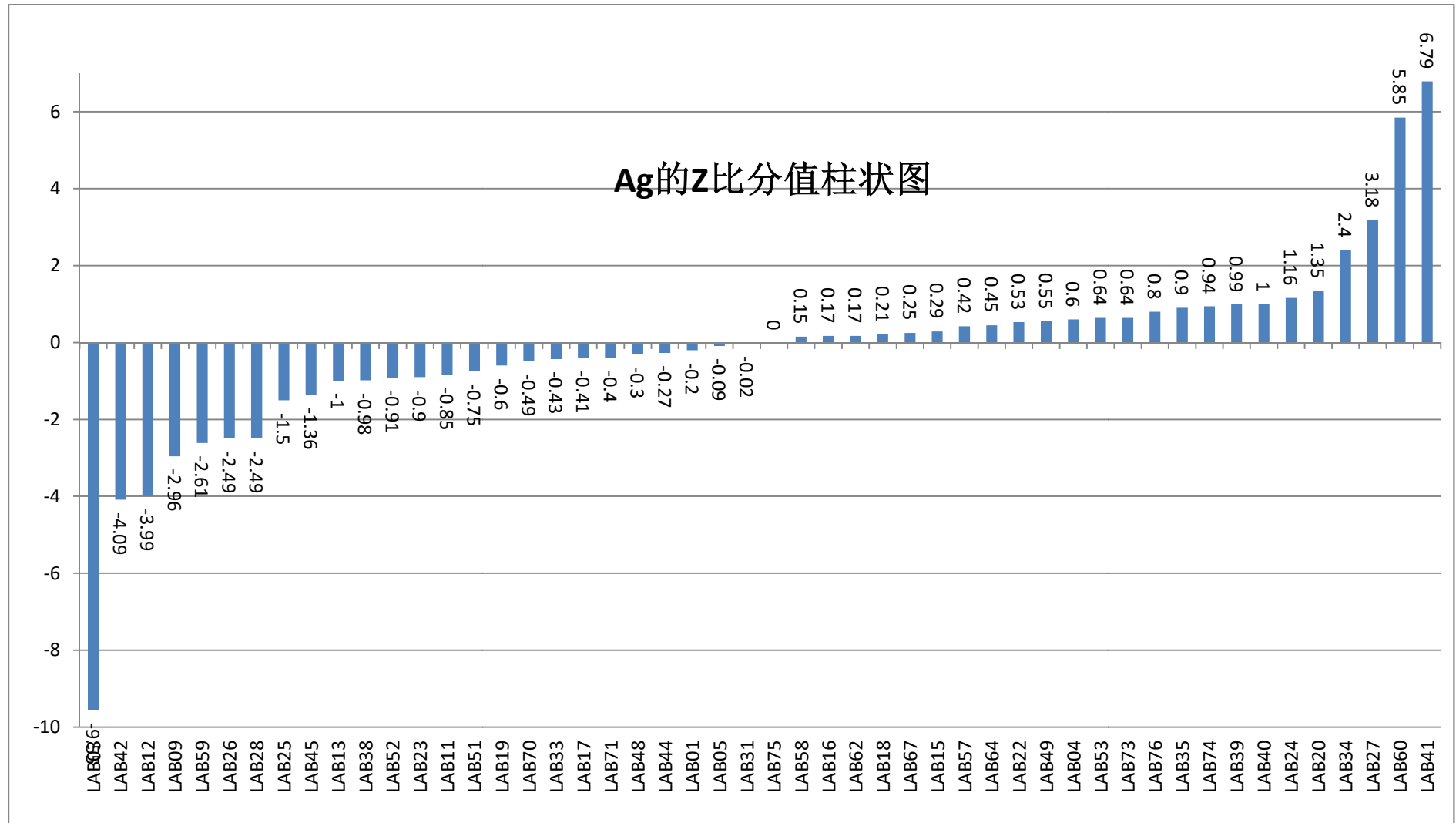


注：加 § 号的数值为离群值，即 $|Z| \geq 3$ ；加*号的数值为可疑值，即 $2 < |Z| < 3$

根据 YS/T521.2-2009 中的规定计算再现性限 R ，实验室中位值为 1082.8g/t 时方法规定的 R 值为 57g/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 50 家， $|z| \leq 2$ 的有 39 家， $2 < |z| < 3$ 的有 5 家， $|z| \geq 3$ 有 6 家。

35 家采用《YS/T 521.2-2009 粗铜化学分析方法 第 2 部分:金和银量的测定 火试金》分析，7 家采用企标分析，1 家采用《GB/T3884.14-2012 铜精矿化学分析方法 金和银量测定 火试金重量法和原子吸收光谱法》，其他家采用 DB24T 1968-2013、DZG20.01-2011/63.3.9、GB/T3884.14-2012、GB/T3884.2-2012、GB/T5120.3-1995、Q/ty3.19.36、SN/T1789-2006 等，方法大部分为火试金法。





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	北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室
4	赤峰富邦铜业有限责任公司
5	赤峰山金银铅有限公司
6	赤峰中色锌业有限公司
7	大冶有色设计研究院有限公司
8	福建紫金矿冶测试技术有限公司
9	甘肃精普检测科技有限公司
10	赣州飞尔测试科技有限公司
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	河南豫光金铅股份有限公司检测中心
15	河南志成金铅股份有限公司
16	河南中原黄金冶炼厂有限责任公司
17	湖南有色金属研究院
18	江西瑞林贵金属科技有限公司



19	江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂中心化验室
20	江西新金叶实业有限公司
21	金川集团股份有限公司检测中心
22	金贵银业股份有限公司
23	金隆铜业有限公司化验中心
24	山东方泰循环金业股份有限公司
25	山东恒邦冶炼股份有限公司中心化验室
26	山东金升有色金属集团有限公司
27	上海英斯贝克商品检验有限公司金属矿产实验室
28	韶关冶炼厂质控车间
29	深圳市美信检测股份有限公司
30	水口山有色金属有限责任公司
31	通标标准技术服务（天津）有限公司
32	铜陵出入境检验检疫局铜原料及产品检测实验室
33	铜陵有色金冠铜业分公司
34	铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心
35	烟台国润铜业有限公司
36	阳谷祥光铜业有限公司分析测试中心
37	易门铜业有限公司
38	营口盛海化工有限公司
39	云南铜业股份有限公司检验分析中心



40	云南锡业集团（控股）有限责任公司检测中心
41	张家港联合铜业有限公司
42	浙江富冶集团有限公司检测中心
43	中钢集团天津地质研究院有限公司
44	中国检验认证集团广西有限公司综合实验室
45	中国物流与采购联合会稀贵金属质量监督检验测试中心
46	中国冶金地质总局一局测试中心
47	中条山集团山西有色金属检测有限公司
48	中冶葫芦岛有色金属集团有限公司检测中心
49	株冶集团股份有限公司
50	紫金铜业有限公司
51	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粗铜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. 20-2016. 4. 28

样品提供单位：山东祥光集团分析测试中心

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 和 Ag 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	99.48	99.43	99.46	0.0012	99.37	0.007225
2	99.25	99.25	99.25	0.0000		0.0144
3	99.43	99.35	99.39	0.0032		0.0004
4	99.29	99.34	99.32	0.0012		0.003025
5	99.43	99.28	99.36	0.0113		0.000225
6	99.50	99.42	99.46	0.0032		0.0081
7	99.43	99.29	99.36	0.0098		1E-04
8	99.42	99.36	99.39	0.0018		0.0004
9	99.46	99.35	99.41	0.0060		0.001225
10	99.32	99.40	99.36	0.0032		0.0001
11	99.40	99.35	99.38	0.0013		2.5E-05
12	99.40	99.42	99.41	0.0002		0.0016
13	99.30	99.37	99.34	0.0025		0.001225
14	99.39	99.40	99.40	0.0001		0.000625
15	99.36	99.28	99.32	0.0032		0.0025
16	99.36	99.26	99.31	0.0050		0.0036
17	99.35	99.41	99.38	0.0018		1E-04
18	99.38	99.45	99.42	0.0025		0.002025
19	99.37	99.32	99.35	0.0013		0.000625
20	99.35	99.38	99.37	0.0005		2.5E-05



m=20 水平，每个水平做 n=2 次，共 40 个数据，N=40。

自由度 $f_1=m-1=19$, $f_2=N-m=40-20=20$

样品间平方和 $SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 0.04755$

均方 $MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0025$

样品内平方和 $SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.0591$

均方 $MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.00296$

统计量: $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.845$

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	5.20	4.80	5.00	0.0800	4.99	1E-04
2	5.40	4.80	5.10	0.1800		0.0121
3	5.00	5.20	5.10	0.0200		0.0121
4	5.00	5.20	5.10	0.0200		0.0121
5	4.80	5.00	4.90	0.0200		0.0081
6	4.80	4.80	4.80	0.0000		0.0361
7	5.00	4.80	4.90	0.0200		0.0081
8	5.00	5.20	5.10	0.0200		0.0121
9	5.00	5.00	5.00	0.0000		1E-04
10	4.80	5.00	4.90	0.0200		0.0081
11	5.00	4.80	4.90	0.0200		0.0081
12	5.20	5.00	5.10	0.0200		0.0121
13	4.80	5.00	4.90	0.0200		0.0081



14	4.80	5.20	5.00	0.0800	1E-04
15	5.00	5.00	5.00	0.0000	1E-04
16	5.00	4.80	4.90	0.0200	0.0081
17	5.20	5.00	5.10	0.0200	0.0121
18	5.00	5.00	5.00	0.0000	1E-04
19	5.00	5.20	5.10	0.0200	0.0121
20	4.80	5.00	4.90	0.0200	0.0081

计算样品间平方和 $SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 0.178$

均方 $MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.00937$

样品内平方和 $SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.6$

均方 $MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.03$

统计量: $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.312$

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	1110	1096	1103	98.0	1095	64
2	1109	1095	1102	98.0		49
3	1098	1089	1094	40.5		2.25
4	1104	1088	1096	128.0		1
5	1107	1098	1103	40.5		56.25
6	1110	1070	1090	800.0		25
7	1099	1110	1105	60.5		90.25
8	1101	1099	1100	2.0		25



9	1088	1073	1081	112.5	210.25
10	1093	1089	1091	8.0	16
11	1097	1105	1101	32.0	36
12	1094	1081	1088	84.5	56.25
13	1092	1086	1089	18.0	36
14	1109	1085	1097	288.0	4
15	1099	1103	1101	8.0	36
16	1091	1077	1084	98.0	121
17	1105	1062	1084	924.5	132.25
18	1096	1105	1101	40.5	30.25
19	1100	1095	1098	12.5	6.25
20	1117	1088	1103	420.5	56.25

计算样品间平方和 $SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 1053.25$

均方 $MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 55.434$

样品内平方和 $SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 3314.5$

均方 $MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 165.72$

统计量: $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.312$

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

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