

锌精矿化学成分分析



循环比对结果报告

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

2022

中国矿冶检测机构联盟

China Mining and Metallurgical Inspection Institute Alliance

编号：CAMTA-LC-2022-04



2022 年锌精矿化学成分分析能力验证结果报告

中国矿冶检测机构联盟（CAMTA）

组织实施机构：北矿检测股份技术有限公司

国家重有色金属质量检验检测中心

负 责 人：李华昌

联 络 人：于力 姜求韬 姜莉莉 刘玮 刘秋波

电话/传真：010-59069658、010-59069683 （FAX）

Web site: <http://www.bkmtc.com>

E-Mail: bkceshi@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	1
二. 统计处理结果及能力评价	4
1. 原始数据	4
2. Zn 的数据分析	8
3. Cd 的数据分析	14
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 北矿检测技术股份有限公司锌精矿样品均匀性检验报告	28
附录 C 大冶有色设计研究院有限公司锌精矿样品均匀性检验报告	31
附录 D 统计分析有关统计量的意义及其计算方法	34
附录 E 循环比对计划作业指导书	36

一. 前 言

1. 概述

本报告总结了锌精矿中 Zn、Cd、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,分析方法涉及部分企业标准,容易造成泄密,故不予列出。

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,部分单位有多种分析方法的结果,在报告中用 LAB**-01、02 形式编号,各单位编号在证书中体现。随纸质报告出具能力验证证书,告知参与实验室编码。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锌、镉、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,稳健平均值,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赤峰中色锌业有限公司提供的锌精矿，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 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: 2015《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 GL002:2018《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》和 CNAS—GL003:2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南 (Guidance on Evaluating the Homogeneity and Stability of Samples Used for Proficiency Testing)

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/ISO13528:2015《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》 (Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison)。

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

实验室编号	锌精矿						
	Zn 平行分析结果(%)						平均值
	1	2	3	4	5	6	
LAB04	50.54	50.63	50.54	50.59			50.58
LAB05	50.78	50.75	50.64	50.69	50.60	50.60	50.68
LAB08	50.62	50.65	50.60	50.73	50.75	50.73	50.68
LAB09	50.47	50.44	50.42				50.44
LAB11	50.63	50.67	50.58	50.53			50.60
LAB12	50.83	50.95					50.89
LAB13	50.60	50.71	50.68	50.62			50.65
LAB14	50.84	50.86	50.88	50.65	50.79	50.80	50.80
LAB15	50.65	50.74	50.57				50.65
LAB16	50.74	50.62	50.66	50.66	50.82		50.70
LAB17	50.79	50.77					50.78
LAB18	50.75	50.78					50.76
LAB20	50.53	50.58	50.60	50.54	50.61	50.52	50.56
LAB21	50.64	50.79	50.65	50.59	50.58		50.65
LAB22	50.58	50.63	50.84	50.78			50.71
LAB24	50.67	50.69					50.68
LAB25	50.60	50.55	50.55	50.62	50.58	50.59	50.58
LAB26	50.66	50.78	50.60	50.59			50.66
LAB27	50.75	50.76	50.65	50.68			50.71
LAB30	49.8	49.98	50.17	50.24			50.07
LAB31	50.33	50.42	50.40	50.33			50.37
LAB32	50.45	50.40	50.38				50.41
LAB33	50.65	50.72	50.68	50.81			50.72
LAB34	50.45	50.41	50.32	50.58	50.51		50.45
LAB40	50.75	50.68					50.72
LAB41	50.64	50.70	50.62	50.68	50.68	50.71	50.67



实验室编号	锌精矿						
	Zn 平行分析结果(%)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB42	50.90	50.85	50.83				50.86
LAB43	50.55	50.69	50.74	50.75	50.45	50.77	50.66
LAB44	50.79	50.81	51.06	50.74	50.80	50.77	50.83
LAB45	50.91	50.90	50.93	50.85	50.92	50.90	50.90
LAB46	50.60	50.63	50.52	50.51	50.47	50.58	50.55
LAB47	50.63	50.63	50.72	50.56	50.69	50.74	50.66
LAB49	50.81	50.84	50.88	50.79			50.83
LAB50	50.80	50.78	50.81	50.77	50.73		50.78

实验室编号	锌精矿						
	Cd 平行分析结果(%)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB04	0.088	0.090	0.087	0.087	0.090	0.091	0.089
LAB08	0.091	0.091	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
LAB09	0.094	0.092	0.095				0.094
LAB11	0.089	0.089	0.090	0.090			0.090
LAB12	0.090	0.090					0.090
LAB13	0.110	0.107	0.107	0.113			0.109
LAB14	0.094	0.092	0.093	0.095			0.094
LAB15	0.091	0.092	0.090				0.091
LAB16	0.090	0.091	0.087	0.090	0.089	0.090	0.090
LAB17	0.093	0.093	0.092	0.093			0.093
LAB18	0.094	0.095					0.095
LAB20	0.088	0.089	0.090	0.089			0.089
LAB21	0.090	0.091	0.092	0.091			0.091
LAB22	0.095	0.094	0.090	0.093			0.093
LAB24	0.095	0.092					0.094
LAB25	0.087	0.088	0.089	0.088	0.086	0.090	0.088

实验室编号	锌精矿						
	Cd 平行分析结果(%)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB26	0.095	0.091	0.092	0.090			0.092
LAB27	0.089	0.089	0.090	0.090	0.089	0.089	0.089
LAB30	0.092	0.093	0.091	0.088			0.091
LAB31	0.095	0.094	0.093	0.095			0.094
LAB32	0.094	0.092	0.093				0.093
LAB33	0.089	0.089	0.090	0.090			0.090
LAB34	0.079	0.086	0.086	0.080			0.083
LAB40	0.095	0.096					0.096
LAB41	0.087	0.079	0.089	0.083	0.087	0.085	0.085
LAB42	0.090	0.090	0.091				0.090
LAB43	0.086	0.086	0.083	0.090	0.093	0.079	0.086
LAB44	0.090	0.090					0.090
LAB45	0.089	0.090	0.090				0.090
LAB46	0.096	0.092					0.094
LAB47	0.089	0.091	0.093	0.085	0.087		0.089
LAB49	0.094	0.094	0.094	0.093	0.094	0.094	0.094
LAB50	0.089	0.090	0.090	0.089	0.090		0.090

实验室编号	锌精矿						
	Ag 平行分析结果(g/t)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB04	90.9	90.9	90.1	90.9	92.2	93.3	91.4
LAB05	114.3	113.9	114.8	107.9	108.3	107.6	111.1
LAB08	114.8	114.4	115.1	115.6	114.0	113.5	114.6
LAB09	122.0	126.0	122.0				123.3
LAB11	110.9	109.7	109.8	110.8			110.3
LAB12	111.4	113.8					112.6
LAB13	102.0	102.0	104.0	106.1			103.5



实验室编号	锌精矿						
	Ag 平行分析结果(g/t)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB14	116.7	118.6	116.5	116.1			117.0
LAB15	111.1	111.0	110.8				111.0
LAB16	112.6	112.9	112.4	111.9	112.8	111.9	112.4
LAB17	111.8	113.5	115.3	114.8			113.9
LAB18	113.4	113.2	112.8				113.1
LAB20	111.8	113.3	116.3	112.3	112.2	109.7	112.6
LAB21	111.9	113.9	115.2	112.9	114.3		113.6
LAB22	111.4	111.8	111.5	111.3			111.5
LAB24	111.3	111.0					111.2
LAB25	110.7	110.9	110.8	110.8	110.7	110.9	110.8
LAB26	116.5	117.9	111.1	121.9			116.9
LAB27	112.6	111.9	112	112.1	112.2	111.4	112.0
LAB28	110.4	108.9	108.6				109.3
LAB31	110.2	113.7	109.3	111.3			111.1
LAB32	110.6	112.8	110.6				111.3
LAB33	111.0	110.3	112.9	112.8			111.8
LAB34	110.5	113.3	109.2	110.7	106.3	108.6	109.8
LAB40	108.1	114.7					111.4
LAB41	117.0	130.0	125.0				124.0
LAB42	112.5	110.9	110.2				111.2
LAB43	115.7	107.7	109.3	117.6	118.1	107.2	112.6
LAB44	113.0	111.0					112.0
LAB45	111.3	111.1	111.5	111.7			111.4
LAB46	109.8	109.5	107.3	106.7	109.0	106.9	108.2
LAB47	110.0	109.0	110.0	110.0	110.0	109.0	109.7
LAB49	111.6	112.6	112.1	110.6	112.0		111.8
LAB50	113.9	112.6	112.4	112.0	111.7		112.5

2. Zn 的数据分析

实验室编号	平均值, %	Z比分数	与中位值的差, %
LAB04	50.58	-0.87	-0.10
LAB05	50.68	0.00	0.00
LAB08	50.68	0.03	0.00
LAB09	50.44	-2.00	-0.23
LAB11	50.60	-0.64	-0.07
LAB12	50.89	1.83	0.21
LAB13	50.65	-0.21	-0.02
LAB14	50.80	1.08	0.13
LAB15	50.65	-0.20	-0.02
LAB16	50.70	0.20	0.02
LAB17	50.78	0.89	0.10
LAB18	50.76	0.71	0.08
LAB20	50.56	-0.97	-0.11
LAB21	50.65	-0.23	-0.03
LAB22	50.71	0.26	0.03
LAB24	50.68	0.03	0.00
LAB25	50.58	-0.81	-0.09
LAB26	50.66	-0.16	-0.02
LAB27	50.71	0.29	0.03
LAB30	50.07 §	-5.20	-0.61
LAB31	50.37 *	-2.63	-0.31
LAB32	50.41 *	-2.28	-0.27

实验室编号	平均值, %	Z比分数	与中位值的差, %
LAB33	50.72	0.33	0.04
LAB34	50.45	-1.91	-0.22
LAB40	50.72	0.33	0.04
LAB41	50.67	-0.04	-0.01
LAB42	50.86	1.57	0.18
LAB43	50.66	-0.16	-0.02
LAB44	50.83	1.30	0.15
LAB45	50.90	1.93	0.22
LAB46	50.55	-1.07	-0.13
LAB47	50.66	-0.14	-0.02
LAB49	50.83	1.31	0.15
LAB50	50.78	0.87	0.10
结果数	34		
总体平均值 (%)	50.65	未剔除异常值	
稳健平均值 (%)	50.67	指定值	
标准化 IQR	0.117		
稳健 CV (%)	0.2304		
最大值 (%)	50.90		
最小值 (%)	50.07		
极差 (%)	0.83		

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

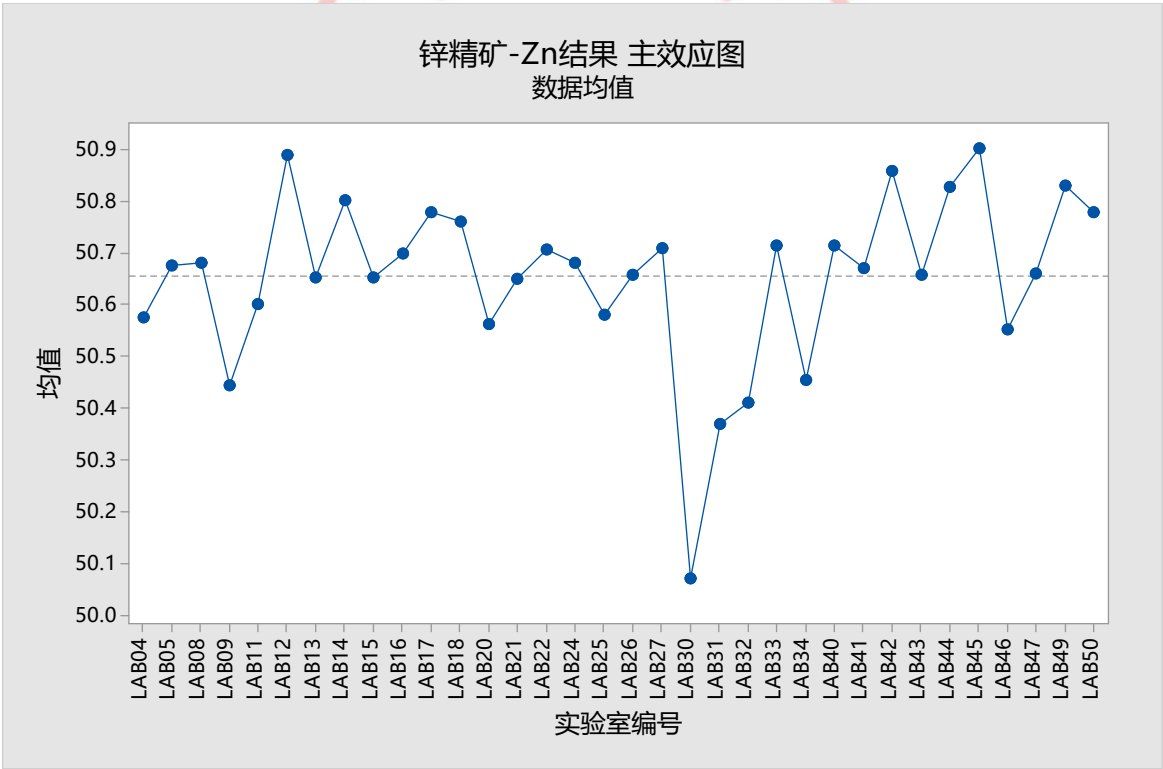
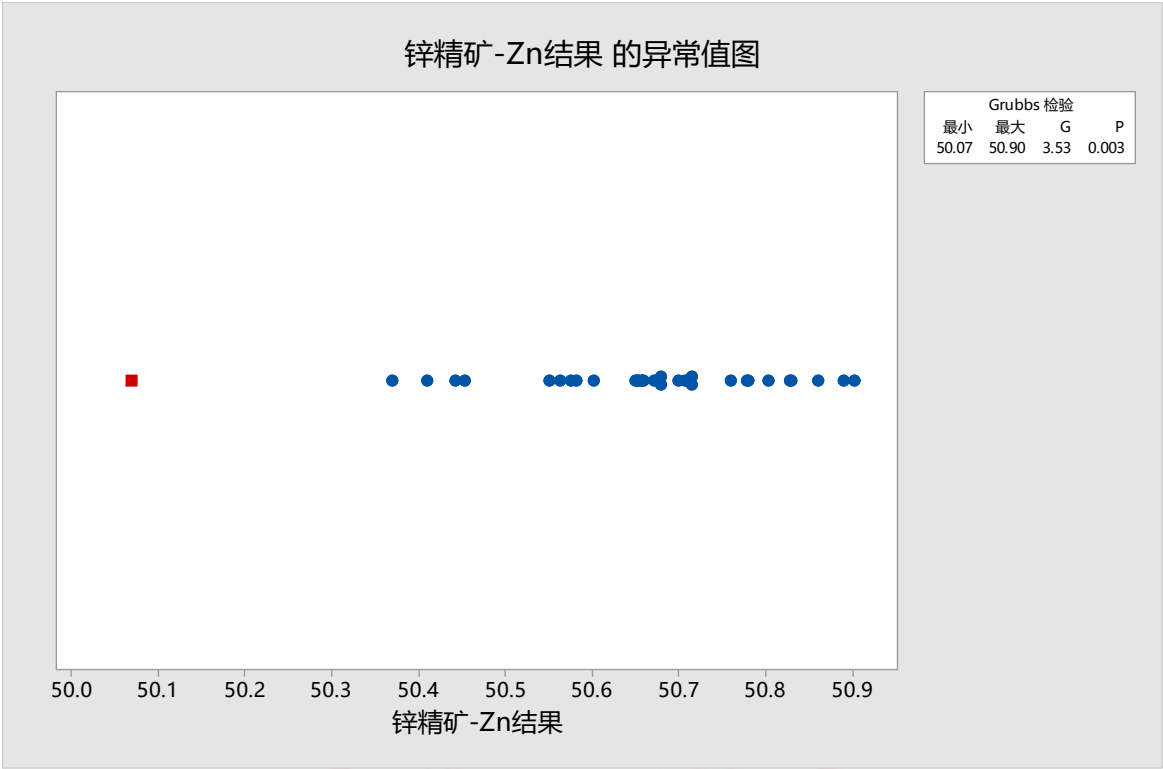


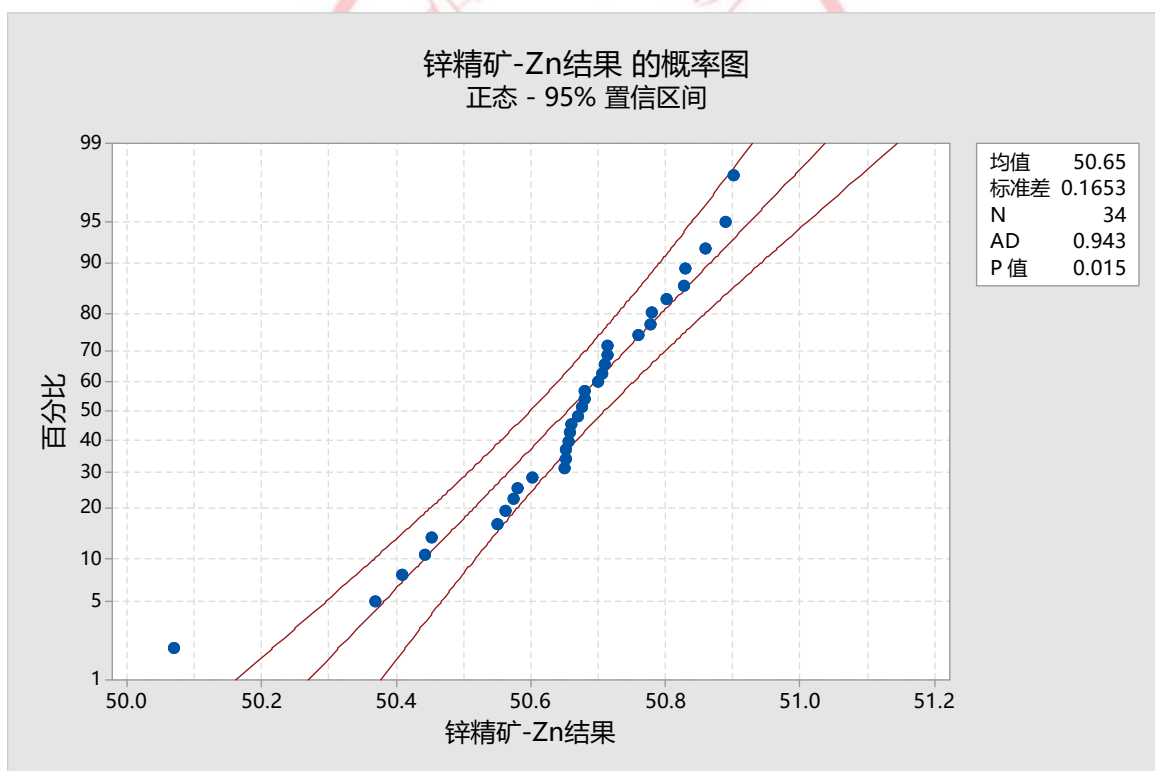
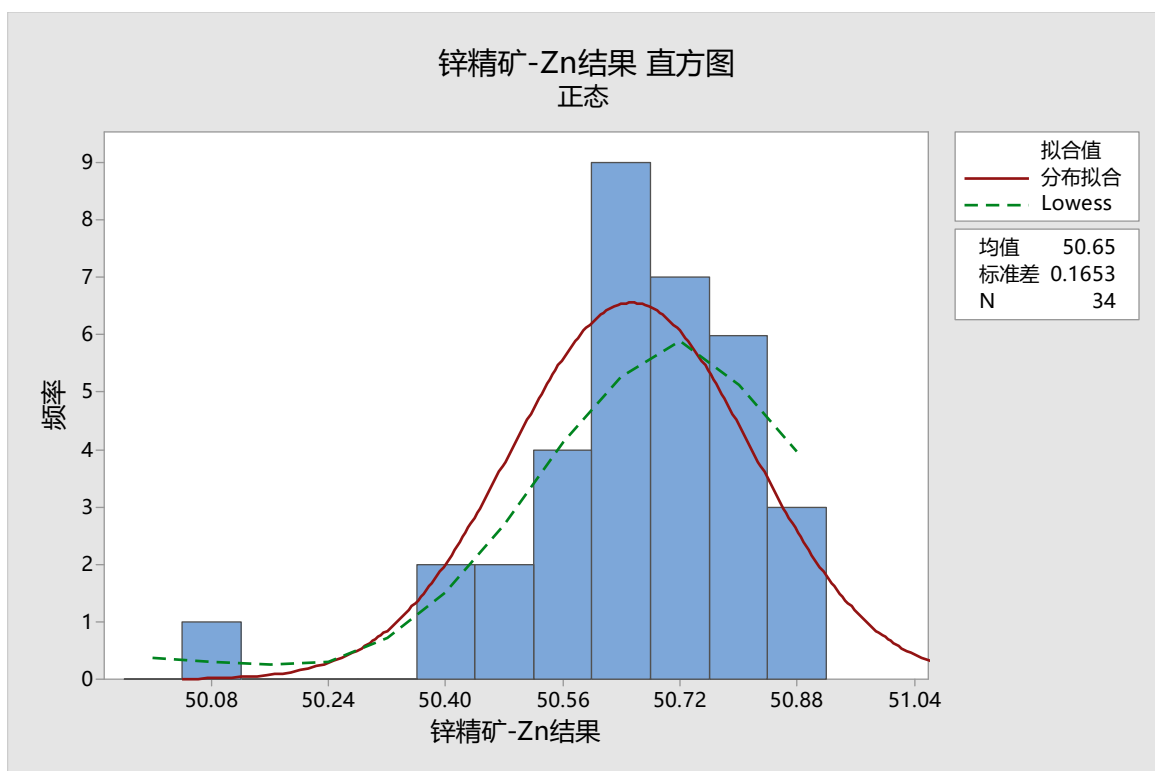
由于上报时没有说明方法 1 或者方法 2, 参照 GB/T 8151.1-2012 按方法 1 计算 R 值, 实验室中位值为 50.68 时, 方法规定的 R 值为 0.52%, 各实验室根据这个值判定自己实验室是否超差偏离。

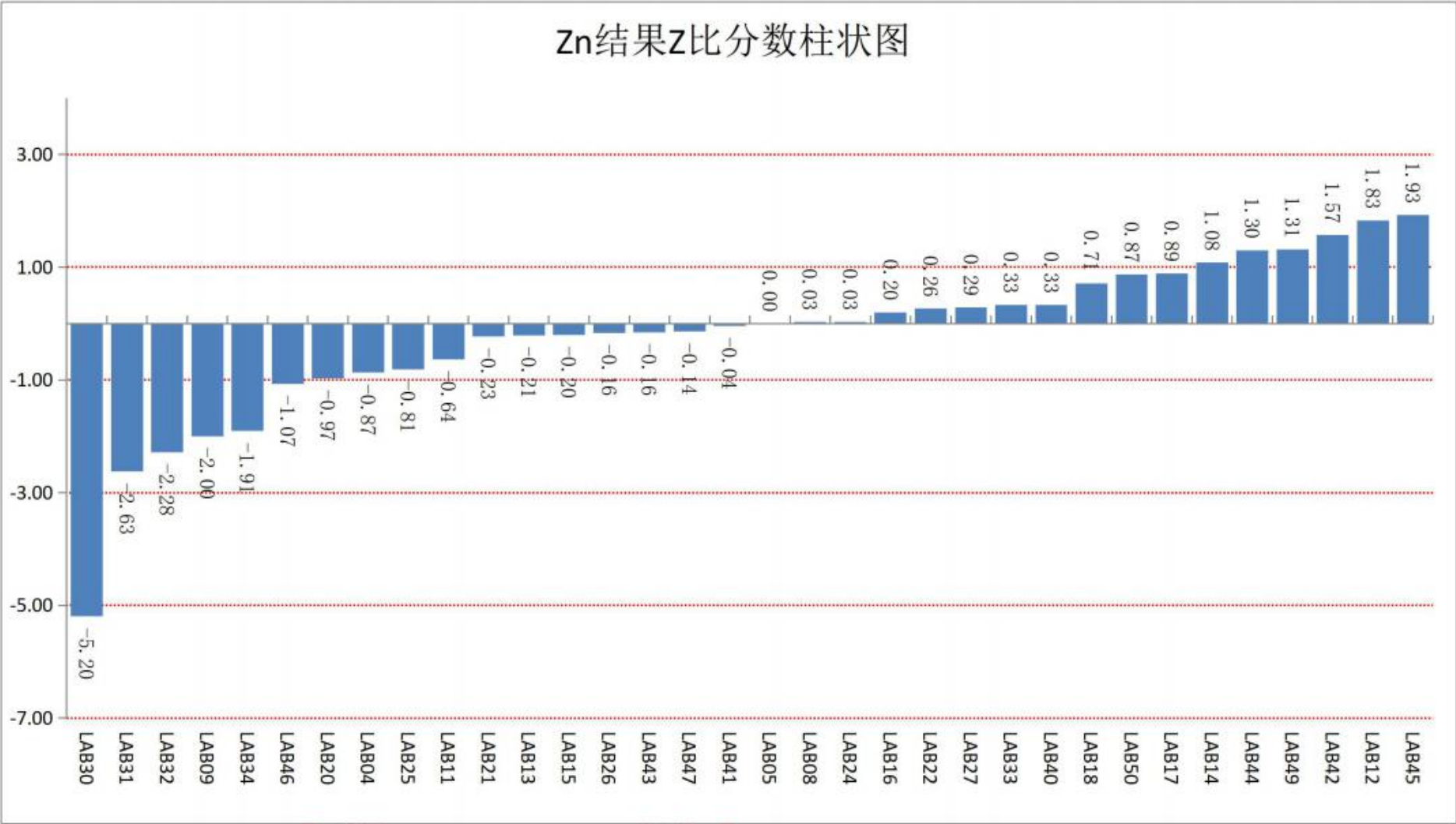
参与锌精矿 Zn 量分析的实验室有 34 家, $|Z| \leq 2$ 的有 31 家, $2 < |Z| < 3$ 的有 2 家, $|Z| \geq 3$ 有 1 家。

29 家采用《GB/T8151.1-2012 锌精矿化学分析方法 第 1 部分: 锌量的测定 沉淀分离 Na_2EDTA 滴定法和萃取分离 Na_2EDTA 滴定法》分析, 1 家采用《YS/T 73-2011 副产品氧化锌》分析, 4 家采用企标分析。











3. Cd 的数据分析

实验室编号	平均值, %	Z 比分数	与中位值的差, %
LAB04	0.089	-0.51	-0.002
LAB08	0.090	0.00	0.000
LAB09	0.094	1.12	0.003
LAB11	0.090	-0.28	-0.001
LAB12	0.090	-0.11	0.000
LAB13	0.109 §	6.38	0.019
LAB14	0.094	1.07	0.003
LAB15	0.091	0.22	0.001
LAB16	0.090	-0.28	-0.001
LAB17	0.093	0.82	0.002
LAB18	0.095	1.41	0.004
LAB20	0.089	-0.45	-0.001
LAB21	0.091	0.22	0.001
LAB22	0.093	0.90	0.003
LAB24	0.094	1.07	0.003
LAB25	0.088	-0.79	-0.002
LAB26	0.092	0.56	0.002
LAB27	0.089	-0.34	-0.001
LAB30	0.091	0.22	0.001
LAB31	0.094	1.32	0.004
LAB32	0.093	0.90	0.003

2022 年锌精矿化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-04

实验室编号	平均值, %	Z 比分数	与中位值的差, %
LAB33	0.090	-0.28	-0.001
LAB34	0.083 *	-2.56	-0.008
LAB40	0.096	1.74	0.005
LAB41	0.085	-1.80	-0.005
LAB42	0.090	0.00	0.000
LAB43	0.086	-1.41	-0.004
LAB44	0.090	-0.11	0.000
LAB45	0.090	-0.22	-0.001
LAB46	0.094	1.24	0.004
LAB47	0.089	-0.45	-0.001
LAB49	0.094	1.18	0.004
LAB50	0.090	-0.25	-0.001
结果数	33		
总体平均值 (%)	0.091	未剔除异常值	
稳健平均值 (%)	0.091	指定值	
标准化 IQR	0.003		
稳健 CV (%)	3.2825		
最大值 (%)	0.109		
最小值 (%)	0.083		
极差 (%)	0.027		

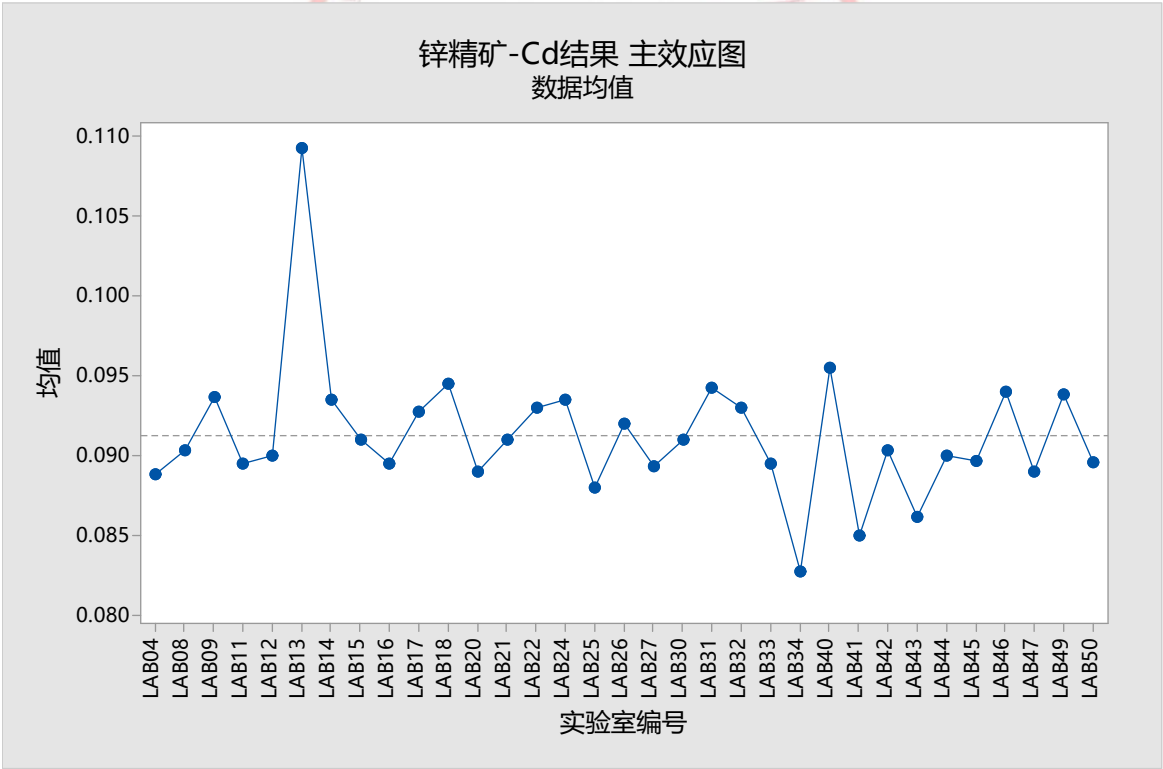
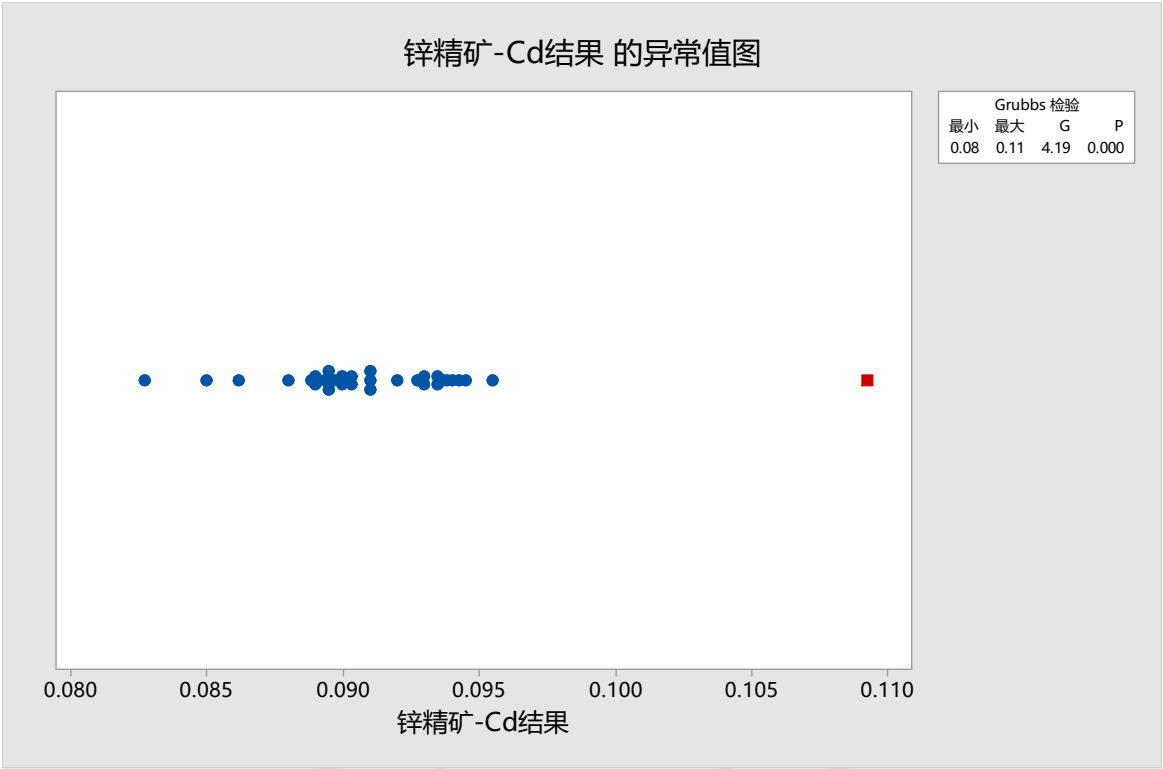
注: 加 § 号的数值为离群值, 即 $|Z| \geq 3$; 加*号的数值为可疑值, 即 $2 < |Z| < 3$ 。

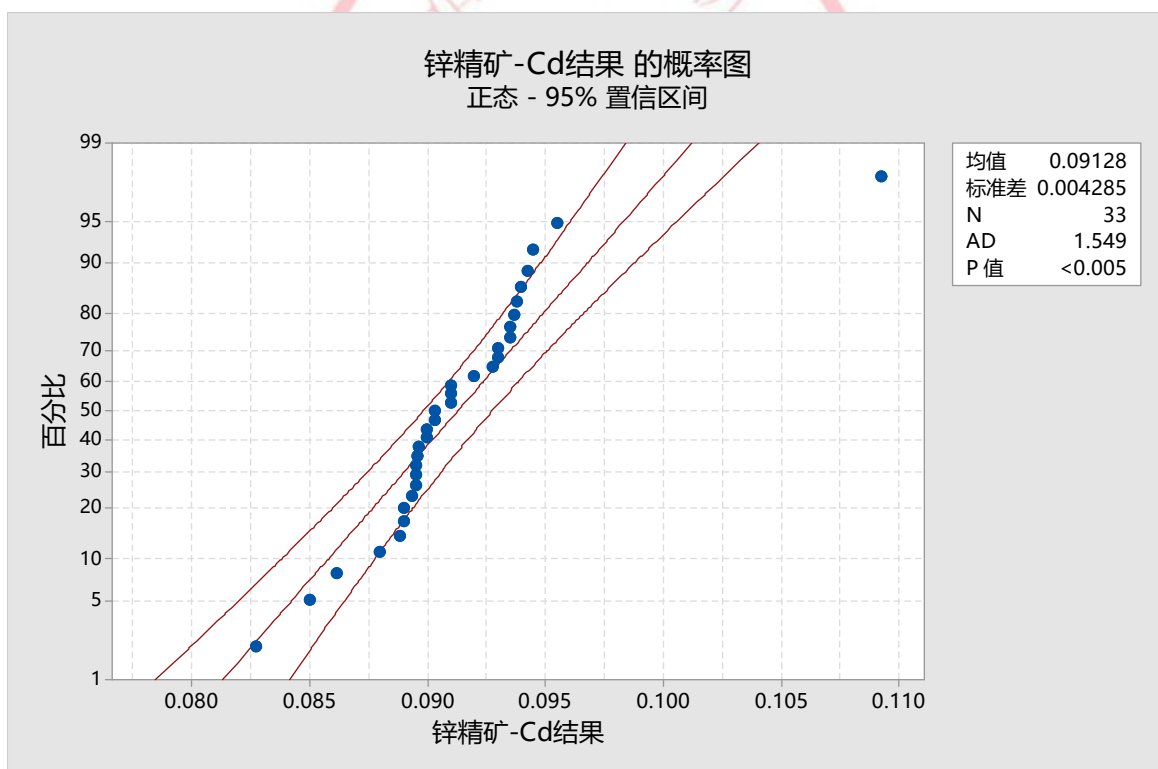
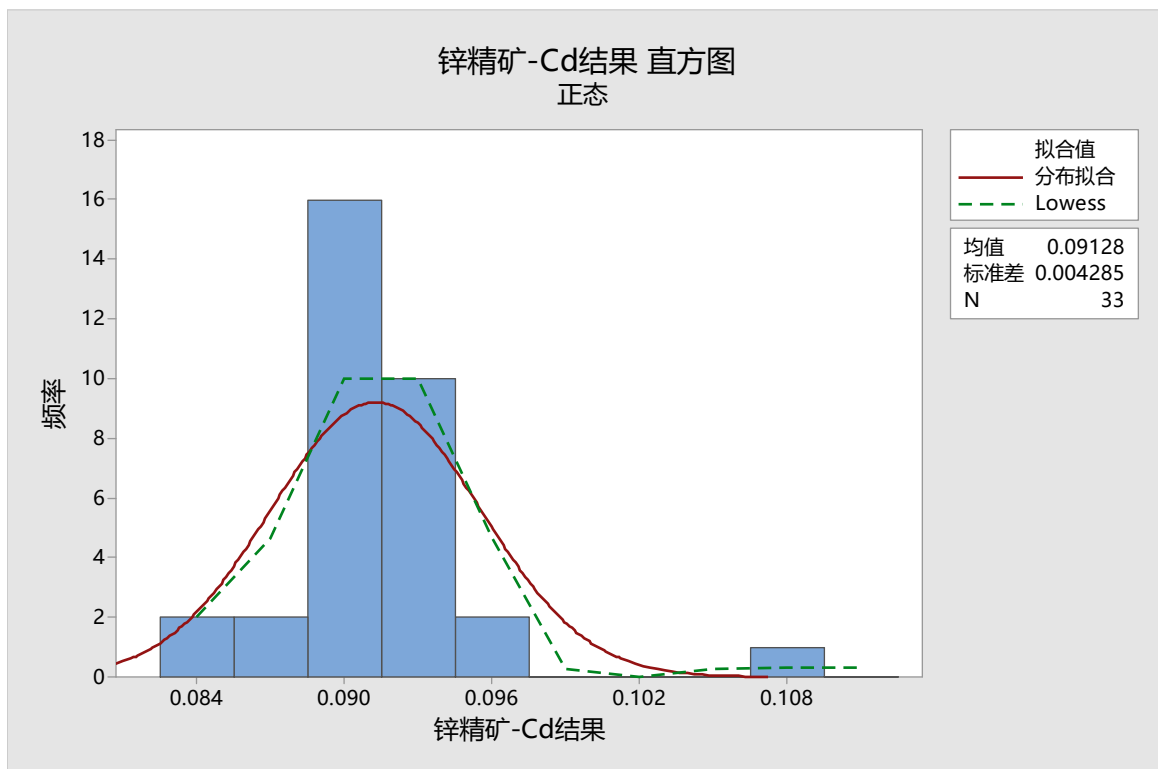
根据 GB/T 8151.8-2012 方法规定的中位值为 0.090 %时, R 值为 0.140 %。根据这个值判定自己实验室是否超差。

参与锌精矿 Cd 量分析的实验室有 33 家, $|Z| \leq 2$ 的有 31 家, $2 < |Z| < 3$ 的有 1 家, $|Z| \geq 3$ 的有 1 家。

28 家采用《GB/T 8151.8-2012 锌精矿化学分析方法 第 8 部分: 镉量的测定法 火焰原子吸收光谱法》分析, 4 家采用《GB/T 8151.20-2012 锌精矿化学分析方法 第 20 部分: 铜、铅、铁、砷、镉、锑、钙、镁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱》分析, 1 家采用企标分析。



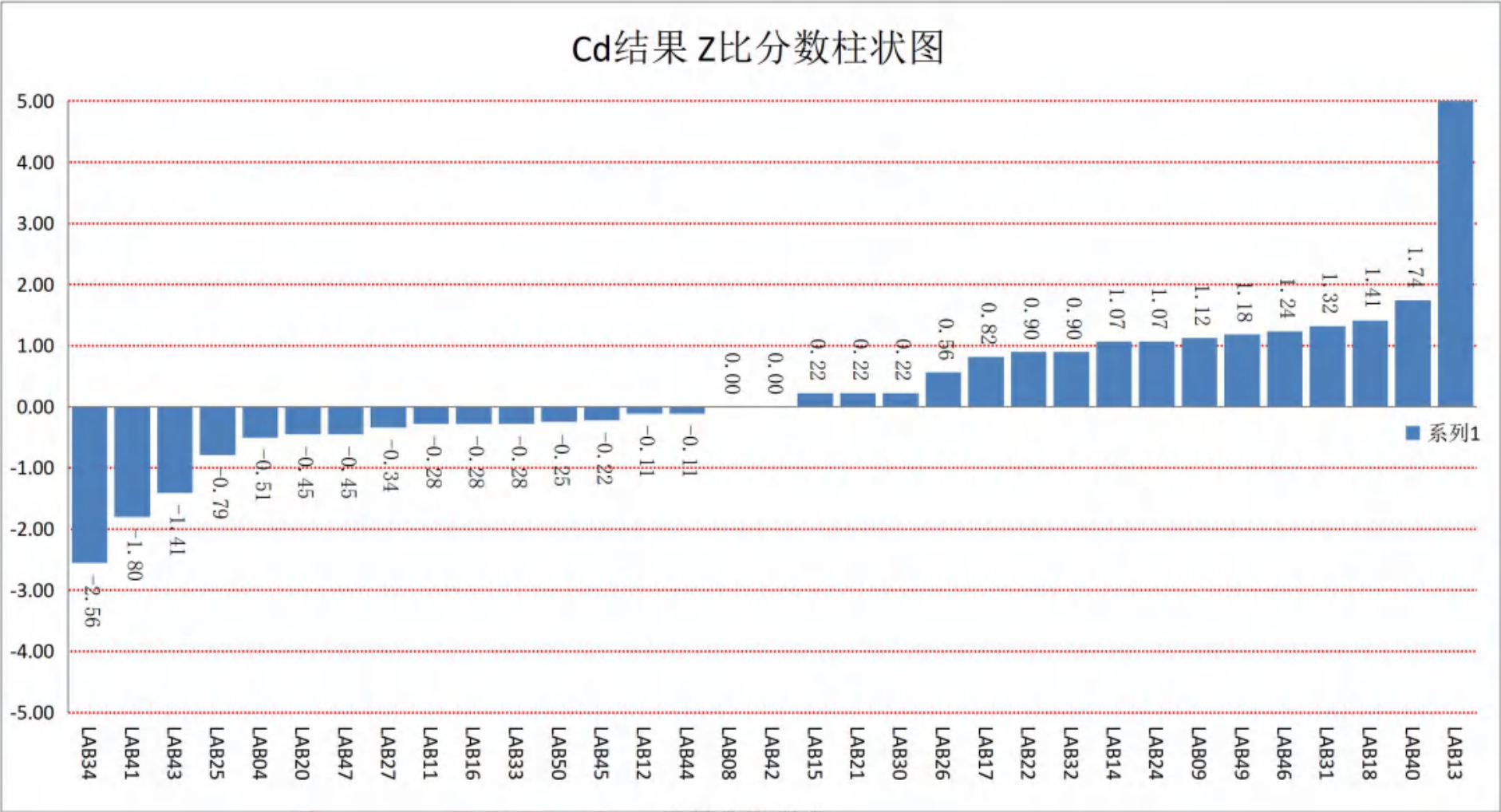




2022 年锌精矿化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-04





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
LAB04	91.4 §	-17.28	-20.4
LAB05	111.1	-0.56	-0.7
LAB08	114.6	2.34	2.8
LAB09	123.3 *	9.76	11.5
LAB11	110.3	-1.27	-1.5
LAB12	112.6	0.68	0.8
LAB13	103.5	-7.00	-8.3
LAB14	117.0	4.38	5.2
LAB15	111.0	-0.71	-0.8
LAB16	112.4	0.52	0.6
LAB17	113.9	1.74	2.1
LAB18	113.1	1.13	1.3
LAB20	112.6	0.68	0.8
LAB21	113.6	1.56	1.8
LAB22	111.5	-0.25	-0.3
LAB24	111.2	-0.55	-0.6
LAB25	110.8	-0.85	-1.0
LAB26	116.9	4.27	5.1
LAB27	112.0	0.20	0.2
LAB28	109.3	-2.12	-2.5
LAB31	111.1	-0.57	-0.7
LAB32	111.3	-0.39	-0.5

2022 年锌精矿化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-04

实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB33	111.8	-0.04	0.0
LAB34	109.8	-1.72	-2.0
LAB40	111.4	-0.34	-0.4
LAB41	124.0 *	10.33	12.2
LAB42	111.2	-0.51	-0.6
LAB43	112.6	0.68	0.8
LAB44	112.0	0.17	0.2
LAB45	111.4	-0.34	-0.4
LAB46	108.2	-3.05	-3.6
LAB47	109.7	-1.78	-2.1
LAB49	111.8	-0.02	0.0
LAB50	112.5	0.61	0.7
结果数	34		
总体平均值 (g/t)	111.8	未剔除异常值	
稳健平均值 (g/t)	111.8	指定值	
标准化 IQR	1.181		
稳健 CV (%)	1.0568		
最大值 (g/t)	124.00		
最小值 (g/t)	91.38		
极差 (g/t)	32.62		

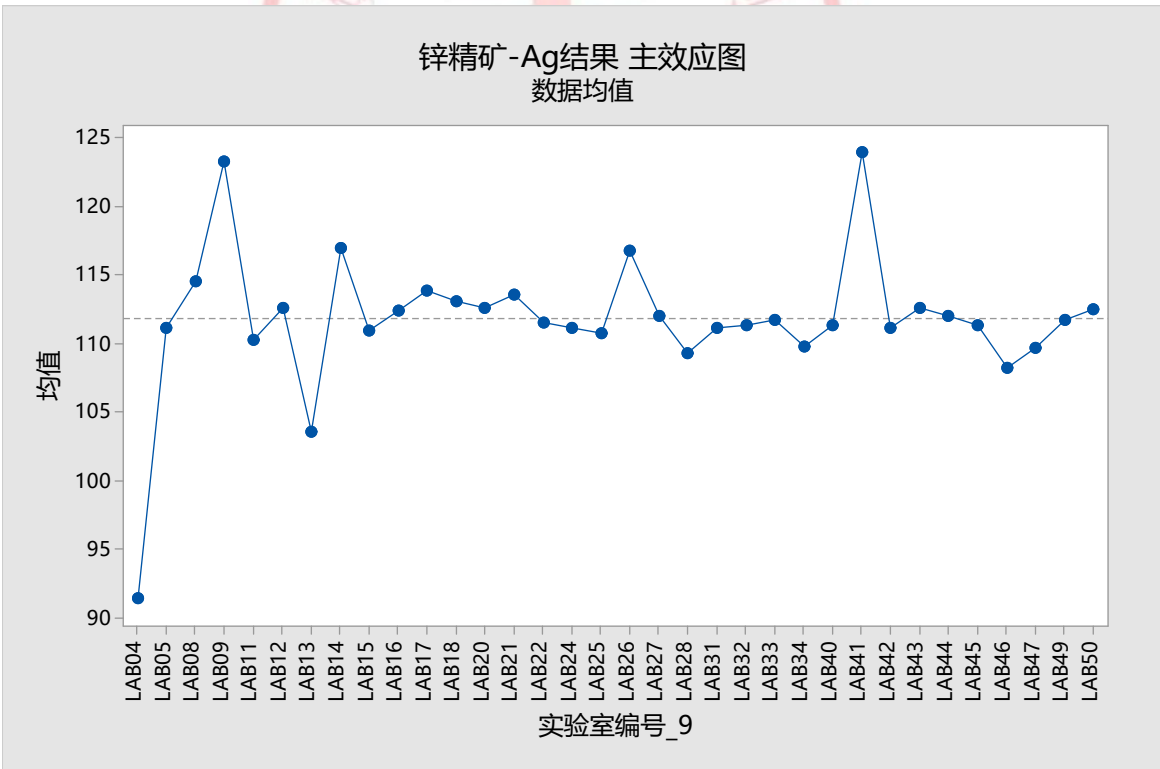
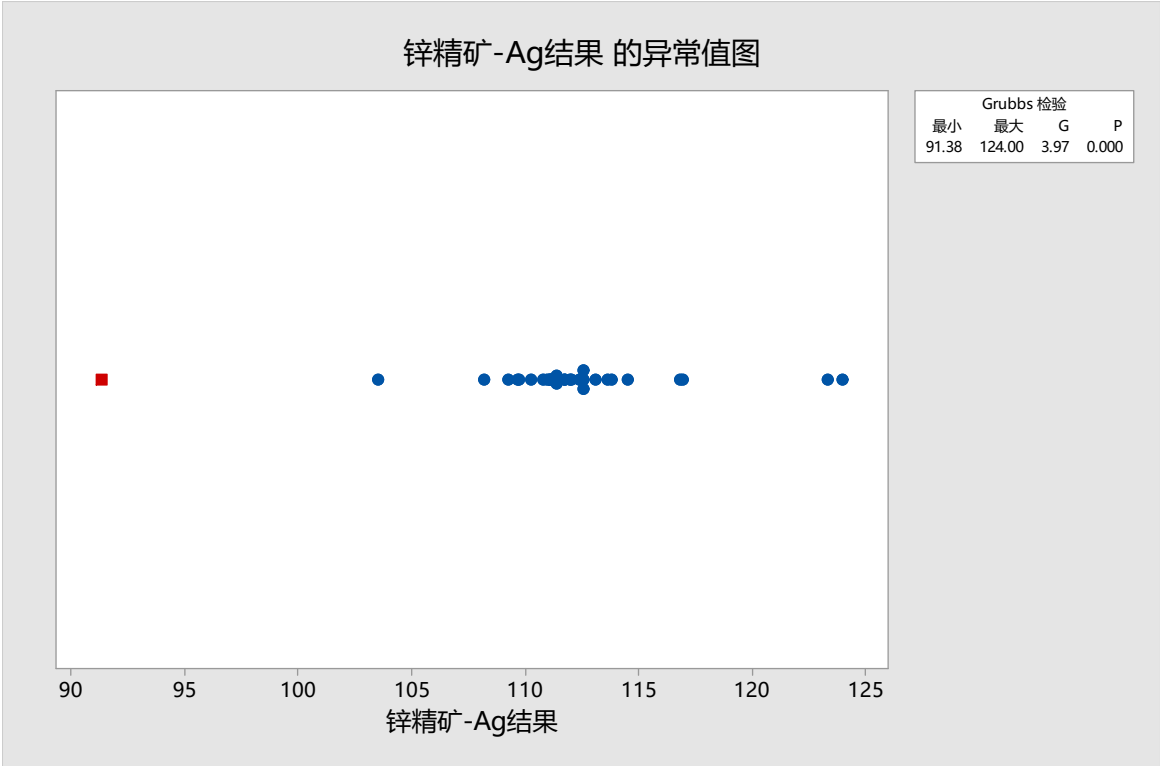
注: 加 § 号的数值为离群值, 加*号的数值为可疑值

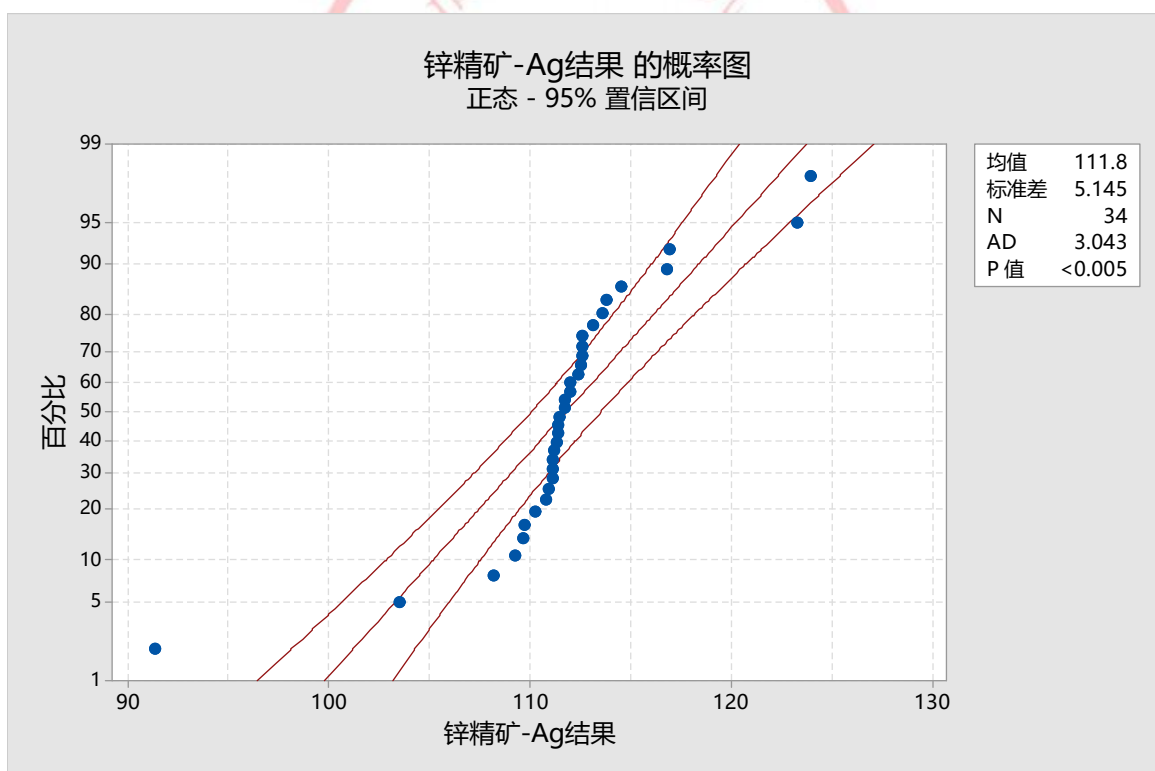
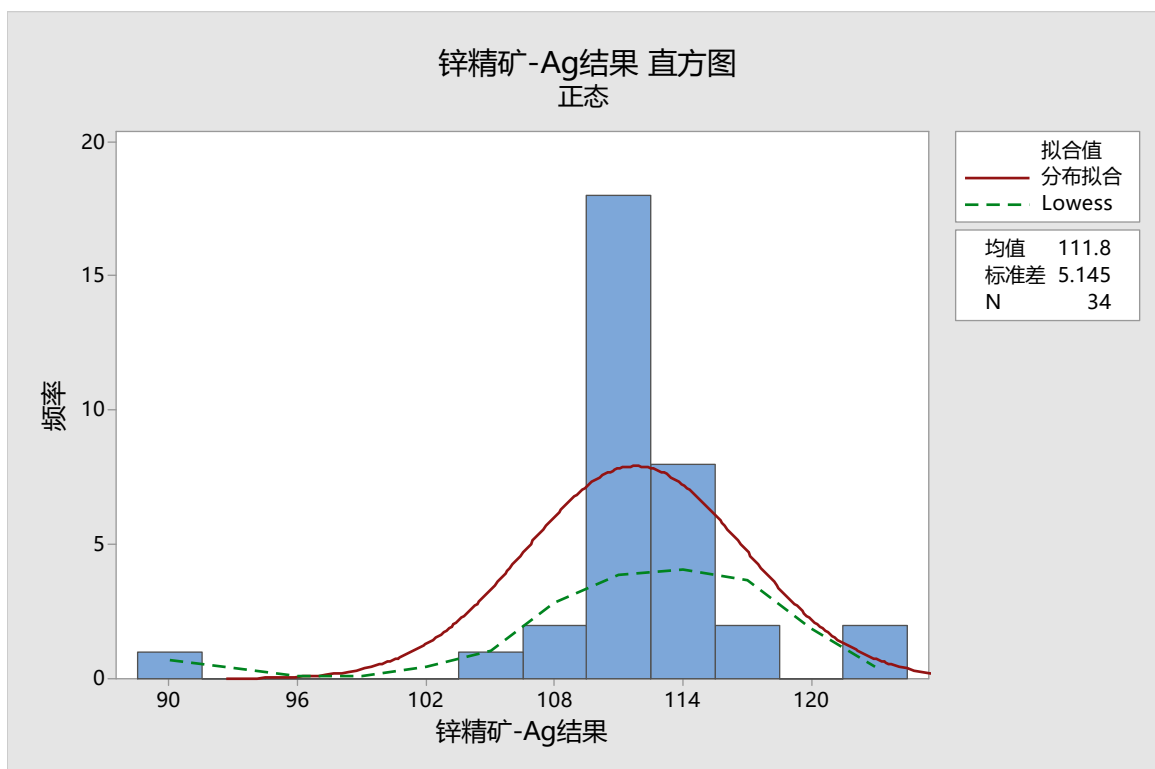
根据 GB/T 8151.12-2012 方法规定, 当中位值为 111.8 g/t 时, R 值为 15.0 g/t。根据这个值判定自己实验室是否超差偏离。



本次结果基本上集中在 111g/t 左右, 导致统计 Z 值分数失去量化意义。采用 GB/T 8151.12-2012 规定的 R 值进行判定。参与锌精矿 Ag 量分析的实验室有 34 家, 各实验室的结果与总体平均值差值 $\leq 10\text{g/t}$, 有 31 家结果为满意, $10\text{g/t} < \text{差值} < 15\text{g/t}$, 有 2 家结果为可疑, 差值 $\geq 15\text{g/t}$, 有 1 家结果为不满意。

27 家采用《GB/T 8151.12-2012 锌精矿化学分析方法 第 12 部分: 银量的测定 火焰原子吸收光谱法》分析, 3 家采用《GB/T 8151.19-2012 锌精矿化学分析方法 第 19 部分: 金和银含量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法》, 1 家采用《YS/T 461.10-2013 混合铅锌精矿化学分析方法 第 10 部分: 金量与银量的测定 火试金法》, 3 家采用企标分析。

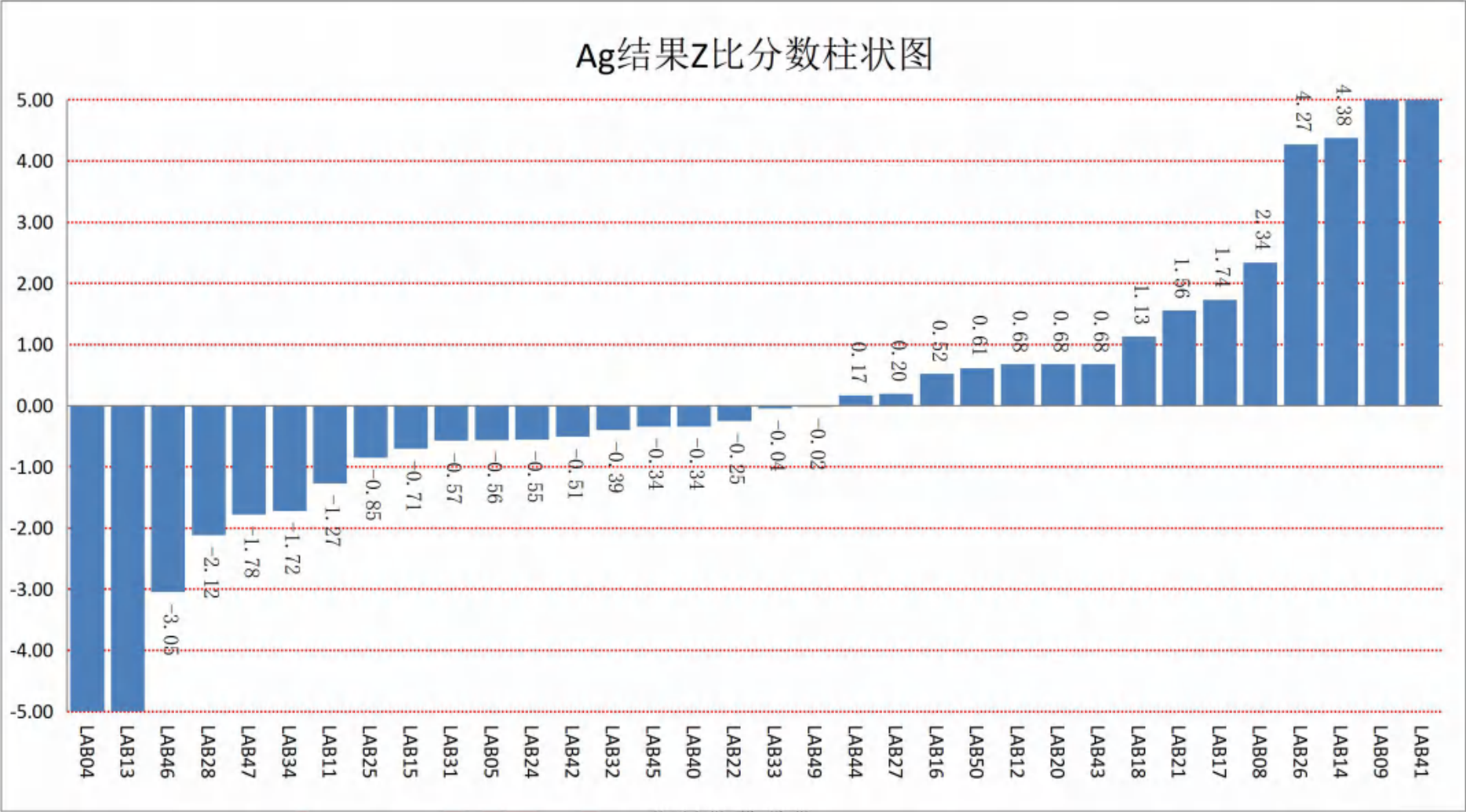




2022 年锌精矿化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-04



附录 A 参与单位: (排名按首字拼音顺序)

安徽省有色金属材料质量监督检验站有限公司
巴彦淖尔紫金有色金属有限公司中心化验室
北矿检测技术有限公司
北矿检测技术有限公司徐州实验室
赤峰中色锌业有限公司
大冶有色设计研究院有限公司
防城港市东途矿产检测有限公司
广西国华计量检测有限公司河池分公司
汉源四环锌锗科技有限公司
汉中锌业公司化验室
河南金利金铅集团有限公司质量管理处
河南豫光金铅股份有限公司检测中心
湖南省桂阳银星有色冶炼有限公司
济源市万洋冶炼(集团)有限公司
江西金德铅业股份有限公司质量检测中心
米特拉检测技术(天津)有限公司
南京金利检验有限公司(英国实验室)
南京金利检验有限公司天津检验技术研究中心
山东恒邦冶炼股份有限公司中心化验室
陕西锌业有限公司中心化验室
上海英斯贝克商品检验有限公司
韶关冶炼厂检验检测中心
水口山有色金属有限责任公司
四川宏达股份有限公司
四川四环锌锗科技有限公司
通标标准技术服务(天津)有限公司
五矿铜业(湖南)有限公司质保中心实验室
永善金沙矿业有限责任公司



有色金属桂林矿产地质测试中心
云南锡业矿冶检测中心有限公司
云南云铜锌业股份有限公司质量检验中心
浙江卧龙矿业有限公司
中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司
株洲冶炼集团股份有限公司质量检测中心



附录 B 北矿检测技术股份有限公司锌精矿样品均匀性检验报告

测试单位: 北矿检测技术股份有限公司

测试日期: 2022. 9. 24

实验过程: 将制备好的锌精矿样品随机取 10 个样, 每个样测定 Zn、Cd、Ag 含量, 重复测定 2 次, 进行样品均匀性检验。

1. Zn 的测定

水平 j	Zn 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	50.63	50.23	50.43	0.0800	50.71	0.1540
2	50.63	50.86	50.75	0.0264		0.0028
3	50.72	50.10	50.41	0.1922		0.1770
4	50.56	50.43	50.50	0.0085		0.0903
5	50.69	51.21	50.95	0.1352		0.1176
6	50.74	50.68	50.71	0.0018		0.0000
7	50.58	50.48	50.53	0.0050		0.0630
8	51.06	51.34	51.20	0.0392		0.4851
9	50.45	50.94	50.70	0.1200		0.0003
10	50.79	51.03	50.91	0.0288		0.0820

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 1.172$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.1303$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.637$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0637$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 2.04$$

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

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

2. Cd 的测定

水平 j	Cd 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	0.089	0.091	0.090	0.000002	0.090	0.000001
2	0.091	0.092	0.092	0.000001		0.000008
3	0.093	0.089	0.091	0.000008		0.000005
4	0.085	0.090	0.088	0.000013		0.000008
5	0.087	0.084	0.086	0.000004		0.000032
6	0.090	0.085	0.088	0.000013		0.000008
7	0.092	0.092	0.092	0.000000		0.000013
8	0.089	0.091	0.090	0.000002		0.000001
9	0.095	0.089	0.092	0.000018		0.000013
10	0.086	0.090	0.088	0.000008		0.000005

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 0.000091$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0000101$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.000068$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0000068$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.49$$

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

本实验 $F < F_{0.05}(9, 10)$, 所以整批样品镉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	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	110.0	113.4	111.7	5.78000	110.9	1.17045
2	109.0	111.5	110.3	3.12500		0.93845
3	110.0	106.8	108.4	5.12000		12.85245
4	110.0	114.3	112.2	9.24500		2.95245
5	110.0	112.1	111.1	2.20500		0.02645
6	109.0	115.6	112.3	21.78000		3.72645

水平 j	Au 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{X}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2$
7	112.5	107.6	110.1	12.00500		1.56645
8	108.7	110.3	109.5	1.28000		4.11845
9	113.4	109.8	111.6	6.48000		0.88445
10	109.6	115.1	112.4	15.12500		4.00445

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 32.241$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 3.5823$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 82.145$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 8.2145$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.44$$

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

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

附录 C 大冶有色设计研究院有限公司锌精矿样品均匀性检验报告

测试单位: 大冶有色设计研究院有限公司

测试日期: 2022. 9. 24

实验过程: 将制备好的锌精矿样品随机取 10 个样, 每个样测定 Zn、Cd、Ag 含量, 重复测定 2 次, 进行样品均匀性检验。

1. Zn 的测定

水平 j	Zn 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	50.60	51.02	50.81	0.0882	47.70	0.0409
2	50.63	50.89	50.76	0.0338		0.1535
3	50.52	50.33	50.43	0.0181		0.2339
4	50.51	51.11	50.81	0.1800		0.0107
5	50.47	50.37	50.42	0.0050		0.0707
6	50.58	50.98	50.78	0.0800		0.1647
7	50.07	50.45	50.26	0.0722		0.0006
8	51.24	50.67	50.96	0.1625		0.0192
9	50.66	51.23	50.95	0.1625		0.0784
10	50.37	50.78	50.58	0.0841		0.0707

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 1.031$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.115$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.866$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.089$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.29$$

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

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

2. Cd 的测定

水平 j	Cd 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	0.096	0.092	0.094	0.000008	0.090	0.000032
2	0.091	0.088	0.090	0.000005		0.000001
3	0.094	0.091	0.093	0.000005		0.000012
4	0.083	0.094	0.089	0.000061		0.000005
5	0.092	0.089	0.091	0.000005		0.000000
6	0.086	0.088	0.087	0.000002		0.000018
7	0.091	0.090	0.091	0.000001		0.000000
8	0.090	0.086	0.088	0.000008		0.000008
9	0.087	0.088	0.088	0.000001		0.000013
10	0.094	0.090	0.092	0.000008		0.000008

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.000097$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.000011$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.000101$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.000010$$

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

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

本实验 $F < F_{0.05}(9, 10)$, 所以整批样品镉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	109.8	108.7	109.3	0.60500	110.2	1.74845
2	109.5	112.4	111.0	4.20500		1.17045
3	107.3	115.3	111.3	32.00000		2.48645
4	106.7	109.1	107.9	2.88000		10.44245
5	109.0	112.4	110.7	5.78000		0.53045

水平 j	Ag 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{X}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2$
6	106.9	110.0	108.5	4.80500		6.02045
7	113.4	115.1	114.3	1.44500		33.04845
8	106.7	107.3	107.0	0.18000		20.28845
9	110.5	116.1	113.3	15.68000		19.40645
10	111.3	106.2	108.8	13.00500		4.11845

m=10 水平, 每个水平做 n=2 次, 共 20 个数据, N=20。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 99.26$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 11.0289$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 80.585$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 8.0585$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.37$$

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 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:

$$Z = (x - \bar{X}) / \sigma$$

式中: x —实验室测试结果;

$\bar{X}$ —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 ISO13528:2015《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 E 循环比对计划作业指导书

中国矿冶检测机构联盟
能力验证/比对计划作业指导书

实验室名称:

本次样品能力验证计划中, 贵实验室的代码为: LAB**

为保证样品能力验证计划的顺利进行, 特要求参加单位认真遵循下列条款:

1. 样品

此次比对共有 4 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		铅精矿 A		铅精矿 B		锌精矿	
Cu	16-19%	Pb	48-52%	Pb	45-49%	Zn	48-52%
Au	18-21g/t	Au	13-17g/t	Au	14-18g/t	Cd	0.08-0.12%
Ag	130-160g/t	Ag	1000-1200g/t	Ag	1000-1200g/t	Ag	90-130g/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. 样品预处理与检测: 样品在 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: Cu、Pb、Zn=xx.xx%, Cd=0.xxx%。

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: 因今年能力验证时间紧张, 故各单位仅需提交电子版结果表以方便数据统计 (首选 Excel 文件格式), 最迟在 2022 年 12 月 1 日之前报结果, 报送电子版结果前请与纸质版结果仔细核对, 纸质版结果请自行存档, [电子版发送至 bkceshi@bgrimm.com](mailto:bkceshi@bgrimm.com), 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.bkmtc.com> 下载。

4. 保密

比对为联盟能力验证, 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 mail: bkceshi@bgrimm.com 网址: <http://www.bkmtc.com>

矿冶 | 有品质才有市场
科学技术指引未来
有改善才有进步

