

中国矿冶检测机构联盟

China Mining and Metallurgical Inspection Institute Alliance

编号：CAMTA-LC-2022-03



2022 年铅精矿 B 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：北矿检测技术股份有限公司

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

铅精矿B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

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. Pb 的数据分析	8
3. Au 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铅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铅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	35
附录 E 循环比对计划作业指导书	37

一. 前 言

1. 概述

本报告总结了铅精矿中 Pb、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, 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。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铅、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, 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水口山有色金属有限责任公司提供的铅精矿，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 150g，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	铅精矿 B						
	Pb 平行分析结果(%)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB02	47.83	48.06	48.14	47.84	47.85	47.98	47.95
LAB04	47.55	47.43	47.59	47.57			47.54
LAB05	47.35	47.55	47.41	47.50	47.59	47.46	47.48
LAB08	47.68	47.62	47.68	47.70	47.68	47.74	47.68
LAB09	47.58	47.69	47.65				47.64
LAB11	47.59	47.66	47.61	47.59			47.61
LAB12	47.48	47.52					47.50
LAB13	47.69	47.71	47.72	47.73			47.71
LAB14	47.51	47.57	47.54	47.54	47.49	47.53	47.53
LAB15	47.79	47.90	47.69				47.79
LAB16	47.47	47.52	47.48	47.50	47.30		47.45
LAB17	47.68	47.60	47.46	47.38			47.53
LAB18	47.61	47.53	47.48				47.54
LAB20	47.45	47.47	47.41	47.55	47.69	47.67	47.54
LAB21	47.85	47.92	47.83	48.03	47.79		47.88
LAB22	47.46	47.32	47.19	47.43			47.35
LAB24	47.63	47.59					47.61
LAB26	47.54	47.47	47.69	47.53			47.56
LAB28	47.77	47.76	47.65				47.73
LAB30	47.23	47.56	47.22	47.38	47.48		47.37
LAB31	47.65	47.55	47.51	47.61			47.58
LAB32	47.59	47.63	47.64				47.62
LAB33	47.62	47.54	47.42	47.61			47.55
LAB34	47.66	47.7	47.55	47.54			47.61
LAB40	47.84	47.99					47.92
LAB42	47.48	47.50	47.40				47.46

2022 年铅精矿 B 化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-03

实验室编号	铅精矿 B						
	Pb 平行分析结果(%)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB43	47.70	47.61	47.79	47.66	47.82	47.74	47.72
LAB45	47.54	47.55	47.63	47.62			47.59
LAB46	47.56	47.68	47.66	47.69	47.69	47.66	47.66
LAB47	47.57	47.62	47.61	47.6	47.64	47.6	47.61
LAB49	47.75	47.68	47.67	47.78	47.66	47.76	47.72
LAB50	47.68	47.57	47.40	47.40	47.48	47.45	47.50

实验室 编号	铅精矿 B							
	Au 平行分析结果(g/t)							
	1	2	3	4	5	6	7	平均值
LAB02	16.00	15.30	15.10	15.80	15.70	15.90		15.63
LAB04	16.98	17.07	16.98	16.67				16.93
LAB05	14.50	15.60	15.10	15.00	17.00	15.90		15.52
LAB08	14.74	15.42	15.37					15.18
LAB09	15.50	15.60	15.60					15.57
LAB11	15.95	15.93						15.94
LAB12	15.16	15.25						15.21
LAB13	16.30	16.30	16.30	16.60				16.38
LAB14	15.95	15.53						15.74
LAB15	16.00	16.05	15.80					15.95
LAB16	14.62	14.92						14.77
LAB17	16.70	16.70	16.10	15.90				16.35
LAB18	15.60	16.00	16.20					15.93
LAB20	15.98	16.57	15.40	15.80				15.94
LAB21	16.98	17.11	17.05	17.06				17.05
LAB24	16.20	15.98						16.09
LAB26	16.50	16.20	16.60	16.10				16.35
LAB28	16.70	16.93	16.53	16.70				16.72

2022 年铅精矿 B 化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-03

实验室 编号	铅精矿 B							
	Au 平行分析结果(g/t)							
	1	2	3	4	5	6	7	平均值
LAB31	16.83	16.82	17.00	17.19				16.96
LAB32	16.53	17.67	16.73					16.98
LAB33	14.93	14.76	14.63	15.13				14.86
LAB34	14.76	14.76	15.03					14.85
LAB42	15.25	15.37	16.03					15.55
LAB45	15.20	15.80	14.90	15.70	17.50	16.10	15.50	15.81
LAB46	15.49	16.86	15.19	15.79	15.68	16.07		15.85
LAB47	15.88	15.86	15.88	15.90				15.88
LAB49	16.50	16.30	17.30	16.05	16.86			16.60
LAB50	15.19	16.69	15.09	14.89	16.19			15.61

实验室 编号	铅精矿 B							
	Ag 平行分析结果(g/t)							
	1	2	3	4	5	6	7	平均值
LAB02	1109.5	1114.0	1106.2	1107.3	1108.1	1101.5		1107.8
LAB04	1118.5	1134.5	1126.5	1114.5				1123.5
LAB05	1108.2	1124.0	1105.6	1150.0	1118.2	1138.5		1124.1
LAB08	1110.4	1113.0	1114.0					1112.5
LAB09	1089.0	1091.0	1093.0					1091.0
LAB11	1134.1	1124.7						1129.4
LAB12	1113.3	1122.5						1117.9
LAB13	1096.9	1102.4	1103.3	1104.0				1101.7
LAB14	1090.8	1096.1						1093.5
LAB15	1119.8	1124.9	1119.7					1121.5
LAB16	1094.5	1106.5						1100.5
LAB17	1117.4	1122.3	1120.2	1124.9				1121.2
LAB18	1118.0	1102.0	1124.0					1114.7
LAB20	1081.0	1084.5	1094.9	1105.3	1099.0	1100.6		1094.2

2022 年铅精矿 B 化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-03

实验室 编号	铅精矿 B							
	Ag 平行分析结果(g/t)							
	1	2	3	4	5	6	7	平均值
LAB21	1143.2	1142.5	1138.5	1147.6				1143.0
LAB24	1115.0	1117.0						1116.0
LAB26	1130.6	1118.2	1128.8	1125.9				1125.9
LAB28	1096.1	1092.2	1107.9	1098.8				1098.8
LAB30	1135.8	1128.6						1132.2
LAB31	1127.9	1116.4	1113.5	1129.8				1121.9
LAB32	1127.4	1125.9	1134.6					1129.3
LAB33	1095.8	1093.4	1089.2	1066.1				1086.1
LAB34	1087.0	1104.0	1113.0					1101.3
LAB42	1107.0	1114.4	1122.4					1114.6
LAB43	1171.1	1136.6	1168.4	1139.6	1128.7	1141.2		1147.6
LAB45	1100.8	1107.0	1106.6	1113.3	1097.2	1108.4	1099.9	1104.7
LAB46	1115.4	1115.3	1110.3	1125.1	1109.5	1109.8		1114.2
LAB47	1115.1	1115.3						1115.2
LAB49	1121.0	1118.7	1122.3	1122.9	1110.7			1119.1
LAB50	1108.2	1107.9	1110.8	1128.3	1123.0			1115.6

2. Pb 的数据分析

铅精矿 B			
实验室编号	平均值, %	Z 比分数	与中位值的差, %
LAB02	47.95 *	2.94	0.35
LAB04	47.54	-0.55	-0.07
LAB05	47.48	-1.04	-0.12
LAB08	47.68	0.70	0.08
LAB09	47.64	0.34	0.04
LAB11	47.61	0.10	0.01
LAB12	47.50	-0.84	-0.10
LAB13	47.71	0.94	0.11
LAB14	47.53	-0.59	-0.07
LAB15	47.79	1.62	0.19
LAB16	47.45	-1.23	-0.15
LAB17	47.53	-0.59	-0.07
LAB18	47.54	-0.50	-0.06
LAB20	47.54	-0.50	-0.06
LAB21	47.88 *	2.39	0.28
LAB22	47.35 *	-2.10	-0.25
LAB24	47.61	0.08	0.01
LAB26	47.56	-0.36	-0.04
LAB28	47.73	1.06	0.13
LAB30	47.37	-1.90	-0.23
LAB31	47.58	-0.17	-0.02

2022 年铅精矿 B 化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-03

铅精矿 B			
实验室编号	平均值, %	Z 比分数	与中位值的差, %
LAB32	47.62	0.17	0.02
LAB33	47.55	-0.44	-0.05
LAB34	47.61	0.10	0.01
LAB40	47.92 *	2.65	0.32
LAB42	47.46	-1.18	-0.14
LAB43	47.72	1.01	0.12
LAB45	47.59	-0.13	-0.02
LAB46	47.66	0.48	0.06
LAB47	47.61	0.06	0.01
LAB49	47.72	0.98	0.12
LAB50	47.50	-0.87	-0.10
结果数	32		
总体平均值 (%)	47.61	未剔除异常值	
稳健平均值 (%)	47.61	指定值	
标准化 IQR	0.119		
稳健 CV (%)	0.25		
最大值 (%)	47.95		
最小值 (%)	47.35		
极差 (%)	0.60		

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



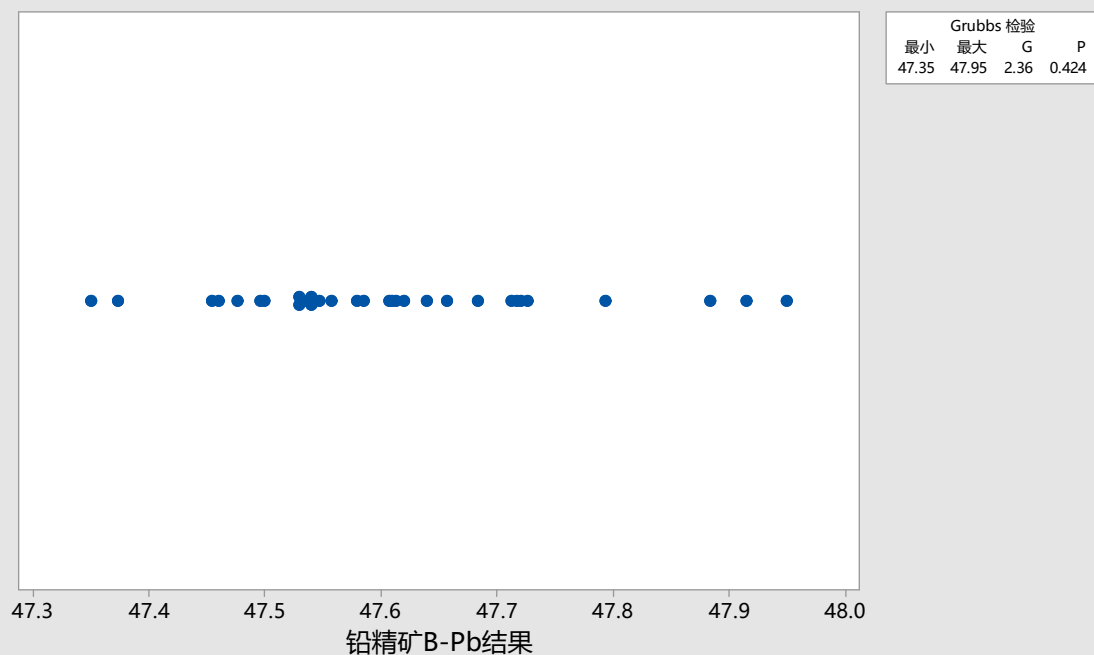
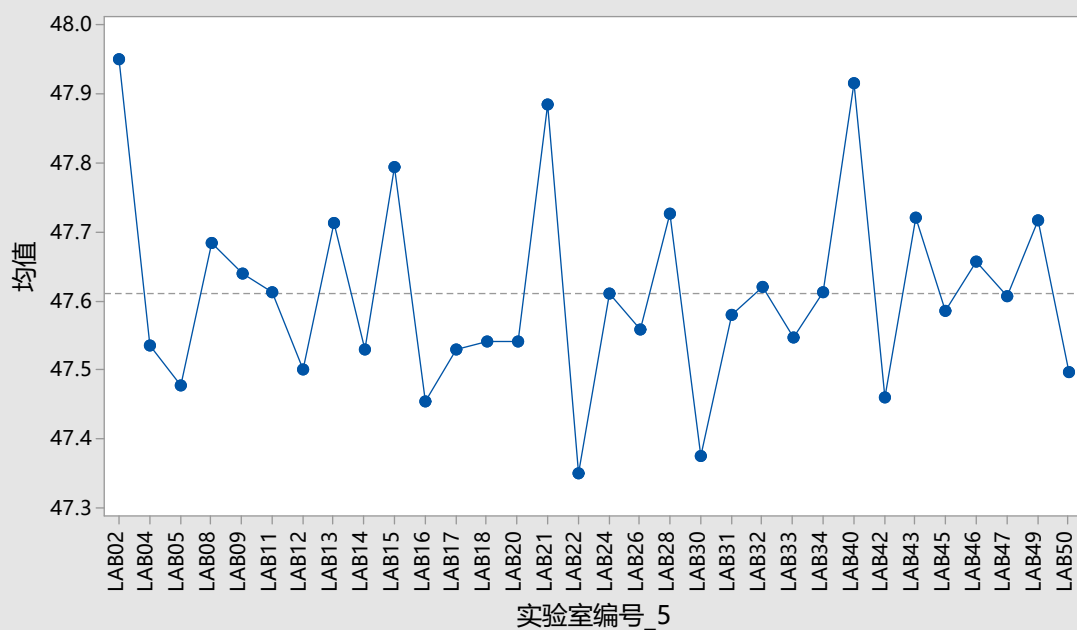
根据 GB/T8152.1-2006 方法规定计算 R 值,中位值=47.96%时 R 值=0.36%, 各实验室根据采用的方法判断是否超差偏离。

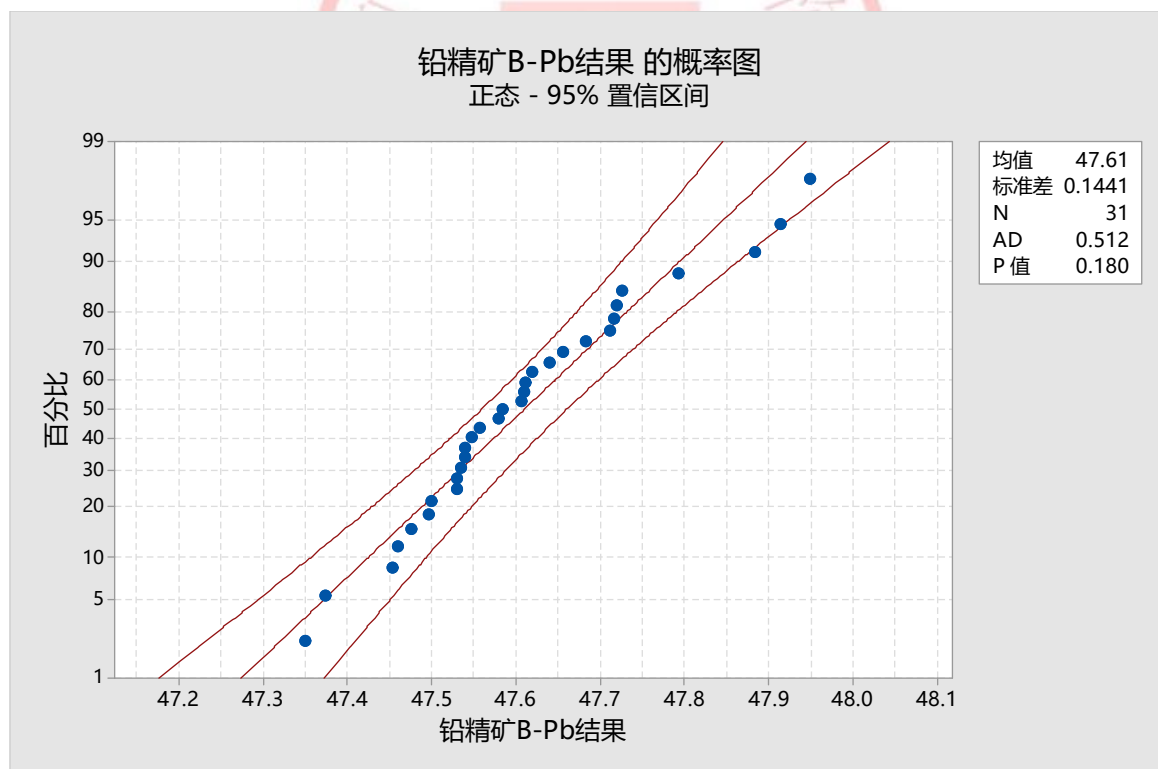
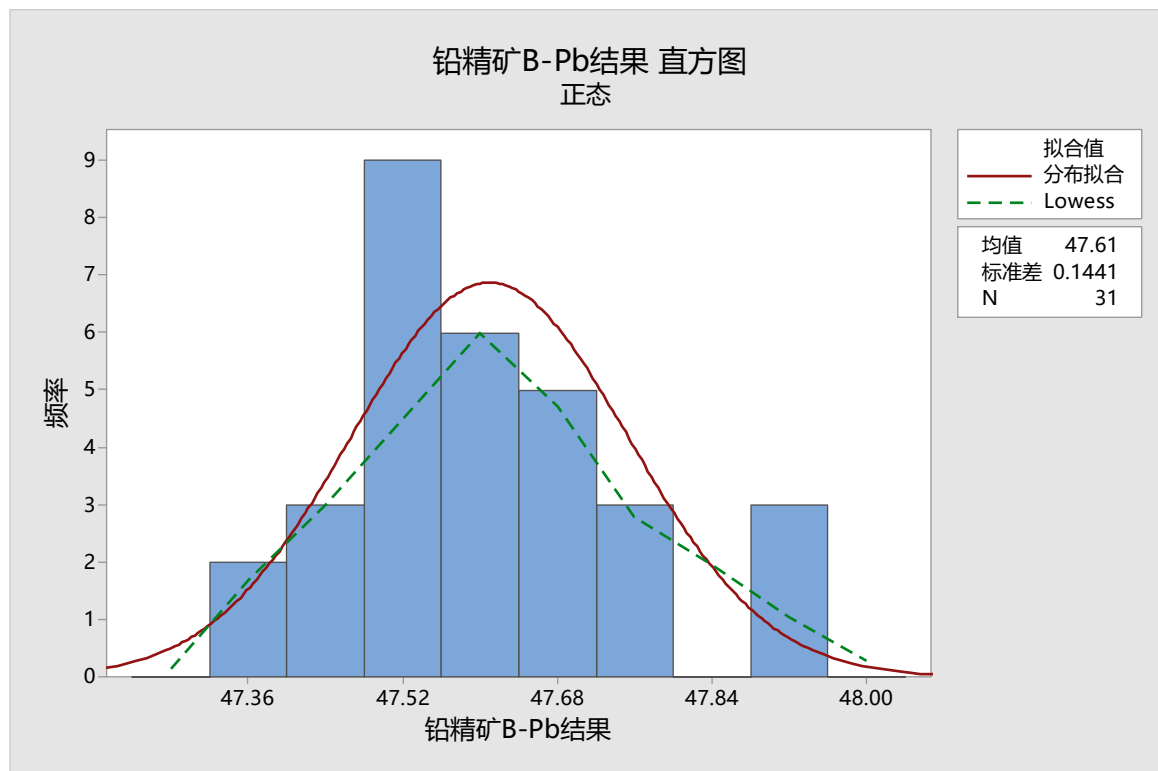
参与铅精矿 B Pb 量分析的实验室有 32 家, $|Z| \leq 2$ 的有 28 家, $2 < |Z| < 3$ 有 4 家, $|Z| \geq 3$ 的有 0 家。

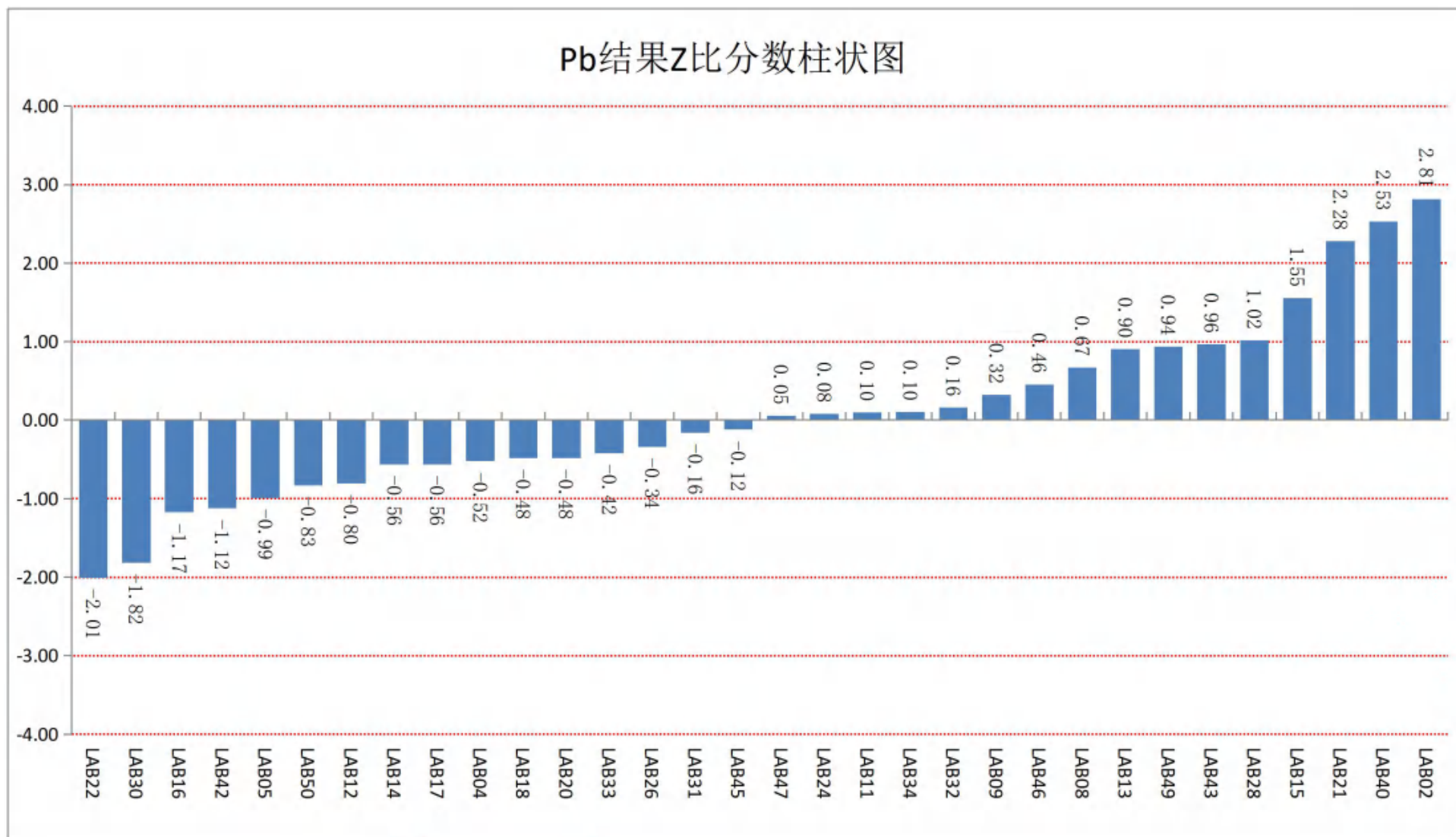
26 家采用《GB/T 8152.1-2006 铅精矿化学分析方法 铅量的测定 酸溶解-EDTA 滴定法》分析, 6 家采用企业标准。



铅精矿B-Pb结果 的异常值图

铅精矿B-Pb结果 主效应图
数据均值







3. Au 的数据分析

铅精矿 B			
实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB02	15.63	-0.50	-0.30
LAB04	16.93	1.69	1.00
LAB05	15.52	-0.70	-0.41
LAB08	15.18	-1.28	-0.75
LAB09	15.57	-0.62	-0.36
LAB11	15.94	0.02	0.01
LAB12	15.21	-1.23	-0.73
LAB13	16.38	0.75	0.45
LAB14	15.74	-0.32	-0.19
LAB15	15.95	0.03	0.02
LAB16	14.77	-1.97	-1.16
LAB17	16.35	0.71	0.42
LAB18	15.93	0.01	0.00
LAB20	15.94	0.01	0.01
LAB21	17.05	1.90	1.12
LAB24	16.09	0.27	0.16
LAB26	16.35	0.71	0.42
LAB28	16.72	1.33	0.79
LAB31	16.96	1.75	1.03
LAB32	16.98	1.77	1.05
LAB33	14.86	-1.81	-1.07



铅精矿 B			
实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB34	14.85	-1.83	-1.08
LAB42	15.55	-0.64	-0.38
LAB45	15.81	-0.20	-0.12
LAB46	15.85	-0.14	-0.08
LAB47	15.88	-0.08	-0.05
LAB49	16.60	1.14	0.67
LAB50	15.61	-0.54	-0.32
结果数	28		
总体平均值 (g/t)	15.93	未剔除异常值	
稳健平均值 (g/t)	15.93	指定值	
标准化 IQR	0.590		
稳健 CV (%)	3.7034		
最大值 (g/t)	17.05		
最小值 (g/t)	14.77		
极差 (g/t)	2.28		

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

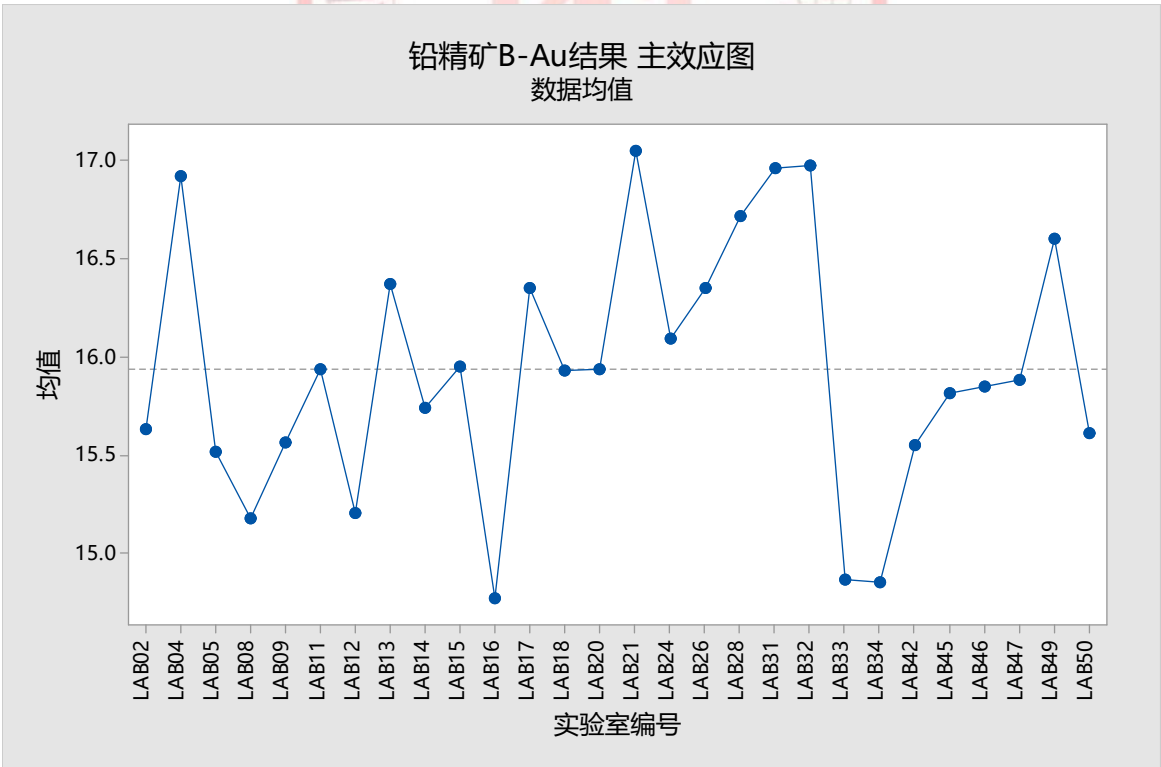
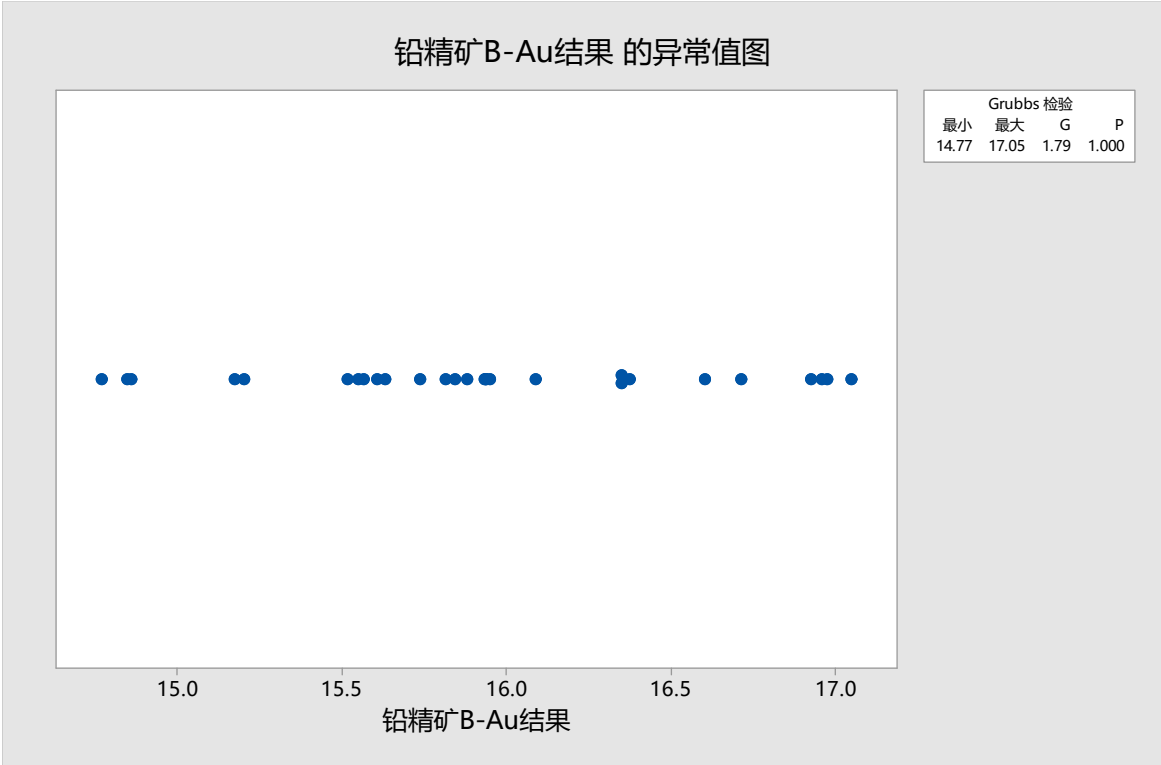
根据 GB/T 8152.10-2006 中 Au 的绝对误差公式为: $C_{Au}=15.93$, $P=0.1291*15.93+0.3987=2.45$ g/t, 各实验室根据采用的方法判断是否超差偏离。

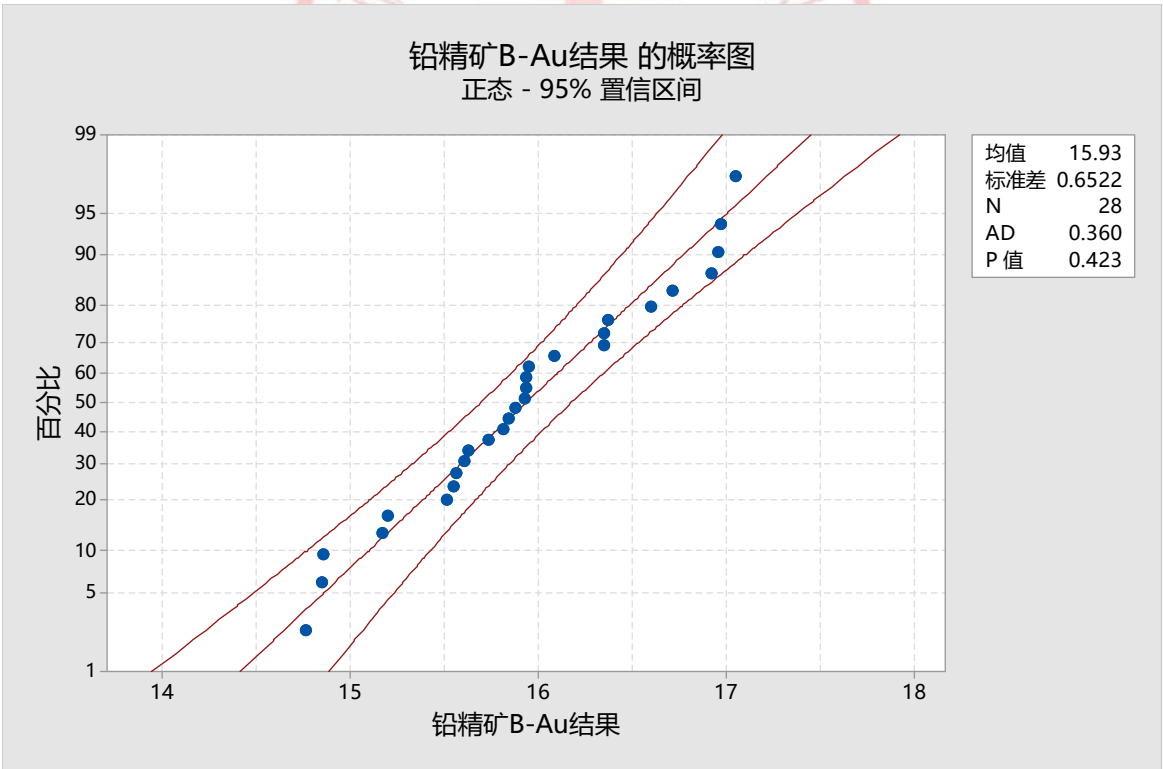
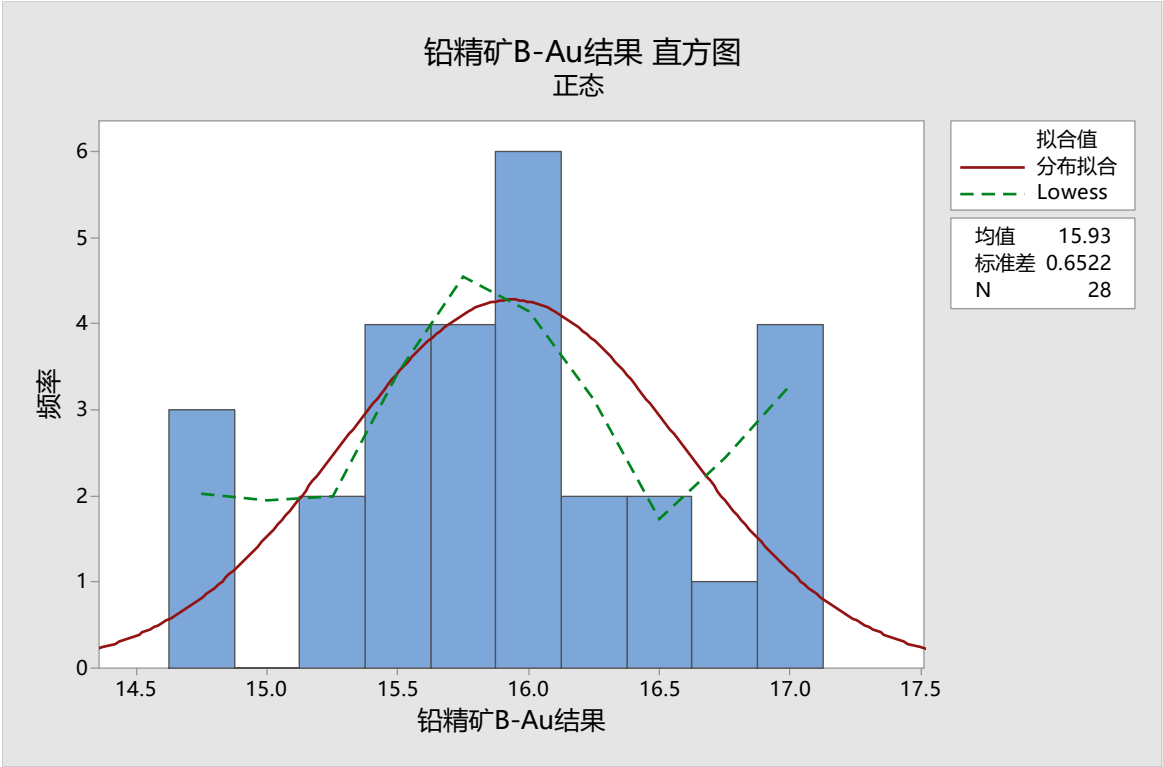


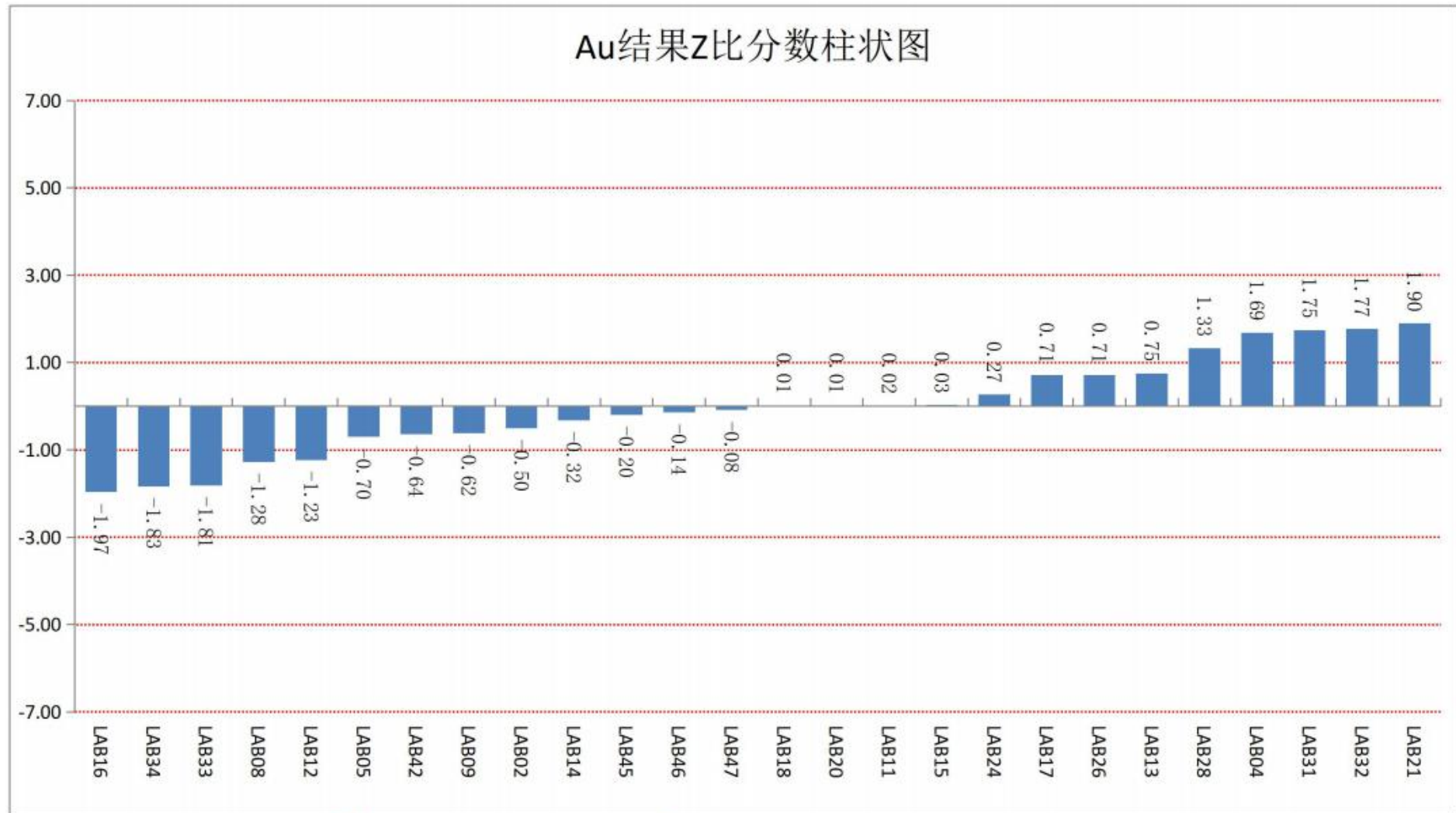
参与铅精矿 B Au 量分析的实验室有 28 家， $|Z| \leq 2$ 的有 28 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 0 家， $|Z| \geq 3$ 有 0 家。

20 家采用《GB/T 8152.10-2006 铅精矿化学分析方法 银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法》分析，2 家采用《GB/T 7739.1-2019 金精矿化学分析方法 第 1 部分：金量和银量的测定》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》分析，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》分析，4 家采用企标分析。











4. Ag 的数据分析

铅精矿 B			
实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB02	1107.8	-0.42	-6.50
LAB04	1123.5	0.60	9.20
LAB05	1124.1	0.64	9.80
LAB08	1112.5	-0.12	-1.80
LAB09	1091.0	-1.52	-23.30
LAB11	1129.4	0.99	15.10
LAB12	1117.9	0.24	3.60
LAB13	1101.7	-0.82	-12.60
LAB14	1093.5	-1.36	-20.80
LAB15	1121.5	0.47	7.20
LAB16	1100.5	-0.90	-13.80
LAB17	1121.2	0.45	6.90
LAB18	1114.7	0.03	0.40
LAB20	1094.2	-1.31	-20.10
LAB21	1143.0	1.87	28.70
LAB24	1116.0	0.11	1.70
LAB26	1125.9	0.76	11.60
LAB28	1098.8	-1.01	-15.50
LAB30	1132.2	1.17	17.90
LAB31	1121.9	0.50	7.60
LAB32	1129.3	0.98	15.00

2022 年铅精矿 B 化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-03

铅精矿 B			
实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB33	1086.1	-1.84	-28.20
LAB34	1101.3	-0.85	-13.00
LAB42	1114.6	0.02	0.30
LAB43	1147.6 *	2.18	33.30
LAB45	1104.7	-0.63	-9.60
LAB46	1114.2	-0.01	-0.10
LAB47	1115.2	0.06	0.90
LAB49	1119.1	0.31	4.80
LAB50	1115.6	0.08	1.30
结果数	30		
总体平均值 (g/t)	1114.6	未剔除异常值	
稳健平均值 (g/t)	1114.6	指定值	
标准化 IQR	15.308		
稳健 CV (%)	1.3738		
最大值 (g/t)	1147.60		
最小值 (g/t)	1086.10		
极差 (g/t)	61.50		

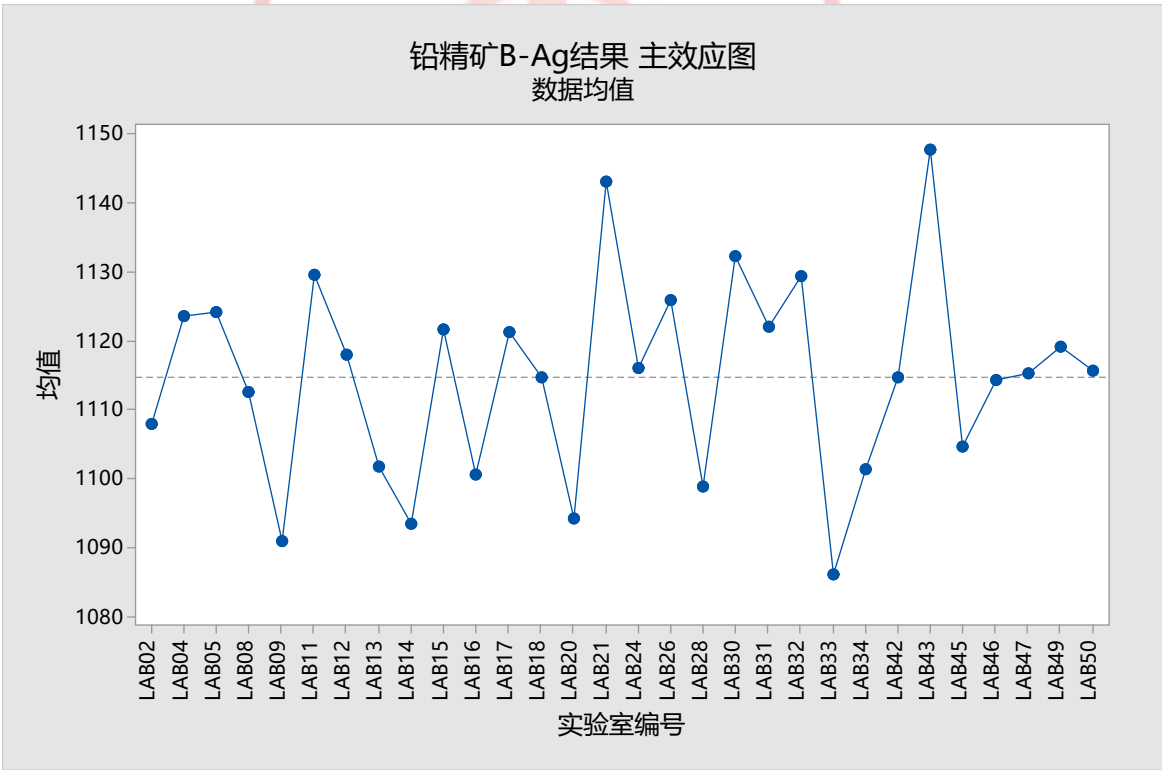
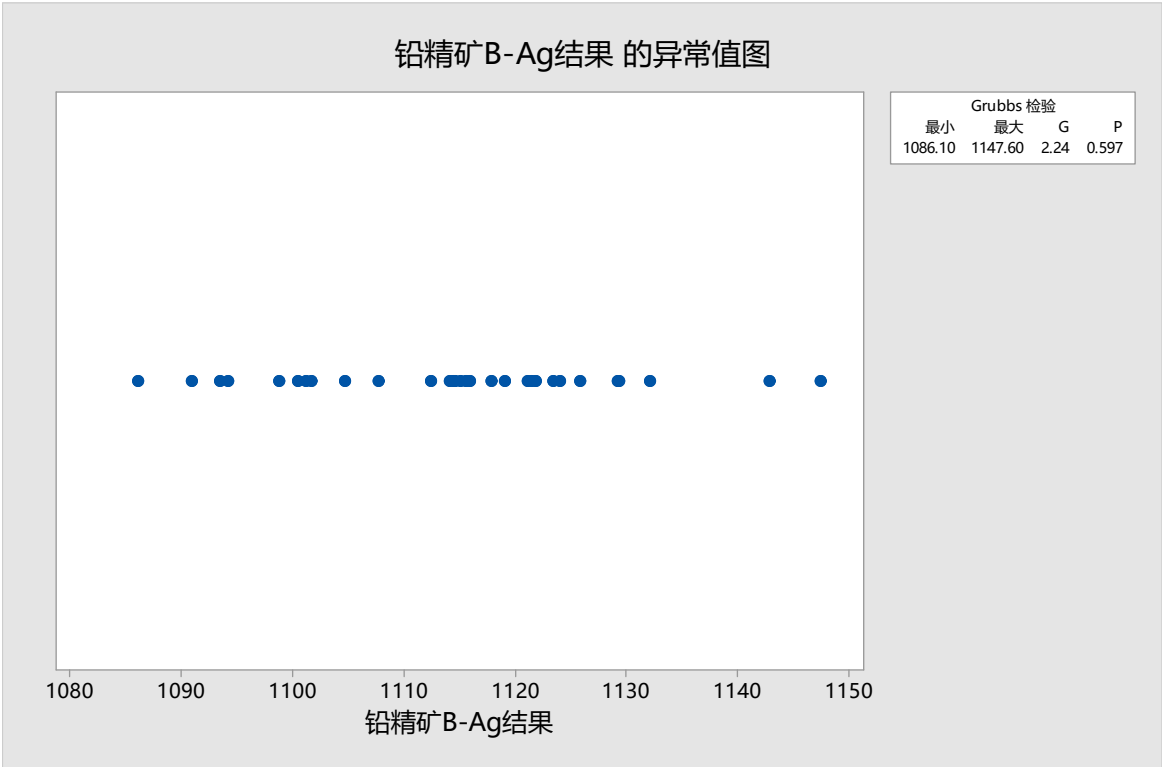
注: 加 § 号的数值为离群值, 即 $|Z| \geq 3$; 加*号的数值为可疑值, 即 $2 < |Z| < 3$ 。

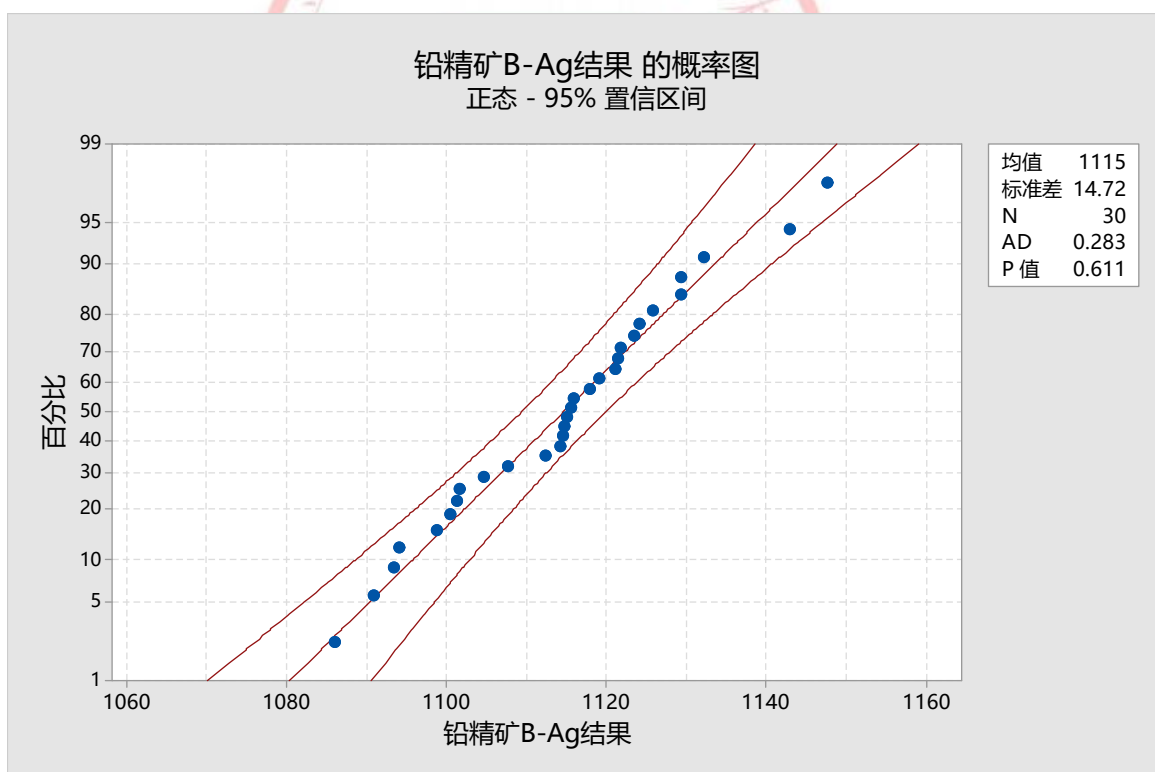
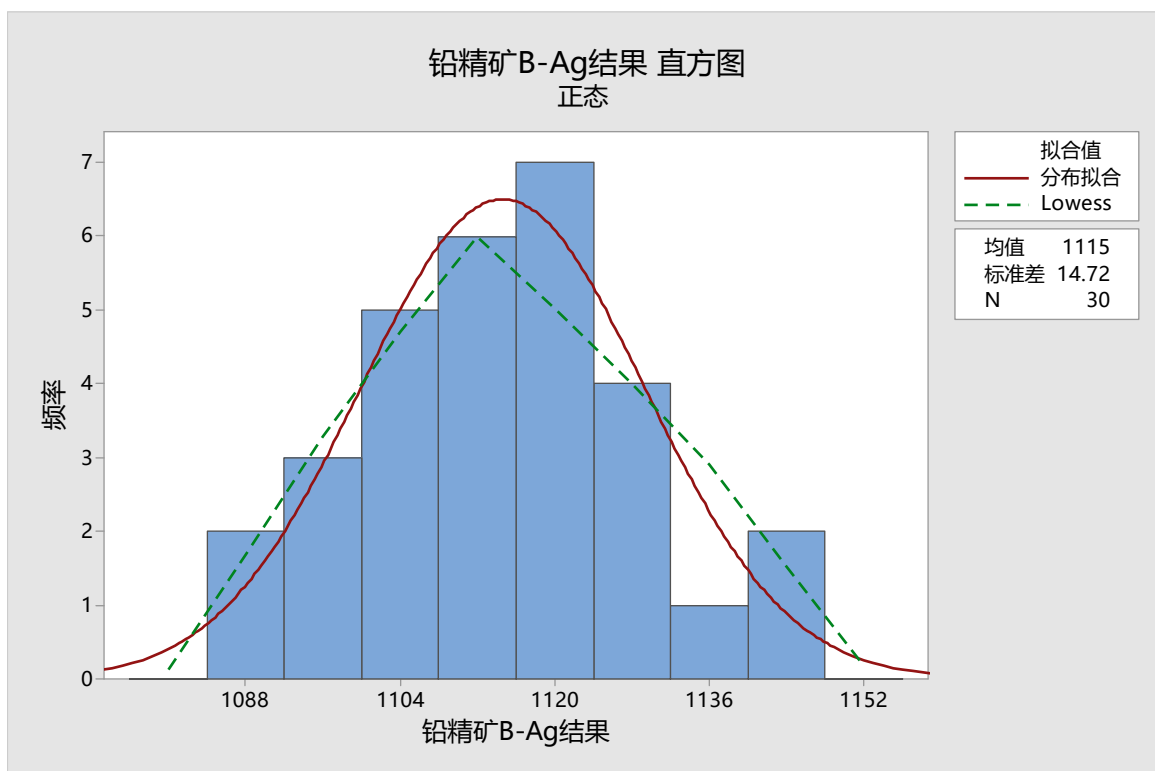
根据 GB/T8152.10-2006 中实验室间 Ag 的绝对误差公式为:
 $P = 0.0378 \times 1114.3 + 24.457 = 66.6 \text{ g/t}$ 。各实验室根据采用的方法判断是否超差偏离。



参与铅精矿 B Ag 量分析的实验室有 30 家, $|Z| \leq 2$ 的有 29 家, $2 < |Z| < 3$ 的有 1 家, $|Z| \geq 3$ 的有 0 家。

21 家采用《GB/T 8152.10-2006 铅精矿化学分析方法 银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法》分析, 2 家采用《GB/T 7739.2-2019 金精矿化学分析方法 第 2 部分: 银量的测定 火焰原子吸收光谱法》分析, 1 家采用《GB/T 7739.1-2019 金精矿化学分析方法 第 1 部分: 金量和银量的测定》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 金和银量测定 火试金重量法和原子吸收光谱法》分析, 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》分析, 4 家采用企标分析。



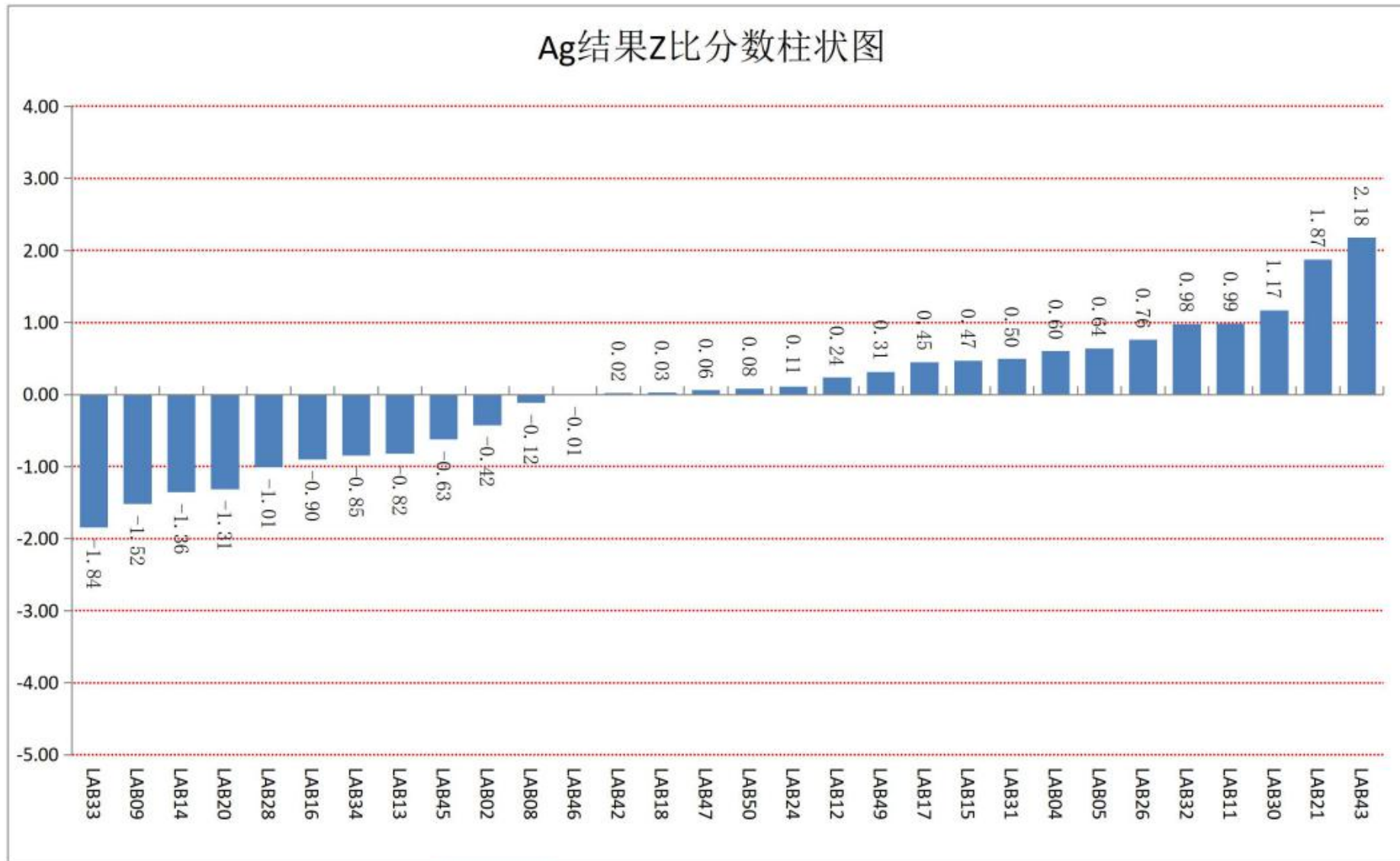


2022 年铅精矿 B 化学成分分析能力验证结果报告

编号: CAMTA-LC-2022-03



Ag结果Z比分数柱状图





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
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
河南中原黄金冶炼厂有限责任公司研发中心
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
烟台市金奥环保科技有限公司
永善金沙矿业有限责任公司

2022 年铅精矿 B 化学成分分析能力验证结果报告

编号: CAMTA-LC-2022-03



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铅精矿样品均匀性检验报告

实验单位: 北矿检测技术股份有限公司

日期: 2022. 9. 26

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

1. 铅精矿 B Pb 的测定

水平 j	Pb 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	47.57	48.12	47.85	0.1512	47.92	0.0035
2	47.62	47.23	47.43	0.0761		0.0707
3	47.61	47.11	47.36	0.1250		0.0119
4	47.6	47.95	47.78	0.0613		0.0011
5	47.64	48.14	47.89	0.1250		0.0208
6	47.6	47.23	47.42	0.0685		0.0104
7	47.58	47.86	47.72	0.0392		0.0029
8	48.06	47.54	47.80	0.1352		0.0212
9	47.67	48.13	47.90	0.1058		0.0046
10	48.01	47.77	47.89	0.0288		0.0229

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 0.843$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.094$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.916$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.092$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.02$$

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

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

2. 铅精矿 B Au 的测定

水平 j	Au 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_j$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{X}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2$
1	15.88	16.43	16.16	0.15125	15.90	0.12954
2	15.86	15.74	15.80	0.00720		0.02020
3	15.88	16.23	16.06	0.06125		0.04774
4	15.90	15.94	15.92	0.00080		0.00076
5	16.12	15.87	16.00	0.03125		0.01786
6	15.78	16.00	15.89	0.02420		0.00022
7	15.46	15.67	15.57	0.02205		0.22512
8	15.99	16.14	16.07	0.01125		0.05412
9	15.34	15.89	15.62	0.15125		0.16302
10	16.22	15.67	15.95	0.15125		0.00396

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.6625$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.07362$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.6117$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.06117$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.20$$

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. 铅精矿 B 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	1115.1	1115.3	1115.2	0.020	1112.1	19.1581
2	1127.5	1101.4	1114.5	340.605		10.9981
3	1089.4	1120.3	1104.9	477.405		105.2700
4	1106.7	1089.8	1098.3	142.805		383.9220
5	1092.3	1127.5	1109.9	619.520		9.7240
6	1097.5	1118.1	1107.8	212.180		37.0660
7	1124.5	1098.9	1111.7	327.680		0.3280
8	1121.6	1125.3	1123.5	6.845		257.4181
9	1108.6	1104.3	1106.5	9.245		63.9580
10	1123.5	1134.5	1129.0	60.500		570.8821

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 1458.7$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 162.08$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 2196.8$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 2.1968$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.74$$

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铅精矿样品均匀性检验报告

实验单位: 大冶有色设计研究院有限公司

测试日期: 2022. 9. 25

实验过程: 将制备好的铅精矿样品随机取 20 个样, 每个样测定 Pb、Au、Ag 含量, 重复测定 2 次, 进行样品均匀性检验。

1. 铅精矿 B Pb 的测定

水平 j	Pb 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_j$	$\sum_{j=1}^{ni} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2$	$\bar{X}$	$ni (\bar{x}_j - \bar{X})^2$
1	47.56	47.76	47.66	0.0200	47.64	0.0012
2	47.68	47.43	47.56	0.0313		0.0128
3	47.66	48.04	47.85	0.0722		0.0924
4	47.66	47.44	47.55	0.0317		0.0145
5	47.84	47.50	47.67	0.0293		0.0024
6	47.94	47.38	47.66	0.0784		0.0012
7	47.60	48.04	47.82	0.0968		0.0684
8	47.84	47.36	47.60	0.1152		0.0025
9	47.53	47.25	47.39	0.0392		0.1201
10	47.34	47.69	47.52	0.0516		0.0288
11	48.01	47.69	47.85	0.0257		0.0924
12	47.69	47.66	47.68	0.0705		0.0032
13	47.81	47.31	47.56	0.1250		0.0113
14	47.42	47.03	47.23	0.0761		0.3362
15	47.49	47.87	47.68	0.0722		0.0040
16	47.40	47.77	47.59	0.0685		0.0050
17	48.13	47.63	47.88	0.1250		0.1200
18	47.54	47.86	47.70	0.0512		0.0084
19	47.39	47.54	47.47	0.0112		0.0578
20	47.91	47.71	47.81	0.0200		0.0612

$m=20$ 水平, 每个水平做 $n=2$ 次, 共 40 个数据, $N=40$ 。自由度 $f_1=m-1=19$, $f_2=N-m=40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 1.044$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.05495$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 1.211$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.06055$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.91$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(19, 20) = 2.14$

本实验 $F < F_{0.05}(19, 20)$, 所以整批样品铅的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。

2. 铅精矿 B 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	15.89	15.67	15.78	0.0242	15.85	0.0110
2	15.91	16.08	16.00	0.0144		0.0398
3	15.36	15.79	15.58	0.0924		0.1557
4	16.04	15.74	15.89	0.0450		0.0026
5	16.33	15.94	16.14	0.0760		0.1579
6	16.07	15.74	15.91	0.0545		0.0052
7	16.16	16.34	16.25	0.0162		0.3136
8	15.49	15.85	15.67	0.0648		0.0677
9	16.35	15.77	16.06	0.1682		0.0849
10	15.86	15.52	15.69	0.0578		0.0538
11	15.87	15.58	15.73	0.0420		0.0333
12	15.62	16.01	15.82	0.0761		0.0030
13	16.04	15.54	15.79	0.1250		0.0082
14	15.68	15.72	15.70	0.0008		0.0474
15	15.82	16.21	16.02	0.0761		0.0518
16	16.00	15.73	15.87	0.0364		0.0002
17	15.74	15.99	15.87	0.0313		0.0002
18	16.07	15.67	15.87	0.0800		0.0005
19	15.93	15.67	15.80	0.0338		0.0058
20	15.58	15.79	15.69	0.0220		0.0571

$m=20$ 水平, 每个水平做 $n=2$ 次, 共 40 个数据, $N=40$ 。

自由度 $f_1=m-1=19$, $f_2=N-m=40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 1.0999$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.05789$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 1.1371$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.05686$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.02$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(19, 20) = 2.14$

本实验 $F < F_{0.05}(19, 20)$, 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. 铅精矿 B 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	1115.4	1096.3	1105.9	182.4	1113.1	105.8
2	1121.6	1115.6	1118.6	18.0		60.0
3	1110.3	1121.1	1115.7	58.3		13.3
4	1108.3	1096.4	1102.4	70.8		232.1
5	1135.4	1099.8	1117.6	633.7		40.1
6	1101.7	1123.5	1112.6	237.6		0.5
7	1115.3	1131.7	1123.5	134.5		215.4
8	1125.1	1107.1	1116.1	162.0		17.7
9	1098.6	1120.5	1109.6	239.8		25.5
10	1117.5	1101.6	1109.6	126.4		25.5
11	1121.4	1098.1	1109.8	271.4		22.7
12	1095.3	1114.3	1104.8	180.5		138.5
13	1109.5	1136.9	1123.2	375.4		203.1
14	1109.8	1124.4	1117.1	106.6		31.6
15	1132.3	1116.6	1124.5	123.2		256.6
16	1078.6	1100.7	1089.7	244.2		1101.9
17	1095.4	1124.3	1109.9	417.6		21.4
18	1104.3	1134.1	1119.2	444.0		73.9



水平 j	Ag 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_j$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{X}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2$
19	1112.9	1101.2	1107.1	68.4		73.8
20	1143.4	1108.6	1126.0	605.5		331.7

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

自由度 $f_1=m-1=19$, $f_2=N-m=40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 2991.2$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 157.434$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 4700.5$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 235.023$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.67$$

在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下, 临界值 $F_{0.05}(19, 20) = 2.14$

本实验 $F < F_{0.05}(19, 20)$, 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

中国冶金检测机构联盟
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 bkcshi@bgrimm.com](mailto:bkcshi@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: bkcshi@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

