

中国矿冶检测机构联盟

China Mining and Metallurgical Inspection Institute Alliance

编号：CAMTA-LC-2022-01



2022 年铜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

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. Cu 的数据分析	9
3. Au 的数据分析	15
4. Ag 的数据分析	21
附录 A 参与单位：（排名按首字拼音顺序）	27
附录 B 北矿检测技术股份有限公司铜精矿样品均匀性检验报告	29
附录 C 大冶有色设计研究院有限公司铜精矿样品均匀性检验报告	32
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,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,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大冶有色设计研究院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 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	铜精矿						
	Cu 平行分析结果(%)						平均值
	1	2	3	4	5	6	
LAB01	17.72	17.65	17.73	17.72	17.74	17.69	17.71
LAB02	17.82	17.82	17.85	17.78	17.78	17.77	17.80
LAB03	17.78	17.79	17.78	17.79	17.78	17.77	17.78
LAB04	17.74	17.73	17.77	17.74	17.76	17.72	17.74
LAB05	17.98	17.91	17.87	17.86	17.82	17.78	17.87
LAB06	17.91	17.93	17.90	17.94			17.92
LAB07	17.86	17.87	17.84	17.84	17.86	17.88	17.86
LAB08	17.82	17.88	17.84	17.87	17.84	17.80	17.84
LAB09	17.53	17.63	17.58				17.58
LAB10	17.77	17.83	17.79				17.80
LAB11	17.83	17.87	17.86	17.84			17.85
LAB12	17.78	17.84					17.81
LAB13	17.74	17.74	17.75	17.76			17.75
LAB14	17.79	17.78	17.78	17.79	17.81		17.79
LAB15	17.87	17.94	17.82				17.88
LAB18	17.83	17.80	17.74				17.79
LAB19	17.74	17.76	17.75	17.71	17.74	17.74	17.74
LAB20	17.82	17.81	17.73	17.67	17.69	17.71	17.74
LAB21	17.88	18.02	17.89	17.92			17.93
LAB22	17.69	17.74	17.67	17.67	17.77	17.70	17.71
LAB23	17.83	17.84	17.83	17.87	17.86	17.94	17.86
LAB26	18.02	17.99	18.03	17.95			18.00
LAB27	17.76	17.84	17.77	17.79			17.79
LAB28	17.87	17.85	17.91	17.85			17.87
LAB29	17.84	17.85	17.86	17.84	17.86	17.86	17.85
LAB31	17.82	17.78	17.84	17.81			17.81
LAB32	17.87	17.83	17.82				17.84

实验室编号	铜精矿						
	Cu 平行分析结果(%)						平均值
	1	2	3	4	5	6	
LAB35	17.73	17.71					17.72
LAB36	17.88	17.89	17.86	17.84			17.87
LAB37	17.85	17.83					17.84
LAB38	17.78	17.68	17.72	17.73	17.78	17.72	17.74
LAB39	17.84	17.81	17.83	17.76			17.81
LAB40	17.81	17.82					17.82
LAB42	17.77	17.79	17.83	17.74	17.81	17.80	17.79
LAB43	17.74	17.90	17.88	17.76	17.92	17.72	17.82
LAB44	17.86	17.84	17.85				17.85
LAB45-1	17.9	17.9	17.89	17.94	17.94	17.96	17.92
LAB45-2	17.89	17.88	17.92	17.87			17.89
LAB46	17.74	17.77	17.79	17.83	17.83	17.83	17.80
LAB47	17.80	17.82	17.85	17.89	17.80		17.83
LAB48	17.87	17.85	17.86	17.88	17.86	17.84	17.86
LAB49	17.81	17.82	17.83	17.81	17.82	17.69	17.80
LAB50-1	17.99	17.98	17.88	17.89	17.94		17.94
LAB50-2	17.90	17.89	17.92	18.01	17.96		17.94

实验室编号	铜精矿						
	Au 平行分析结果(g/t)						平均值
	1	2	3	4	5	6	
LAB01	20.29	20.33	20.31	20.38	20.48	20.25	20.34
LAB02	21.20	20.90	20.30	20.10	19.90	19.80	20.37
LAB03	20.20	19.90					20.05
LAB04	20.00	20.40	19.56	19.60			19.89
LAB05	18.90	21.30	19.80	20.10	19.00	19.40	19.75
LAB06	19.50	19.20	19.47	20.22			19.60
LAB07	20.00	19.50	20.46	20.00			19.99
LAB08	18.32	18.62	20.13	19.97	18.98		19.20
LAB09	19.69	19.72	19.90				19.77
LAB10	19.37	19.27	19.35	19.32			19.33



实验室编号	铜精矿						
	Au 平行分析结果(g/t)						平均值
	1	2	3	4	5	6	
LAB11	19.80	19.70					19.75
LAB12	19.09	19.31					19.20
LAB13	19.30	19.50	19.60	19.70			19.52
LAB14	20.00	19.60					19.80
LAB15	19.20	19.39	19.53				19.37
LAB18	20.00	19.50	19.60				19.70
LAB19	20.73	19.07	19.00	19.40	20.80	19.07	19.68
LAB20	21.40	21.20	21.59	21.20			21.35
LAB21	20.15	20.07	20.14	20.05			20.10
LAB26	19.80	19.60	19.50	19.90			19.70
LAB27	20.20	20.20	19.40	20.00			19.95
LAB28	20.80	20.67	21.08	20.47			20.76
LAB29	19.48	19.97					19.72
LAB31	19.90	19.87	19.90				19.89
LAB32	21.53	20.67	21.20				21.13
LAB35	19.28	19.43					19.36
LAB36	19.94	20.33	20.05	20.54			20.22
LAB37	20.20	20.04	20.00	20.42			20.17
LAB38	19.50	20.00	19.80	20.00	19.50	19.90	19.78
LAB39	20.05	20.20	19.40				19.88
LAB42	19.51	20.32	19.78				19.87
LAB44	20.40	20.70	21.10	19.70	20.40	20.20	20.42
LAB45	19.53	20.94	21.74	19.32			20.38
LAB46	19.69	20.59	18.92	19.67	19.32		19.64
LAB47	19.68	20.24	18.64	19.54	19.58		19.54
LAB48	19.65	20.20	20.06	20.00	19.98	19.65	19.92
LAB49	20.30	20.67	20.30	20.34	19.63		20.25
LAB50	20.06	18.53	19.06	20.98	19.19		19.56

实验室编号	铜精矿						
	Ag 平行分析结果(g/t)						
	1	2	3	4	5	6	平均值
LAB01	149.9	150.8	149.1	149.6	151.5	150.9	150.3
LAB02	151.0	151.0	152.8	149.2	149.2	148.8	150.3
LAB03	148.7	146.4					147.6
LAB04	149.5	153.0	153.7	151.4			151.9
LAB05	146.1	151.7	147.5	154.3	153.3	143.1	149.3
LAB06	151.2	150.6	150.6	150.6			150.8
LAB07	149.7	147.3	149.3	148.5			148.7
LAB08	150.1	147.9	147.9	149.8	149.5	152.1	149.6
LAB09	156.0	157.0	158.0				157.0
LAB10	147.4	146.1	145.5	145.8			146.2
LAB11	147.9	146.3	147.5	147.1			147.2
LAB12	145.7	148.9					147.3
LAB13	127.4	129.7	133.5	133.5			131.0
LAB14	142.1	144.0					143.1
LAB15	149.7	150.1	149.9				149.9
LAB18	147.0	148.0	143.3				146.1
LAB19	148.2	149.3	149.1	150.4	149.5	150.0	149.4
LAB20	144.5	144.4	142.4	144.7	149.4	142.4	144.6
LAB21	155.1	150.1	149.9	153.7			152.2
LAB22	149.2	150.1	146.8	145.9			148.0
LAB26	153.2	147.5	155.5	151.3			151.8
LAB27	142.4	142.3	144.3	144.4			143.4
LAB28	146.4	148.6	148.2	146.6			147.5
LAB29	146.2	147.9	144.9	147.1	145.7	145.7	146.3
LAB31	147.0	141.9	144.3				144.4
LAB32	149.2	147.2	145.2				147.2
LAB35	148.3	149.5					148.9
LAB36	146.3	141.0	143.4	145.9			144.1
LAB37	144.10	144.23	143.58	144.79			144.2
LAB38	148.4	146.5	147.5	145.5	147.5	147.5	147.2
LAB39	140.5	138.0	142.7				140.4



实验室编号	铜精矿						
	Ag 平行分析结果(g/t)						平均值
	1	2	3	4	5	6	
LAB40	160.0	154.7					157.4
LAB42	149.9	145.2	150.1				148.4
LAB43	150.1	152.2	143.3	150.8	143.2	148.0	147.9
LAB44	137.6	151.3	138.9	150.3	139.6	147.8	144.3
LAB45	150.6	150.5	148.8	147.4			149.3
LAB46	141.8	146.9	141.8	140.8	145.3	144.3	143.5
LAB47	142.8	144.4	142.4	143.6	141.8		143.0
LAB48	146.0	145.9	148.1	150.4	146.9	147.5	147.5
LAB49	152.0	141.6	150.3	147.6	146.3	150.7	148.1
LAB50	149.2	149.2	148.1	147.7	148.0		148.4



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	17.71 *	-2.12	-0.11
LAB02	17.80	-0.39	-0.02
LAB03	17.78	-0.77	-0.04
LAB04	17.74	-1.54	-0.08
LAB05	17.87	0.96	0.05
LAB06	17.92	1.93	0.10
LAB07	17.86	0.77	0.04
LAB08	17.84	0.39	0.02
LAB09	17.58 §	-4.63	-0.24
LAB10	17.80	-0.39	-0.02
LAB11	17.85	0.58	0.03
LAB12	17.81	-0.19	-0.01
LAB13	17.75	-1.35	-0.07
LAB14	17.79	-0.58	-0.03
LAB15	17.88	1.16	0.06
LAB18	17.79	-0.58	-0.03
LAB19	17.74	-1.54	-0.08
LAB20	17.74	-1.54	-0.08
LAB21	17.93 *	2.12	0.11
LAB22	17.71 *	-2.12	-0.11
LAB23	17.86	0.77	0.04
LAB26	18.00 §	3.47	0.18



实验室编号	平均值, %	Z 比分数	与中位值的差, %
LAB27	17.79	-0.58	-0.03
LAB28	17.87	0.96	0.05
LAB29	17.85	0.58	0.03
LAB31	17.81	-0.19	-0.01
LAB32	17.84	0.39	0.02
LAB35	17.72	-1.93	-0.10
LAB36	17.87	0.96	0.05
LAB37	17.84	0.39	0.02
LAB38	17.74	-1.54	-0.08
LAB39	17.81	-0.19	-0.01
LAB40	17.82	0.00	0.00
LAB42	17.79	-0.58	-0.03
LAB43	17.82	0.00	0.00
LAB44	17.85	0.58	0.03
LAB45-1	17.92	1.93	0.10
LAB45-2	17.89	1.35	0.07
LAB46	17.80	-0.39	-0.02
LAB47	17.83	0.19	0.01
LAB48	17.86	0.77	0.04
LAB49	17.80	-0.39	-0.02
LAB50-1	17.94 *	2.31	0.12
LAB50-2	17.94 *	2.31	0.12
结果数	44		

实验室编号	平均值, %	Z 比分数	与中位值的差, %
总体平均值 (%)	17.82	未剔除异常值	
稳健平均值 (%)	17.82	指定值	
标准化 IQR	0.052		
稳健 CV (%)	0.2912		
最大值 (%)	18.00		
最小值 (%)	17.58		
极差 (%)	0.42		

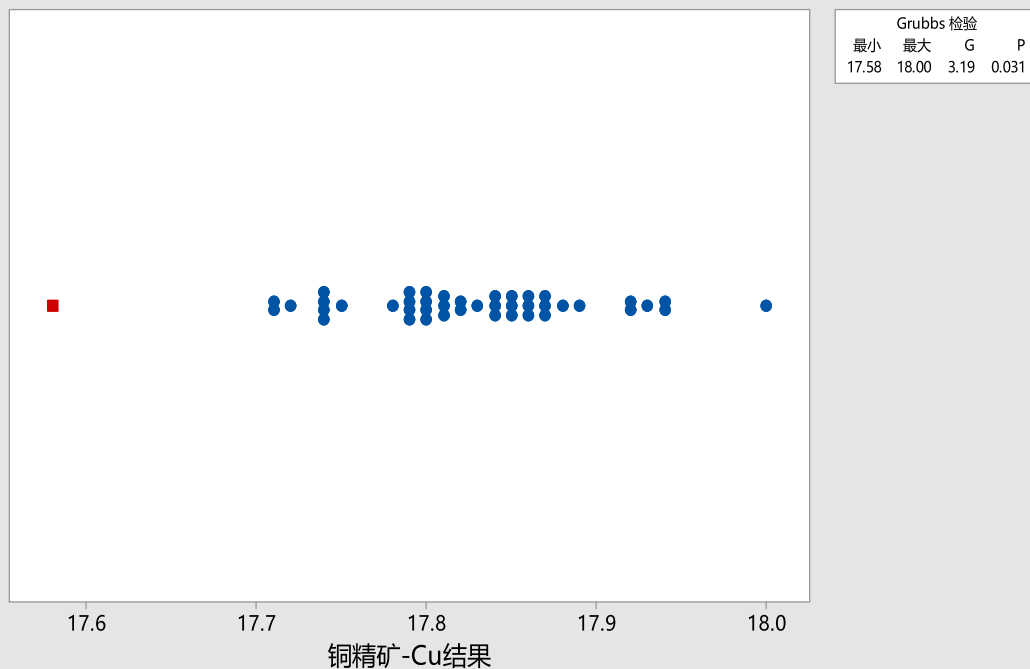
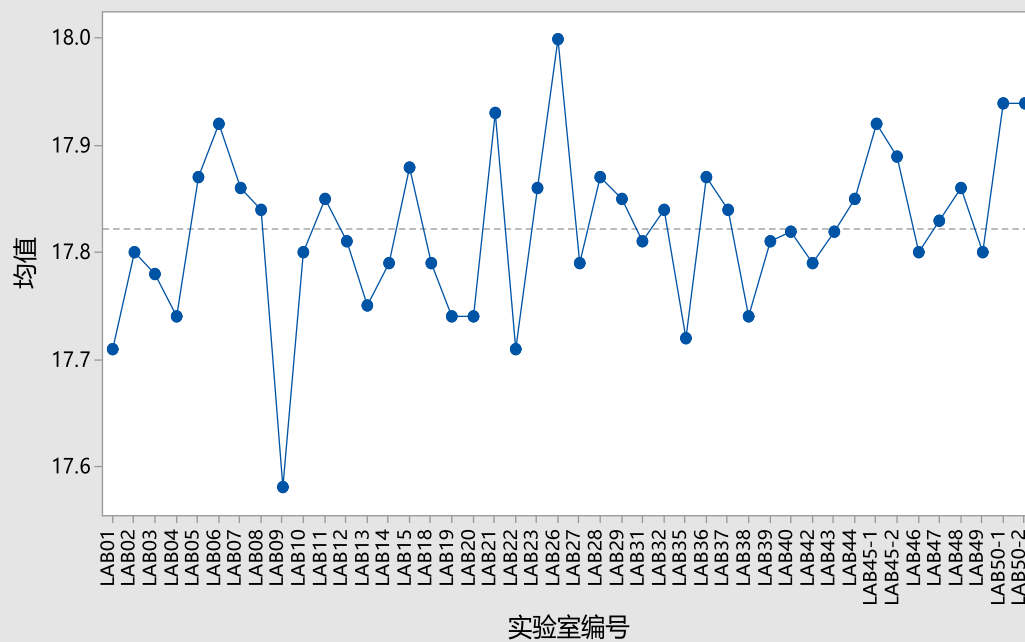
注: 加 § 号的数值为离群值, 即 $|Z| \geq 3$; 加*号的数值为可疑值, 即 $2 < |Z| < 3$ 。

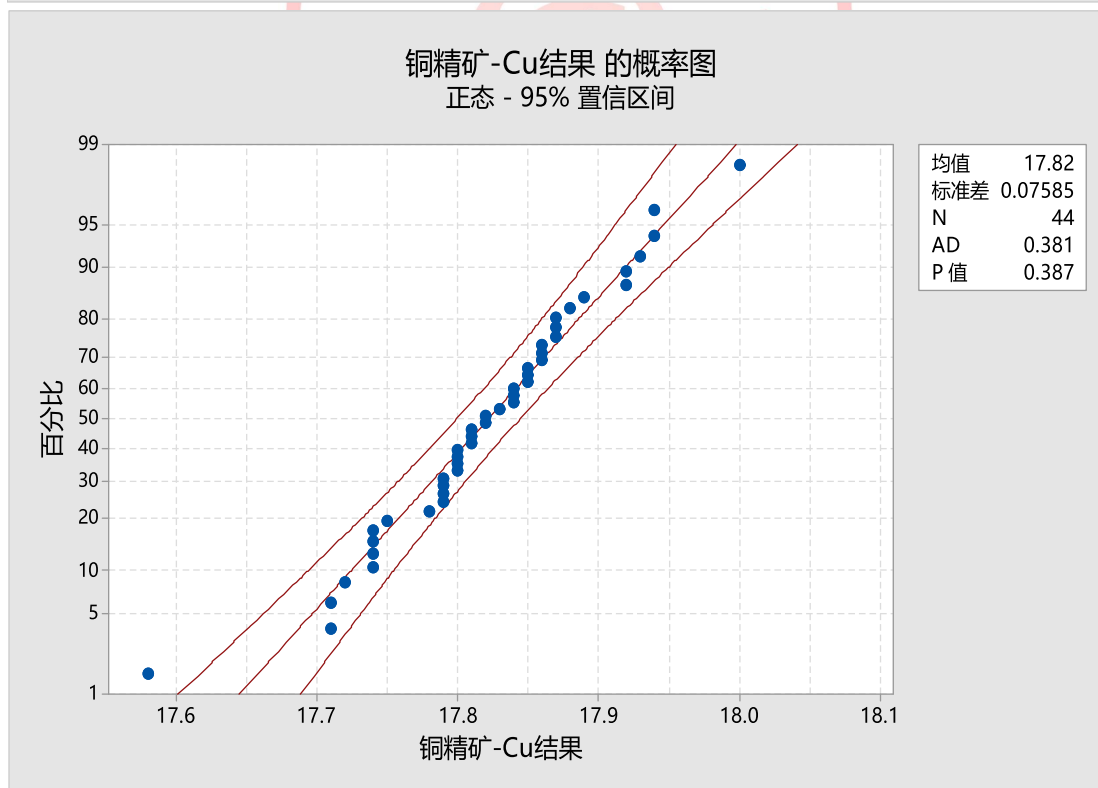
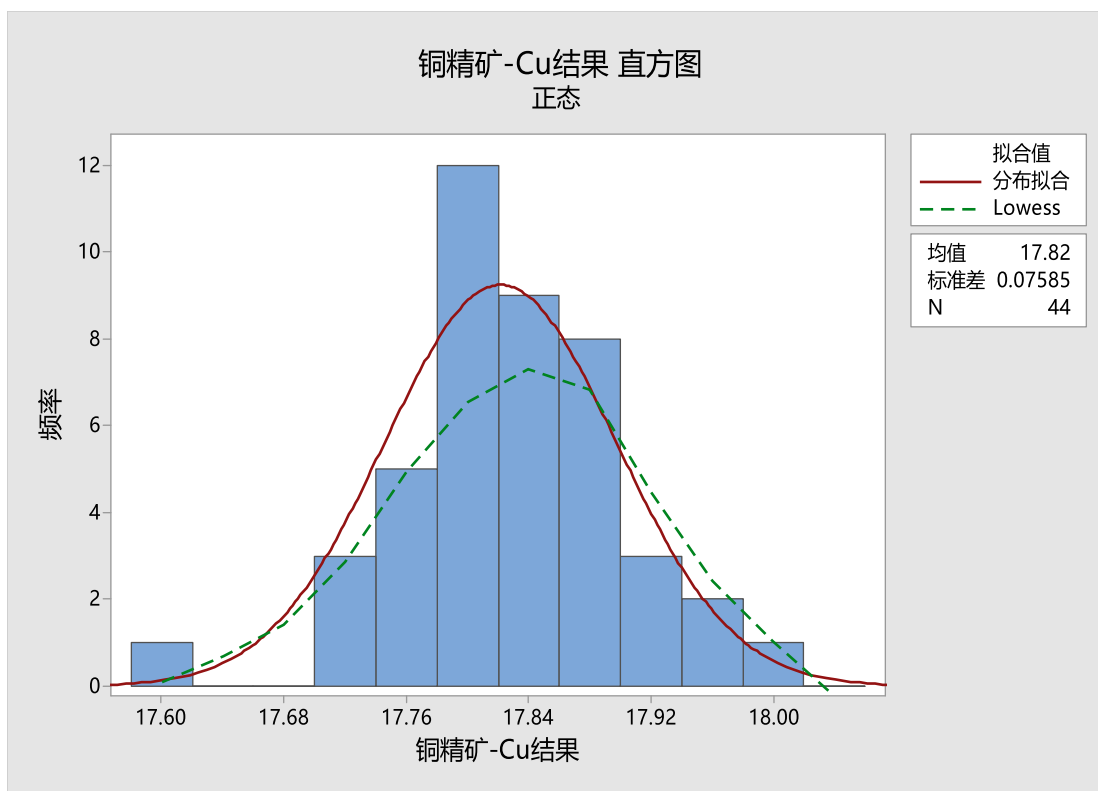
由于上报时没有说明方法 1 或者方法 2, 具体各实验室可以参照 GB/T 3884.1-2012 计算, 中位值为 17.82 % 时方法 2 规定的 R 值为 0.24 %。各实验室可以根据这个值判定自己实验室是否超差。

参与铜精矿 Cu 量分析的实验室有 44 家, $|Z| \leq 2$ 的有 37 家, $2 < |Z| < 3$ 的有 5 家, $|Z| \geq 3$ 有 2 家。

39 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, 5 家采用企标分析。大部分方法为碘量法或电解法, 少部分采用原子吸收光谱法或 XRF 等方法, 剔除个别实验室数据, 在方法上无差异。

铜精矿-Cu结果 的异常值图

铜精矿-Cu结果 主效应图
数据均值

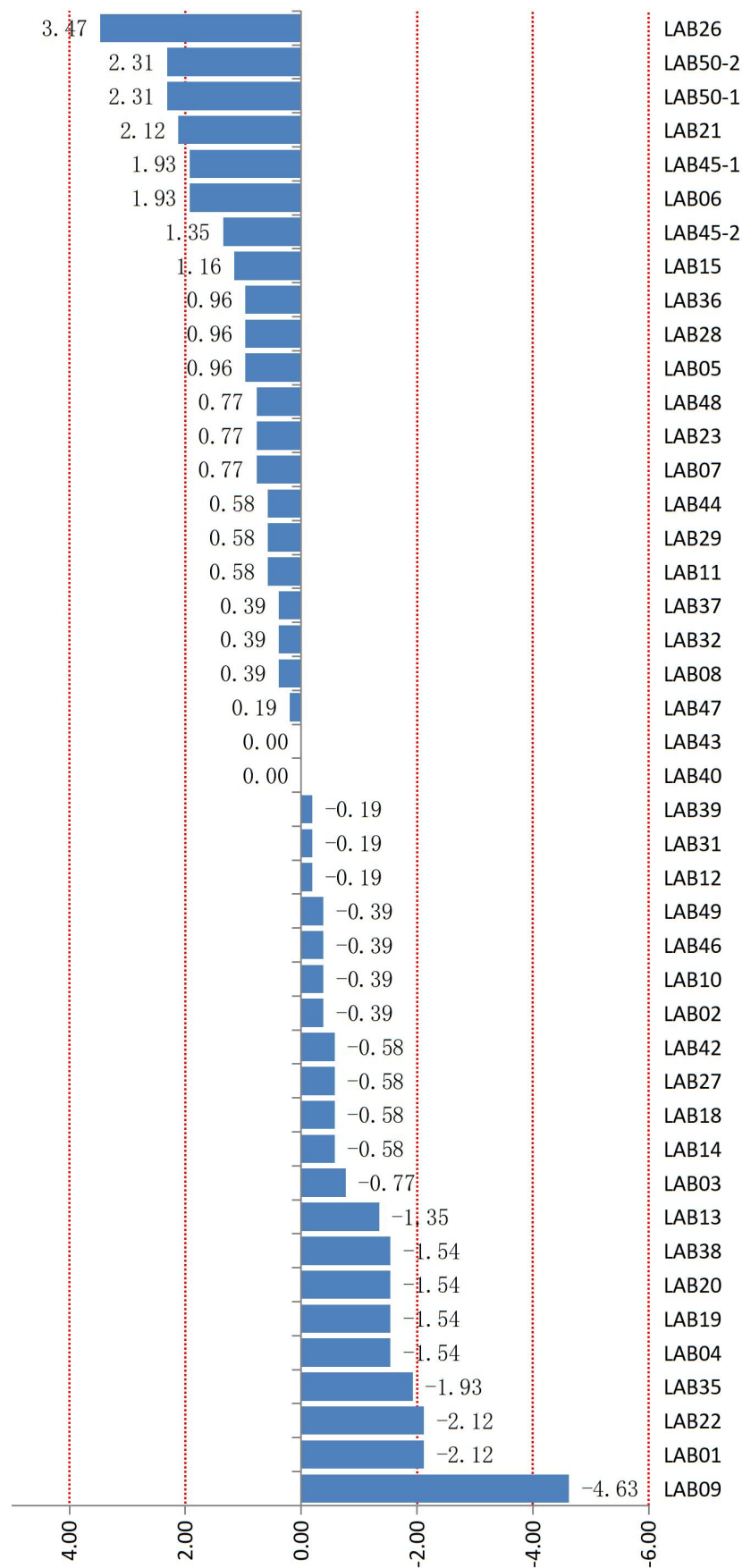




2022 年铜精矿化学成分分析能力验证结果报告

编号: CAMTA-LC-2022-01

Cu结果Z比分数柱状图



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	20.34	1.56	0.50
LAB02	20.37	1.65	0.53
LAB03	20.05	0.65	0.21
LAB04	19.89	0.16	0.05
LAB05	19.75	-0.28	-0.09
LAB06	19.60	-0.75	-0.24
LAB07	19.99	0.47	0.15
LAB08	19.20	-2.00	-0.64
LAB09	19.77	-0.22	-0.07
LAB10	19.33	-1.59	-0.51
LAB11	19.75	-0.28	-0.09
LAB12	19.20	-2.00	-0.64
LAB13	19.53	-0.97	-0.31
LAB14	19.80	-0.12	-0.04
LAB15	19.37	-1.47	-0.47
LAB18	19.70	-0.44	-0.14
LAB19	19.68	-0.50	-0.16
LAB20	21.35 §	4.71	1.51
LAB21	20.10	0.81	0.26
LAB26	19.70	-0.44	-0.14
LAB27	19.95	0.34	0.11

2022 年铜精矿化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-01

实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB28	20.76 *	2.87	0.92
LAB29	19.72	-0.37	-0.12
LAB31	19.89	0.16	0.05
LAB32	21.13 §	4.02	1.29
LAB35	19.36	-1.50	-0.48
LAB36	20.22	1.19	0.38
LAB37	20.17	1.03	0.33
LAB38	19.78	-0.19	-0.06
LAB39	19.88	0.12	0.04
LAB42	19.87	0.09	0.03
LAB44	20.42	1.81	0.58
LAB45	20.38	1.68	0.54
LAB46	19.64	-0.62	-0.20
LAB47	19.54	-0.94	-0.30
LAB48	19.92	0.25	0.08
LAB49	20.25	1.28	0.41
LAB50	19.56	-0.87	-0.28
结果数	38		
总体平均值 (g/t)	19.92	未剔除异常值	
稳健平均值 (g/t)	19.85	指定值	
标准化 IQR	0.321		
稳健 CV (%)	1.6160		
最大值 (g/t)	21.35		

实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
最小值 (g/t)	19.36		
极差 (g/t)	1.99		

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

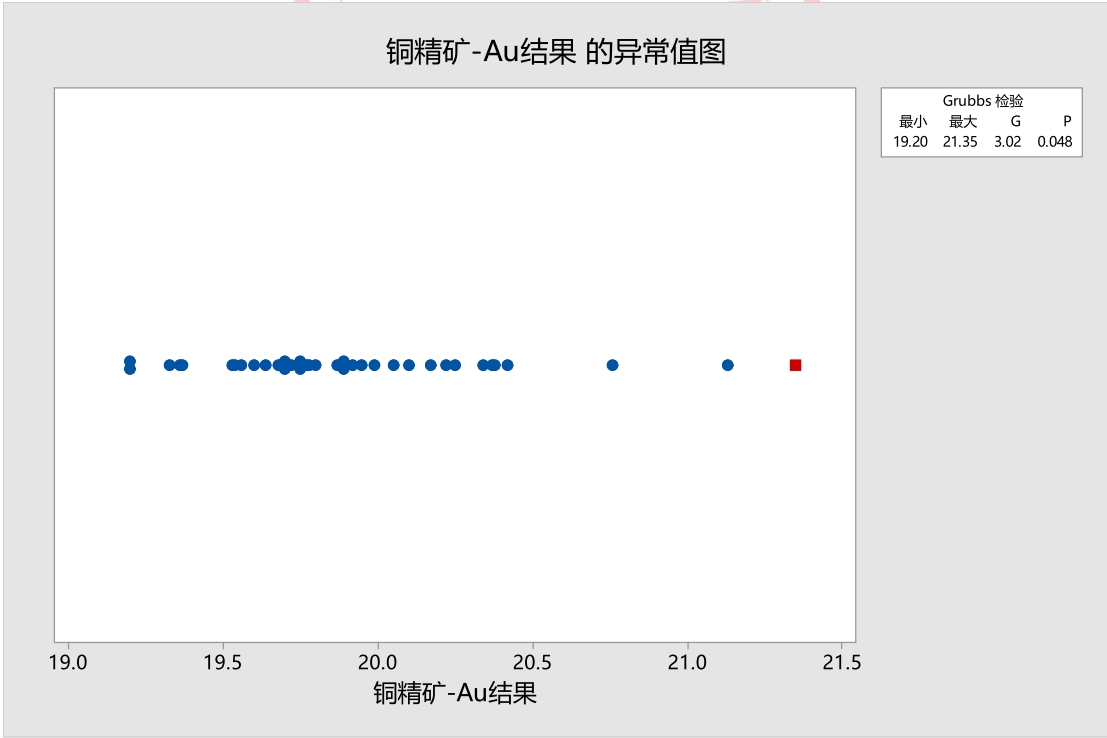
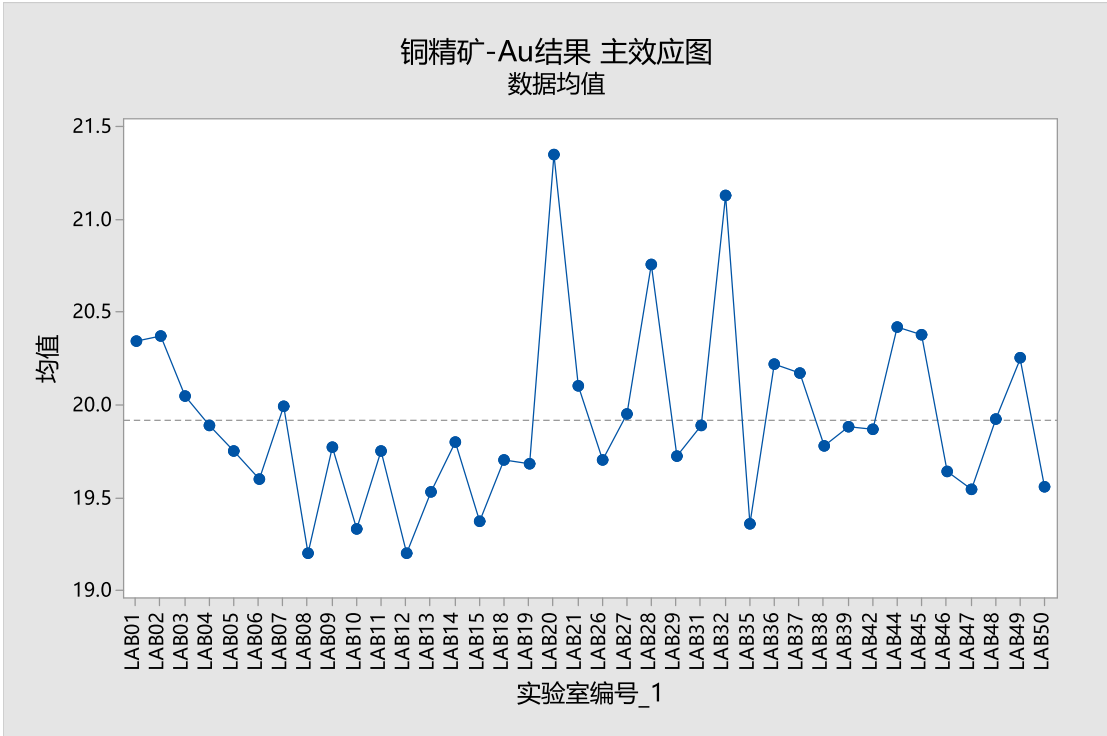
根据 GB/T 3884.2-2012 中的规定计算再现性限 R, 实验室中位值为 19.84 g/t 时, 方法规定的 R 值为 2.24 g/t, 各实验室可以根据这个值判定自己实验室是否超差。

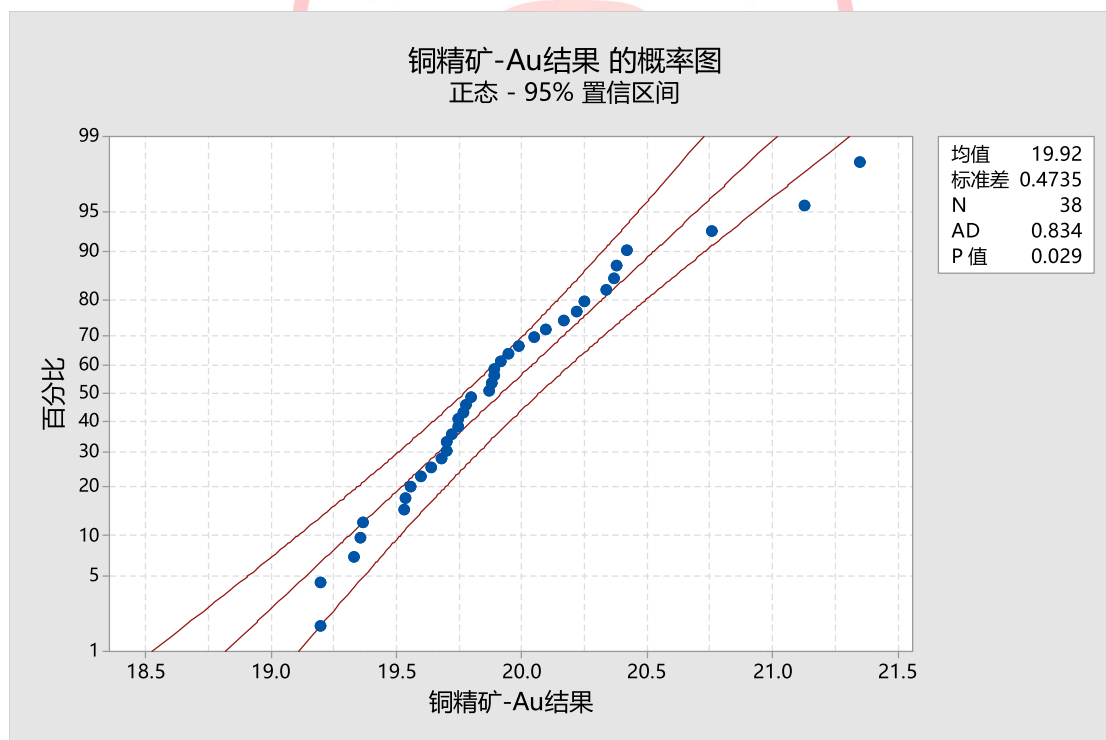
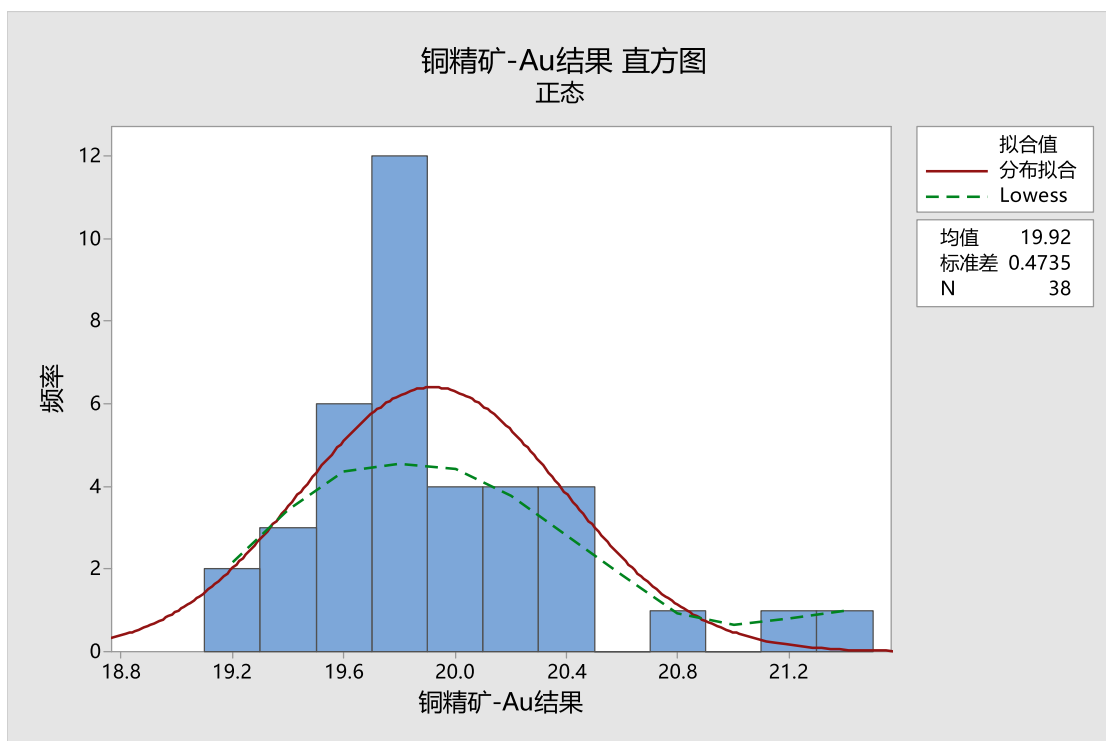
参与铜精矿 Au 量分析的实验室有 38 家, $|Z| \leq 2$ 的有 35 家, $2 < |Z| < 3$ 的有 1 家, $|Z| \geq 3$ 有 2 家。

28 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, 6 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, 4 家采用企标分析。

2022 年铜精矿化学成分分析能力验证结果报告

编号: CAMTA-LC-2022-01



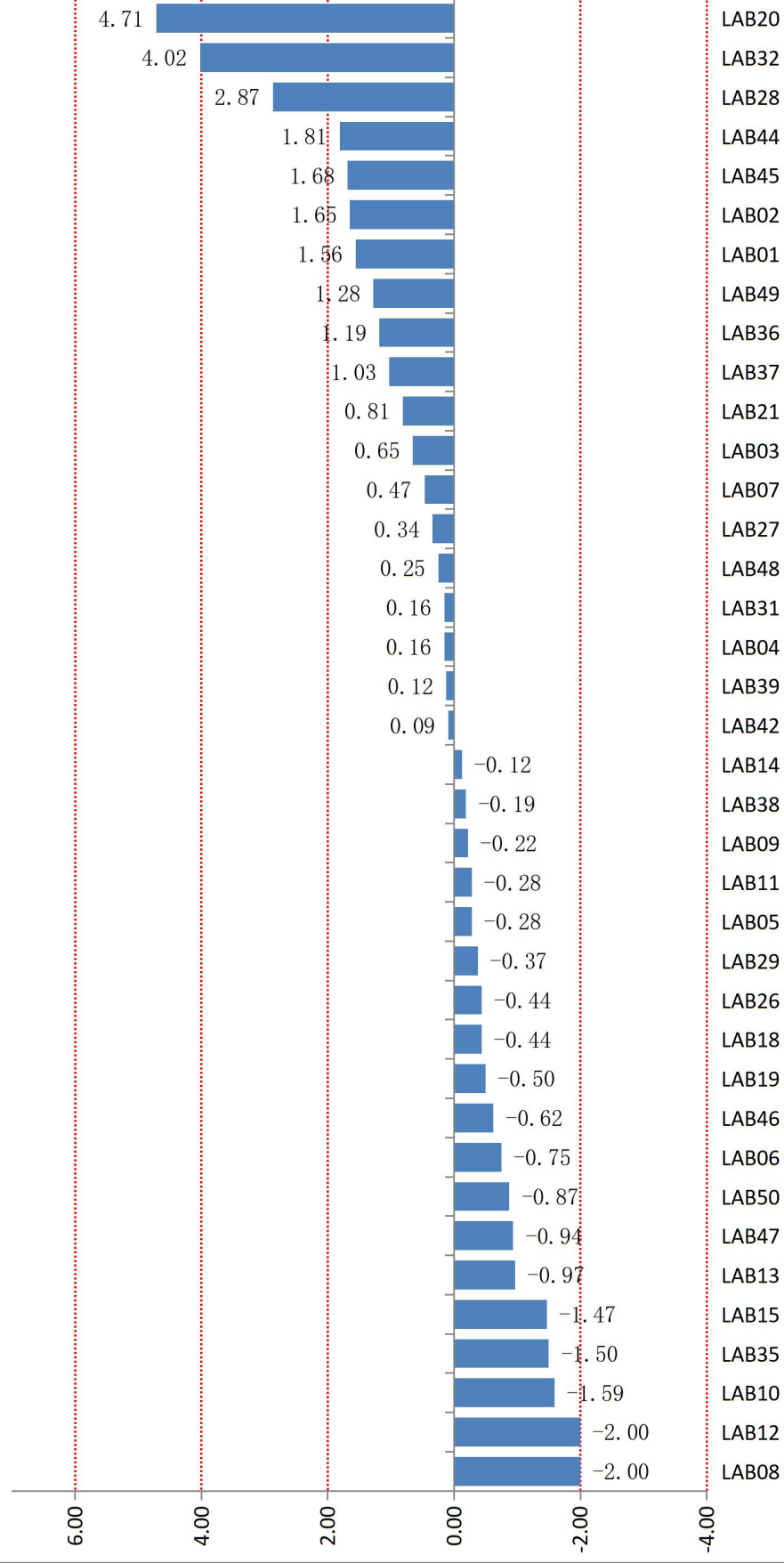




2022 年铜精矿化学成分分析能力验证结果报告

编号: CAMTA-LC-2022-01

Au结果Z比分数柱状图



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	150.3	0.84	2.70
LAB02	150.3	0.85	2.73
LAB03	147.6	-0.02	-0.05
LAB04	151.9	1.34	4.30
LAB05	149.3	0.54	1.73
LAB06	150.8	0.98	3.15
LAB07	148.7	0.34	1.10
LAB08	149.6	0.61	1.95
LAB09	157.0 *	2.93	9.40
LAB10	146.2	-0.44	-1.40
LAB11	147.2	-0.12	-0.40
LAB12	147.3	-0.09	-0.30
LAB13	131.0 §	-5.16	-16.58
LAB14	143.1	-1.42	-4.55
LAB15	149.9	0.72	2.30
LAB18	146.1	-0.47	-1.50
LAB19	149.4	0.57	1.82
LAB20	144.6	-0.92	-2.97
LAB21	152.2	1.43	4.60
LAB22	148.0	0.12	0.40
LAB26	151.9	1.33	4.28
LAB27	143.4	-1.32	-4.25

2022 年铜精矿化学成分分析能力验证结果报告



编号: CAMTA-LC-2022-01

实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB28	147.5	-0.05	-0.15
LAB29	146.3	-0.42	-1.35
LAB31	144.4	-1.00	-3.20
LAB32	147.2	-0.12	-0.40
LAB35	148.9	0.40	1.30
LAB36	144.1	-1.08	-3.45
LAB37	144.2	-1.07	-3.42
LAB38	147.2	-0.14	-0.45
LAB39	140.4 *	-2.24	-7.20
LAB40	157.4 §	3.04	9.75
LAB42	148.4	0.25	0.80
LAB43	147.9	0.10	0.33
LAB44	144.3	-1.04	-3.35
LAB45	149.3	0.54	1.73
LAB46	143.5	-1.28	-4.12
LAB47	143.0	-1.43	-4.60
LAB48	147.5	-0.04	-0.13
LAB49	148.1	0.15	0.48
LAB50	148.4	0.26	0.84
结果数	41		
总体平均值 (g/t)	147.4	未剔除异常值	
稳健平均值 (g/t)	147.3	指定值	
标准化 IQR	3.211		

实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
稳健 CV (%)	2.175		
最大值 (g/t)	157.4		
最小值 (g/t)	131.0		
极差 (g/t)	26.3		

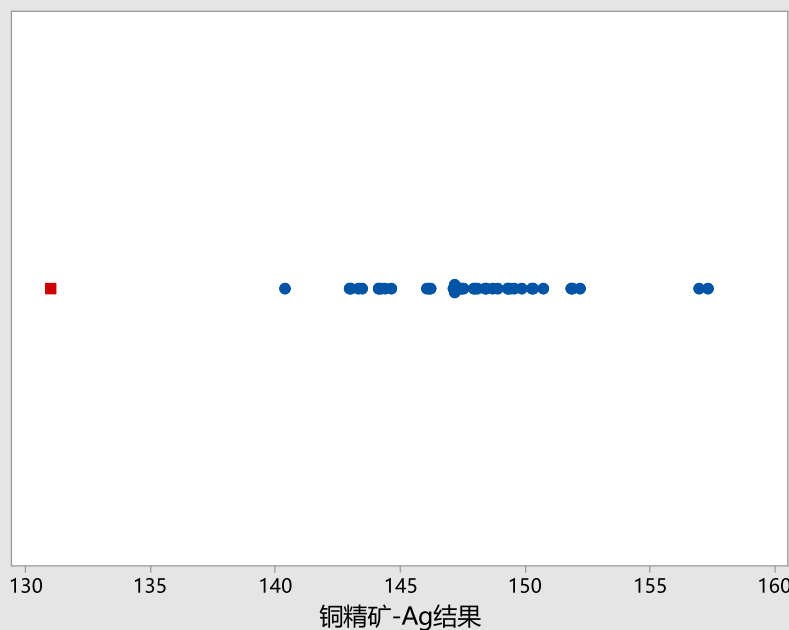
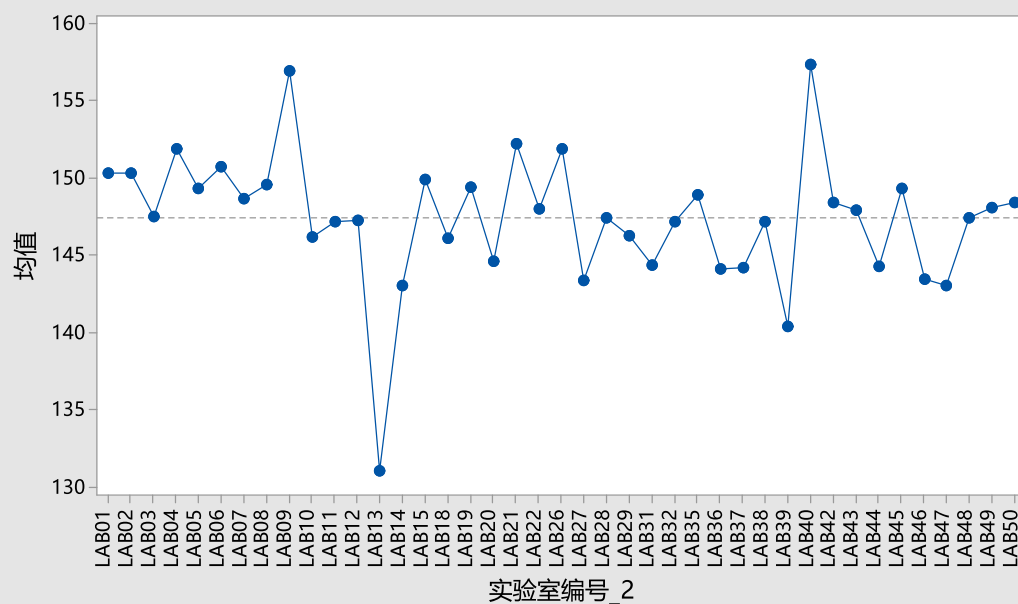
注: 加 § 号的数值为离群值, 即 $|Z| \geq 3$; 加*号的数值为可疑值, 即 $2 < |Z| < 3$

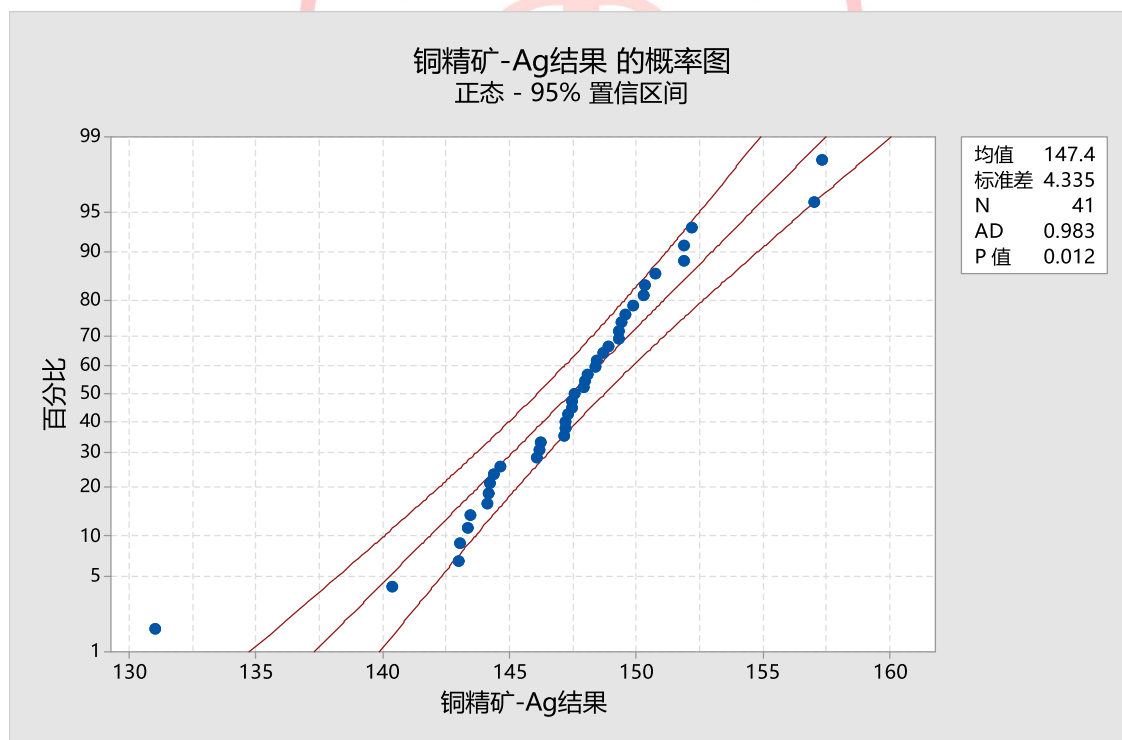
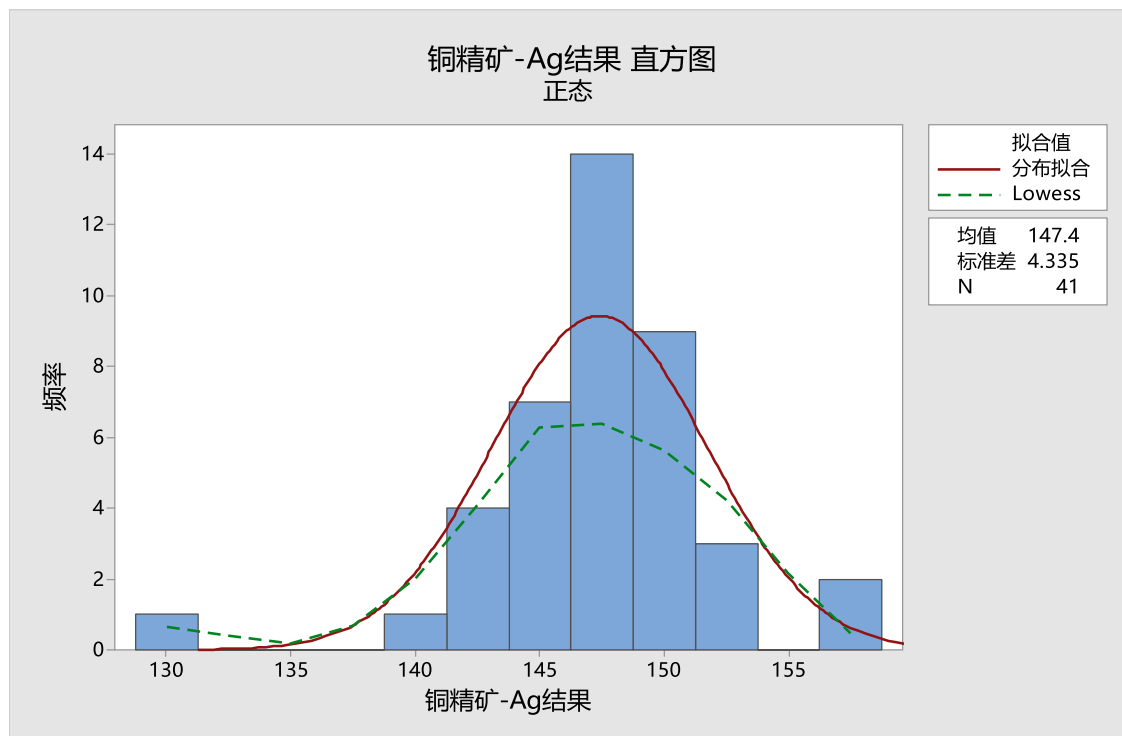
根据 GB/T 3884.2-2012 中的规定计算再现性限 R, 实验室中位值为 147.6 g/t 时方法 1 中 Ag 的 R 值为 14.3 g/t, 方法 2 中 Ag 的 R 值为 14.9 g/t, 各实验室可以根据这个值判定自己实验室是否超差。

参与铜精矿 Ag 量分析的实验室有 41 家, $|Z| \leq 2$ 的有 37 家, $2 < |Z| < 3$ 的有 2 家, $|Z| \geq 3$ 的有 2 家。

31 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, 3 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《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, 2 家企标分析。

铜精矿-Ag结果 的异常值图

铜精矿-Ag结果 主效应图
数据均值

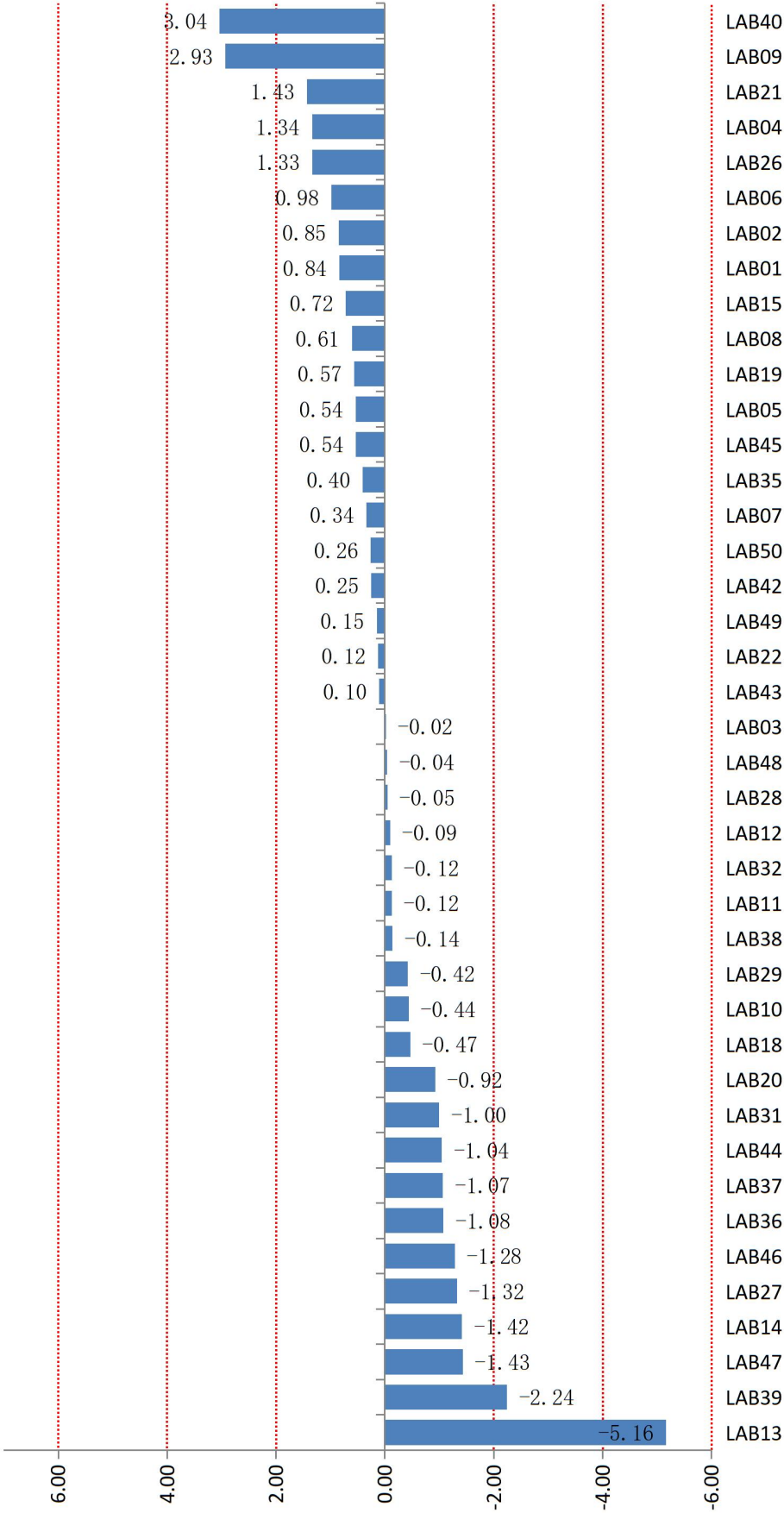




2022 年铜精矿化学成分分析能力验证结果报告

编号: CAMTA-LC-2022-01

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)

北矿检测技术股份有限公司
安徽友进冠华新材料科技股份有限公司
巴彦淖尔紫金有色金属有限公司中心化验室
包头华鼎铜业发展有限公司中心实验室
安徽省有色金属材料质量监督检验站有限公司
北矿检测技术股份有限公司徐州分公司
赤峰富邦铜业有限责任公司
赤峰金通铜业有限公司
大冶有色设计研究院有限公司
东营鲁方金属材料有限公司
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
汉源四环锌锗科技有限公司
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
河南中原黄金冶炼厂有限责任公司研发中心
黑龙江紫金铜业有限公司
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
江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂中心化验室
金隆铜业有限公司
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
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
铜陵有色金冠铜业分公司
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
阳谷祥光铜业有限公司
有色金属桂林矿产地质测试中心
云南铜业股份有限公司检验检测管理中心
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
浙江富冶集团有限公司检测中心
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
中铜东南铜业有限公司

附录 B 北矿检测技术股份有限公司铜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. 10. 15

实验过程: 将制备好的铜精矿样品随机取 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。

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	17.80	17.83	17.82	0.0004	17.83	0.0003
2	17.82	17.80	17.81	0.0002		0.0006
3	17.85	17.78	17.82	0.0025		0.0003
4	17.89	17.84	17.87	0.0013		0.0029
5	17.80	17.90	17.85	0.0050		0.0011
6	17.81	17.82	17.82	0.0001		0.0003
7	17.78	17.83	17.81	0.0012		0.0010
8	17.83	17.85	17.84	0.0002		0.0003
9	17.80	17.87	17.84	0.0025		0.0001
10	17.84	17.80	17.82	0.0008		0.0001

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 0.007$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0008$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.014$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0014$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.545 \text{ 在显著性水平 } \alpha=0.05 \text{ 下, 临界值 } F_{0.05}(9, 10) = 3.02$$

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	19.68	20.31	20.00	0.1984	19.60	0.3073
2	20.24	19.67	19.96	0.1624		0.2478
3	18.64	19.26	18.95	0.1922		0.8528
4	19.54	20.33	19.94	0.3120		0.2204
5	19.58	18.97	19.28	0.1861		0.2152
6	19.32	19.78	19.55	0.1058		0.0056
7	19.76	19.06	19.41	0.2450		0.0745
8	20.15	19.57	19.86	0.1682		0.1321
9	19.31	20.03	19.67	0.2592		0.0090
10	19.77	19.09	19.43	0.2312		0.0599

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 2.1246$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.2361$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 2.0606$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.2061$$

统计量: $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.15$ 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

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	143.6	141.8	142.7	1.620	147.7	50.300
2	149.8	152.7	151.3	4.205		24.992

3	151.2	158.3	154.8	25.205		98.982
4	143.7	150.4	147.1	22.445		0.884
5	152.6	144.6	148.6	32.000		1.566
6	150.4	142.7	146.6	29.645		2.714
7	148.9	140.6	144.8	34.445		17.582
8	144.3	148.0	146.2	6.845		4.898
9	155.6	147.9	151.8	29.645		32.562
10	141.8	145.4	143.6	6.480		33.866

m=10 水平, 每个水平做 n=2 次, 共 10 个数据, N=20。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 = 268.3505$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 29.82$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 192.5350$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 19.26$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.55 \quad \text{在显著性水平 } \alpha=0.05 \text{ 下, 临界值 } F_{0.05}(9, 10) = 3.02$$

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铜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: 2022.10.15

实验过程: 将制备好的铜精矿样品随机取 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。

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	17.74	17.85	17.80	0.0061	17.84	0.0035
2	17.77	17.64	17.71	0.0084		0.0348
3	17.79	18.23	18.01	0.0968		0.0599
4	17.83	17.56	17.70	0.0364		0.0403
5	17.83	17.67	17.75	0.0128		0.0151
6	17.83	17.33	17.58	0.1250		0.1321
7	17.95	18.01	17.98	0.0018		0.0409
8	18.06	17.87	17.97	0.0180		0.0328
9	17.55	18.12	17.84	0.1625		0.0000
10	18.23	17.88	18.06	0.0613		0.0950

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.455$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0505$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.529$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0529$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.954$$

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	19.69	20.06	19.88	0.068450	19.61	0.144184
2	20.59	19.85	20.22	0.273800		0.752764
3	18.92	19.43	19.18	0.130050		0.372385
4	19.67	18.85	19.26	0.336200		0.240124
5	19.32	19.75	19.54	0.092450		0.010225
6	19.47	20.43	19.95	0.460800		0.235984
7	19.86	19.41	19.64	0.101250		0.001624
8	18.89	19.26	19.08	0.068450		0.564984
9	19.23	19.73	19.48	0.125000		0.032005
10	19.57	20.15	19.86	0.168200		0.128524

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 2.4828$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.2759$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 1.8247$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.1825$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.51$$

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	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	140.8	142.7	141.8	1.805	167.6	69.856
2	145.3	151.6	148.5	19.845		1.248
3	144.3	147.0	145.7	3.645		8.080
4	152.4	148.6	150.5	7.220		16.131
5	149.8	152.6	151.2	3.920		25.063

水平 j	Au 测定值 x_{ij}		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{X}$	$n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2$
6	155.7	148.4	152.1	26.645		38.544
7	142.6	150.6	146.6	32.000		2.247
8	149.8	142.4	146.1	27.380		4.867
9	141.4	147.1	144.3	16.245		23.256
10	150.6	149.5	150.1	0.605		11.424

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2 = 200.718$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 22.302$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 139.310$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 13.931$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.60$$

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显示不存在显著性差异, 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:

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

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 ISO13528:2015《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 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>