

锌精矿化学成分分析

循环比对结果报告

矿冶 | 有品质才有市场
科学技术指引未来
有改善才有进步

TMC
中国矿冶检测机构联盟



中国矿冶检测机构联盟

2016

中国矿冶检测机构联盟



2016 年锌精矿化学成分分析循环比对结果报告

组织实施机构： 中国矿冶检测机构联盟秘书处
国家重有色金属质量监督检验中心
北京矿冶研究总院测试研究所（北矿测试）

负 责 人：李华昌

联 络 人：于 力 姜求韬 刘 玮

电话/传真：010-59069658、010-59069683 （FAX）

Web site: <http://www.analysis-bgrimm.com>

联系地址：北京市大兴区北兴路(东段) 22 号 A702 室



目录

一. 前 言	3
二. 统计处理结果及能力评价	5
1 原始数据	5
2 Zn 的数据分析	9
3 Cd 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 锌精矿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	34
附录 D 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。

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 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株洲冶炼集团股份有限公司提供的锌精矿，经取样、破碎，混合，过筛后，经均匀性检验，用铝箔真空包装，每份样品 120g，通过 ems 快递发送至各实验室。

7. 比对原理

平行测定值是各分析工具的数据基础，分析前输入平行测定值，各分析工具以输入的平行测定值为依据计算出平均值，计算各参与单位的 Z 值（标准化值），方差齐性测试、主效应图等分析用 Minitab 17.2 工具软件进行统计分析。

8. 统计分析的设计及能力评价原则

对本次循环比对计划实验室的检测结果，按下式计算 Z 值

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

式中：x-实验室测试结果；

X-指定值；

σ -变动性度量值（目标标准偏差）。

本次循环比对计划统计分析采用稳健（Robust）技术处理，以稳健平均值作为指定值，稳健标准偏差为变动性度量值（目标标准偏差），计算各实验室结果的 Z 比分数（Z 值）。稳健平均值和稳健标准偏差的计算及意义参见 ISO 13528：2005《利用实验室间比对的能力验证中的统计方法》。

本次循环比对计划涉及的其它统计量，如：结果数、最小值、最



大值和极差等，其意义及相关计算方法参见 CNAS GL02:2006《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》。

本次循环比对统计分析有关统计量的意义及其计算方法详见 GB/T 28043-2011/ISO13528:2005。

本次循环比对计划以 Z 比分数评价实验室的结果，即：

$|Z| \leq 2$ 为满意结果；

$2 < |Z| < 3$ 为有问题结果（可疑值）；

$|Z| \geq 3$ 为不满意结果（离群值）。

为了清晰表示各实验室参加能力验证计划的结果，将 Z 值按大小顺序排列作柱状图，每一个柱条标有该实验室的代码。从该柱状图上，每一个实验室很容易将其结果与其他参加实验室进行比较，了解其结果在本次计划中所处的水平。

二. 统计处理结果及能力评价

1 原始数据

实验室编号	Zn 分析结果						
	平行次数结果，%						平均值，%
	1	2	3	4	5	6	
LAB02	48.98	48.96	48.87	48.96	48.98	48.94	48.95
LAB03	49.18	49.18	49.18				49.18
LAB06	48.66	48.84	48.70				48.73



LAB07	49.00	48.94					48.97
LAB08	48.79	48.79	48.93	48.84			48.84
LAB10	48.88	49.00	48.99				48.96
LAB12	49.37	49.28	49.19	48.44	48.53	48.53	48.89
LAB13	48.76	48.88	48.88	48.82	48.76		48.82
LAB14	48.89	48.82					48.86
LAB15	48.74	48.69					48.72
LAB17	48.89	49.05	48.82				48.92
LAB21	49.12	49.10					49.11
LAB24	49.02	49.04	49.00				49.02
LAB25	49.08	49.03	48.94				49.02
LAB26	48.68	48.77					48.72
LAB27	48.92	48.93					48.92
LAB29	48.90	48.97	48.97	48.85	48.94	49.02	48.94
LAB30	49.31	49.33	49.25	49.13			49.26
LAB32	48.81	48.92	48.91				48.88
LAB34	48.56	48.68	48.51	48.59			48.59
LAB36	49.11	49.07	49.16	49.02	49.08	49.06	49.08
LAB37	49.05	49.07					49.06
LAB39	49.10	49.14	49.08	49.13			49.11
LAB40	48.92	49.02	49.09				49.01
LAB41	48.70	48.67	48.71				48.69
LAB42	48.83	48.81	48.83				48.82
LAB43	49.15	49.29	49.24				49.22
LAB44	48.80	48.77	48.75	48.74			48.76
LAB45	49.01	49.06	49.15				49.07
LAB46	48.88	48.78	48.72				48.79
LAB47	48.90	48.81					48.86
LAB48	49.00	48.91					48.96
LAB49	48.74	48.98	48.71				48.81
LAB50	49.33	49.15					49.24
LAB53	49.25	49.36					49.30
LAB54	50.78	50.75					50.76
LAB56	48.86	48.88	48.84				48.86
LAB57	48.94	49.04	49.06	48.85	48.95	48.82	48.94
LAB59	48.98	49.05					49.02
LAB63	48.91	48.93					48.92
LAB64	49.37	49.41	49.29	49.19			49.32
LAB69	49.22	49.35	49.27	49.51	49.25	49.35	49.33
LAB70	48.66	48.73	48.89				48.76
LAB71	49.02	49.19					49.10



LAB72	48.60	48.69	48.34				48.54
LAB73	49.00	49.01					49.01
LAB75	48.77	48.80					48.78
LAB76	49.09	48.90	49.04	48.86			48.97

实验室编号	Cd 分析结果						
	平行次数结果, %						平均值, %
	1	2	3	4	5	6	
LAB02	0.156	0.152	0.151	0.151	0.154		0.153
LAB03	0.153	0.154	0.149				0.152
LAB06	0.160	0.170	0.170				0.170
LAB07	0.160	0.160					0.160
LAB08	0.156	0.161	0.161	0.153			0.158
LAB10	0.150	0.154	0.148				0.151
LAB12	0.160	0.161	0.159	0.160			0.160
LAB13	0.144	0.142					0.143
LAB14	0.154	0.154					0.154
LAB15	0.160	0.160	0.161				0.160
LAB17	0.158	0.156	0.160				0.158
LAB21	0.158	0.154					0.156
LAB24	0.155	0.150	0.151				0.152
LAB25	0.154	0.156					0.155
LAB26	0.155	0.153					0.154
LAB27	0.151	0.155					0.152
LAB28	0.158	0.158	0.153				0.156
LAB29	0.159	0.159	0.153	0.156			0.157
LAB30	0.163	0.156	0.157	0.160	0.155	0.166	0.160
LAB32	0.170	0.170	0.170				0.170
LAB34	0.153	0.153	0.154	0.154			0.154
LAB36	0.167	0.169	0.167	0.167	0.166	0.171	0.168
LAB39	0.150	0.150	0.160	0.160			0.160
LAB40	0.145	0.145	0.145				0.145
LAB41	0.170	0.171					0.170
LAB42	0.169	0.170	0.171				0.170
LAB43	0.161	0.163	0.165				0.163
LAB44	0.165	0.163	0.159	0.158			0.162
LAB45	0.170	0.170					0.170
LAB46	0.159	0.157	0.158				0.158
LAB47	0.152	0.156					0.154



LAB48	0.165	0.166					0.166
LAB49	0.155	0.156	0.157	0.157			0.156
LAB50	0.234	0.229					0.232
LAB53	0.147						0.147
LAB54	0.159	0.158					0.158
LAB56	0.158	0.158					0.158
LAB57	0.158	0.154	0.144	0.154			0.152
LAB63	0.159	0.161					0.160
LAB64	0.157	0.154	0.157	0.156			0.156
LAB69	0.170	0.170					0.170
LAB70	0.160	0.160	0.160				0.160
LAB71	0.160	0.163					0.162
LAB72	0.180	0.180					0.180
LAB73	0.160	0.150					0.160
LAB75	0.162	0.161					0.162
LAB76	0.160	0.160	0.160	0.160			0.160

实验室 编号	Ag 分析结果						平均值, g/t
	平行次数结果, g/t						
	1	2	3	4	5	6	
LAB03	193.0	193.2	192.2				192.8
LAB06	212.3	209.0	209.5				210.3
LAB07	212.2	210.8					211.5
LAB08	235.6	243.5	250.8	249.5			244.8
LAB10	207.0	214.0	205.0				208.7
LAB12	202.7	208.8	208.4	216.4	210.9	218.3	210.9
LAB13	197.2	193.0					195.1
LAB14	206.3	211.7					209.0
LAB15	201.5	208.6					205.1
LAB17	212.3	205.8	208.3				208.8
LAB21	212.9	215.5					214.2
LAB25	211.3	210.9					211.1
LAB26	204.9	203.5					204.2
LAB27	206.5	210.2					208.4
LAB28	191.3	194.6	193.1				193.3
LAB29	210.1	208.9	206.8	218.7	212.7	207.2	210.7
LAB30	193.8	191.0	192.8	193.5	193.9	194.6	193.3
LAB32	201.6	200.8	206.0				202.8
LAB34	230.3	223.7	217.4	215.7			221.8
LAB36	210.6	212.1	211.2	213.0	212.3	212.0	211.9



LAB37	209.5	210.9					210.2
LAB39	202.4	204.5					203.4
LAB40	222.5	222.5	222.5				222.5
LAB41	216.7	207.4					212.1
LAB42	199.6	199.2	199.8				199.5
LAB43	207.6	206.7	207.3				207.2
LAB44	210.8	203.2	203.5	203.9	206.5	205.8	205.6
LAB45	211.0	213.0					212.0
LAB46	206.2	214.0	216.4				212.2
LAB48	209.0	209.0					209.0
LAB49	199.8	198.0					198.9
LAB50	204.8	209.1					207.0
LAB53	199.0	204.0					201.5
LAB54	210.0	214.8					212.4
LAB56	216.0	217.2					216.6
LAB57	207.9	215.9	209.6	213.5	210.3		211.4
LAB59	211.1	209.1					210.1
LAB63	200.1	200.2					200.2
LAB64	205.3	204.7	203.5				204.5
LAB69	207.0	211.0	213.0	209.0	213.0	207.0	210.0
LAB70	200.0	198.0					199.0
LAB71	205.0	198.0					201.5
LAB72	244.0	210.0					227.0
LAB73	200.0	200.0					200.0
LAB75	219.3	220.2					219.8
LAB76	201.0	198.0	195.0	201.0			199.0

2 Zn 的数据分析

实验室编号	平均值	Z 值	与中位值的差, %
LAB02	48.95	0.03	0
LAB03	49.18	1.26	0.23
LAB06	48.73	-1.15	-0.22
LAB07	48.97	0.13	0.02
LAB08	48.84	-0.56	-0.11
LAB10	48.96	0.08	0.01



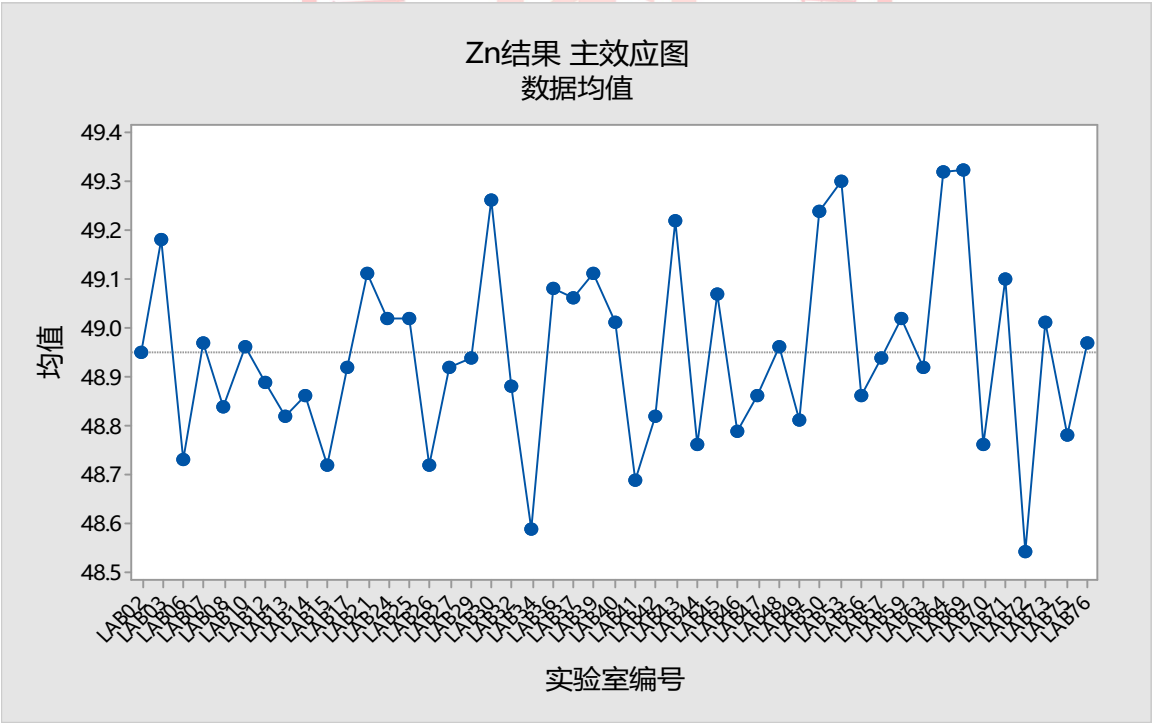
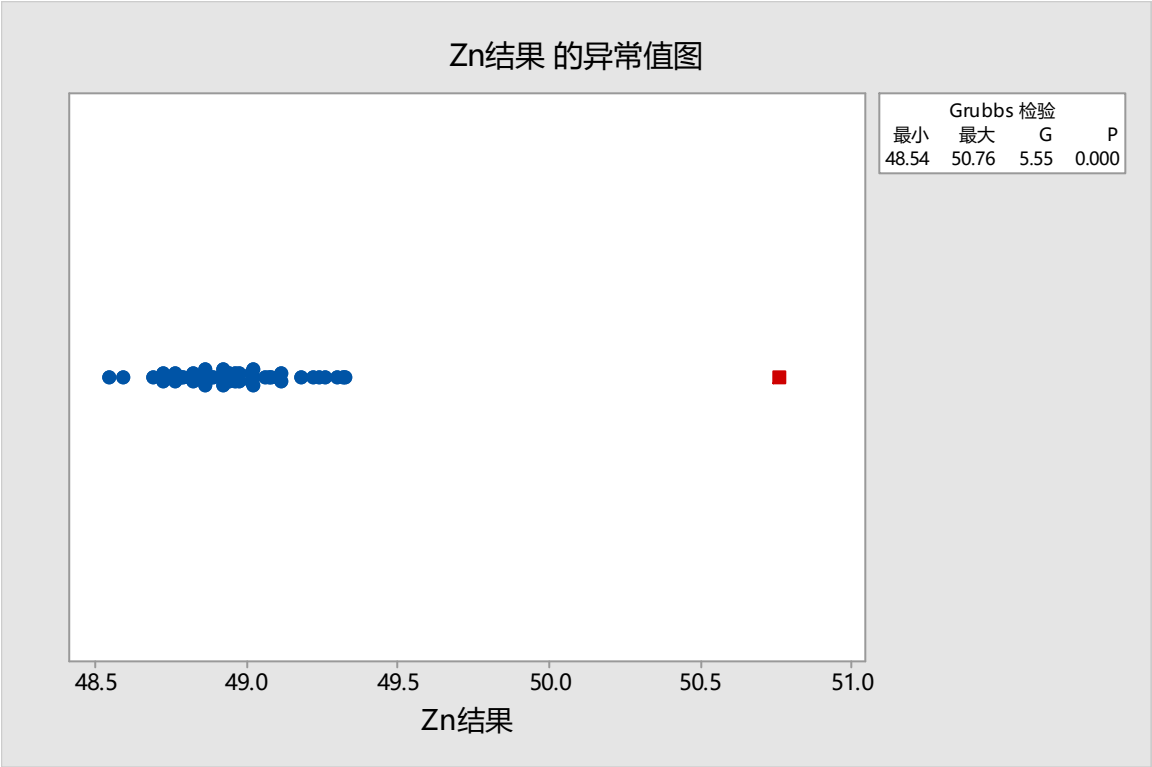
LAB12	48.89	-0.29	-0.06
LAB13	48.82	-0.67	-0.13
LAB14	48.86	-0.45	-0.09
LAB15	48.72	-1.20	-0.23
LAB17	48.92	-0.13	-0.03
LAB21	49.11	0.88	0.16
LAB24	49.02	0.40	0.07
LAB25	49.02	0.40	0.07
LAB26	48.72	-1.20	-0.23
LAB27	48.92	-0.13	-0.03
LAB29	48.94	-0.03	-0.01
LAB30	49.26	1.68	0.31
LAB32	48.88	-0.35	-0.07
LAB34	48.59	-1.90	-0.36
LAB36	49.08	0.72	0.13
LAB37	49.06	0.61	0.11
LAB39	49.11	0.88	0.16
LAB40	49.01	0.35	0.06
LAB41	48.69	-1.36	-0.26
LAB42	48.82	-0.67	-0.13
LAB43	49.22	1.47	0.27
LAB44	48.76	-0.99	-0.19
LAB45	49.07	0.67	0.12
LAB46	48.79	-0.83	-0.16
LAB47	48.86	-0.45	-0.09
LAB48	48.96	0.08	0.01
LAB49	48.81	-0.72	-0.14
LAB50	49.24	1.58	0.29
LAB53	49.30	1.90	0.35
LAB54	50.76 §	9.70	1.81
LAB56	48.86	-0.45	-0.09
LAB57	48.94	-0.03	-0.01
LAB59	49.02	0.40	0.07
LAB63	48.92	-0.13	-0.03
LAB64	49.32	2.00	0.37
LAB69	49.33*	2.03	0.38
LAB70	48.76	-0.99	-0.19
LAB71	49.10	0.83	0.15
LAB72	48.54	-2.15	-0.41
LAB73	49.01	0.35	0.06
LAB75	48.78	-0.88	-0.17

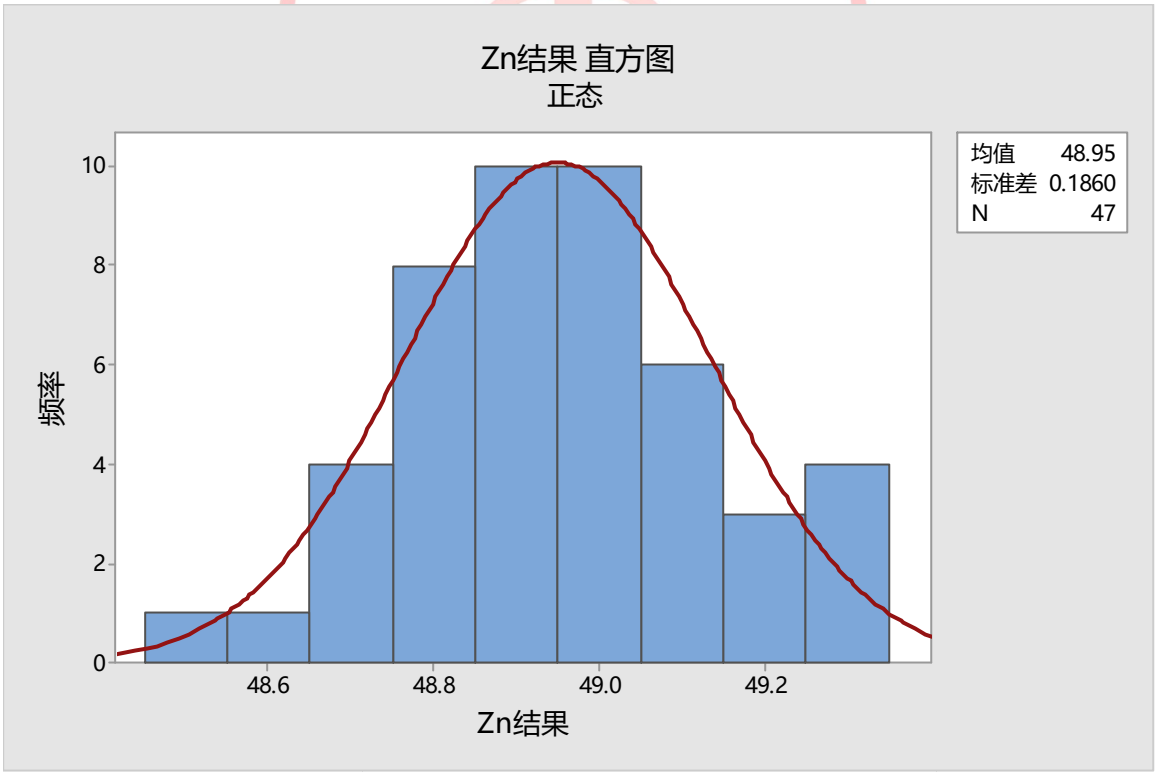
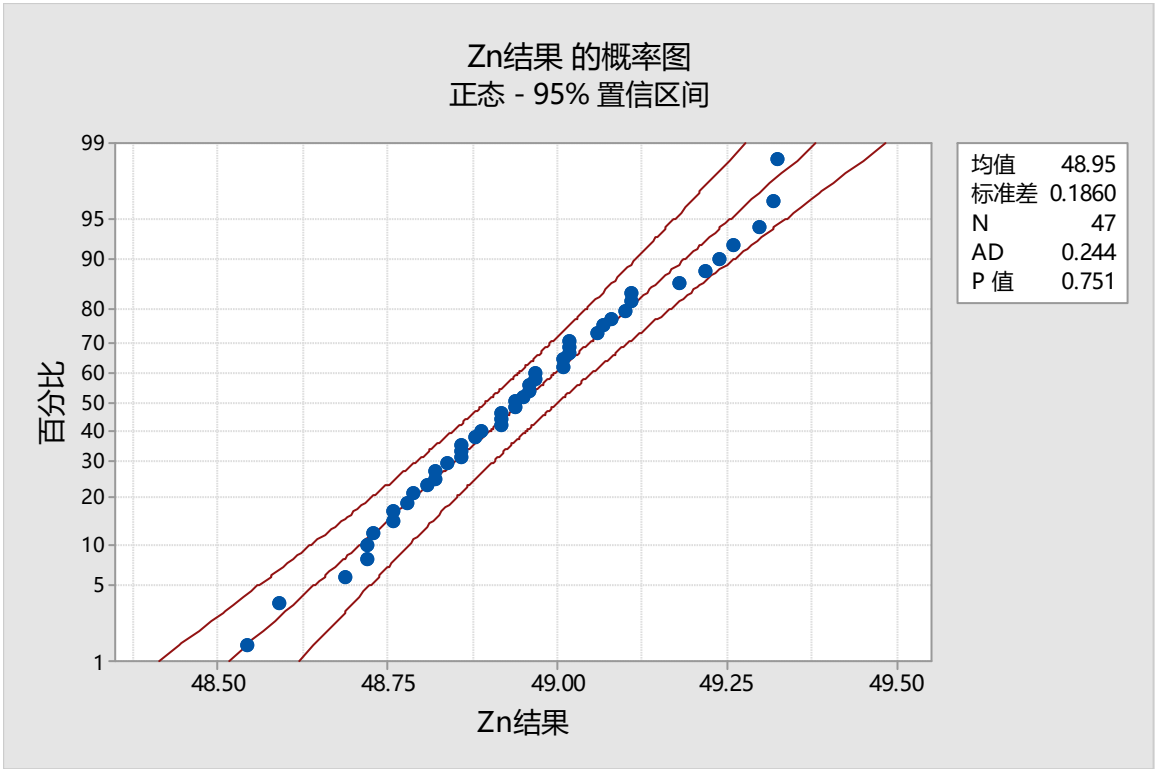


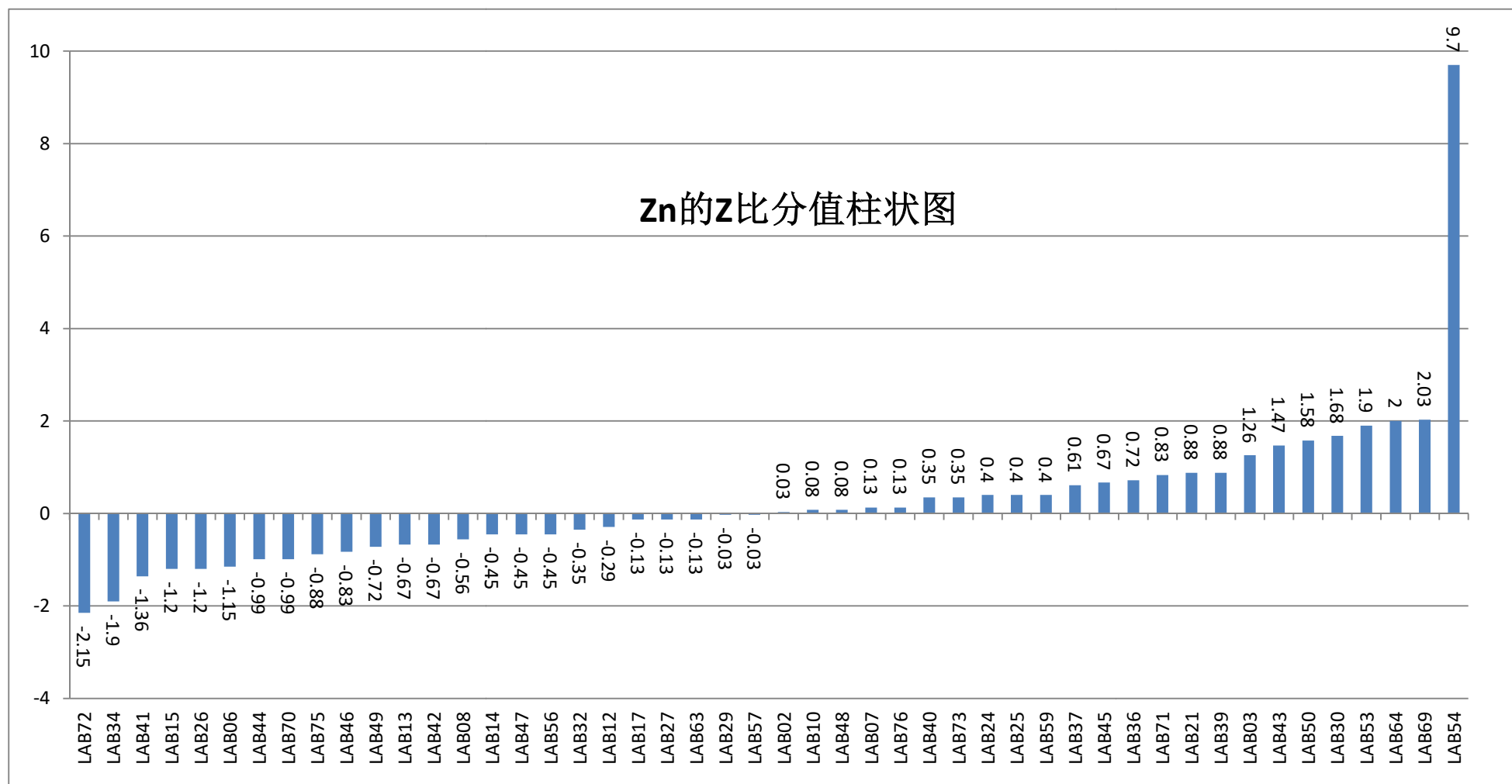
LAB76	48.97	0.13	0.02
实验室数	48		
总体平均值	48.99	未排除异常值，参考	
中位值	48.95		
标准化 IQR	0.187		
稳健 CV (%)	0.382		
最大 值	50.76		
最小值	48.54		
极差	2.22		

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/T8151.1-2012 按方法 1 计算 R 值，实验室中位值为 48.95 时方法规定的 R 值为 0.506%。各实验室根据这个值判定自己实验室是否超差偏离。







Zn 量分析参与实验室有 48 家， $|Z| < 2$ 的有 45 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 2 家， $|Z| \geq 3$ 有 1 家。

38 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，6 家采用《GB/T8151.1-2000 锌精矿化学分析方法锌量的测定》分析，1 家采用企标分析，2 家采用《GB/T8151.17-2012 锌精矿化学分析方法 第 17 部分：锌量的测定 氢氧化物沉淀 Na_2EDTA 滴定法》，1 家《GB/T 3884.8-2012 铜精矿化学分析方法 第 8 部分：锌量的测定 Na_2EDTA 滴定法》，均为化学滴定方法。对采用 GB/T 8151.1-2012 方法分析的，方法无差异。

3 Cd 的数据分析

实验室编号	平均值. g/t	Z 值	与中位值的差, %
LAB02	0.153	-0.84	-0.005
LAB03	0.152	-1.01	-0.006
LAB06	0.170*	2.02	0.012
LAB07	0.160	0.34	0.002
LAB08	0.158	0.00	0
LAB10	0.151	-1.18	-0.007
LAB12	0.160	0.34	0.002
LAB13	0.143*	-2.53	-0.015
LAB14	0.154	-0.67	-0.004
LAB15	0.160	0.34	0.002
LAB17	0.158	0.00	0
LAB21	0.156	-0.34	-0.002
LAB24	0.152	-1.01	-0.006
LAB25	0.155	-0.51	-0.003
LAB26	0.154	-0.67	-0.004
LAB27	0.152	-1.01	-0.006
LAB28	0.156	-0.34	-0.002

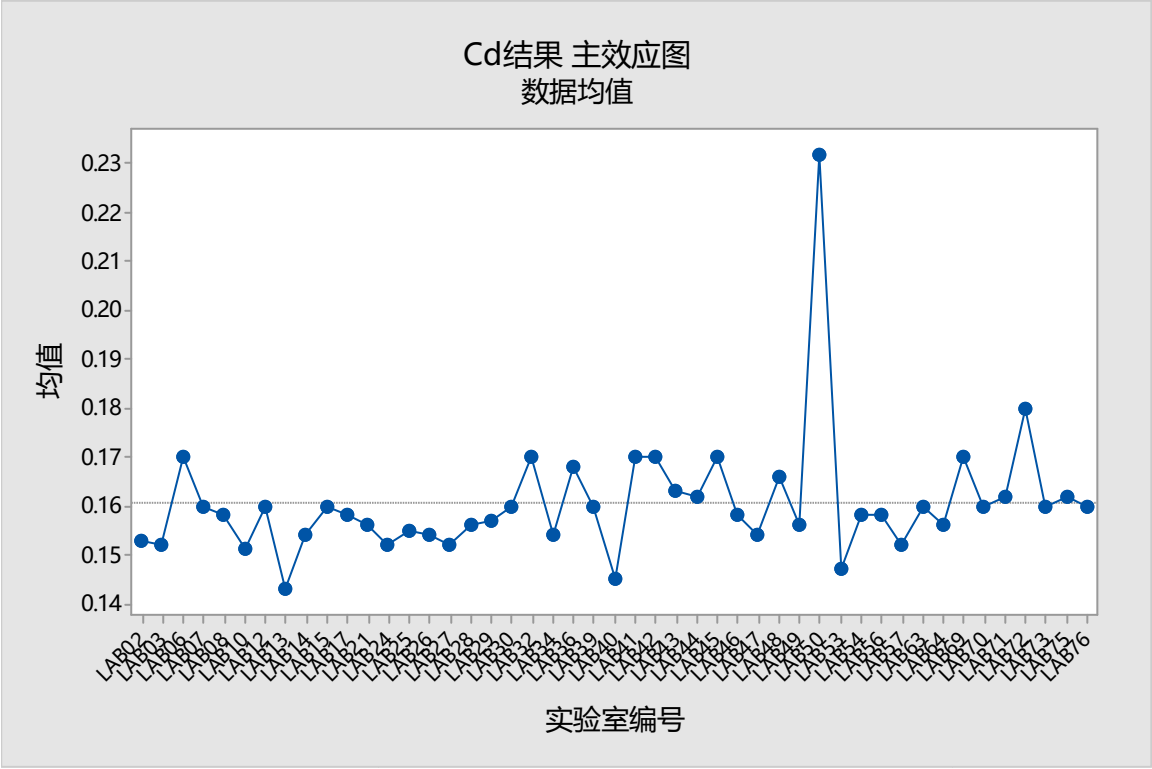
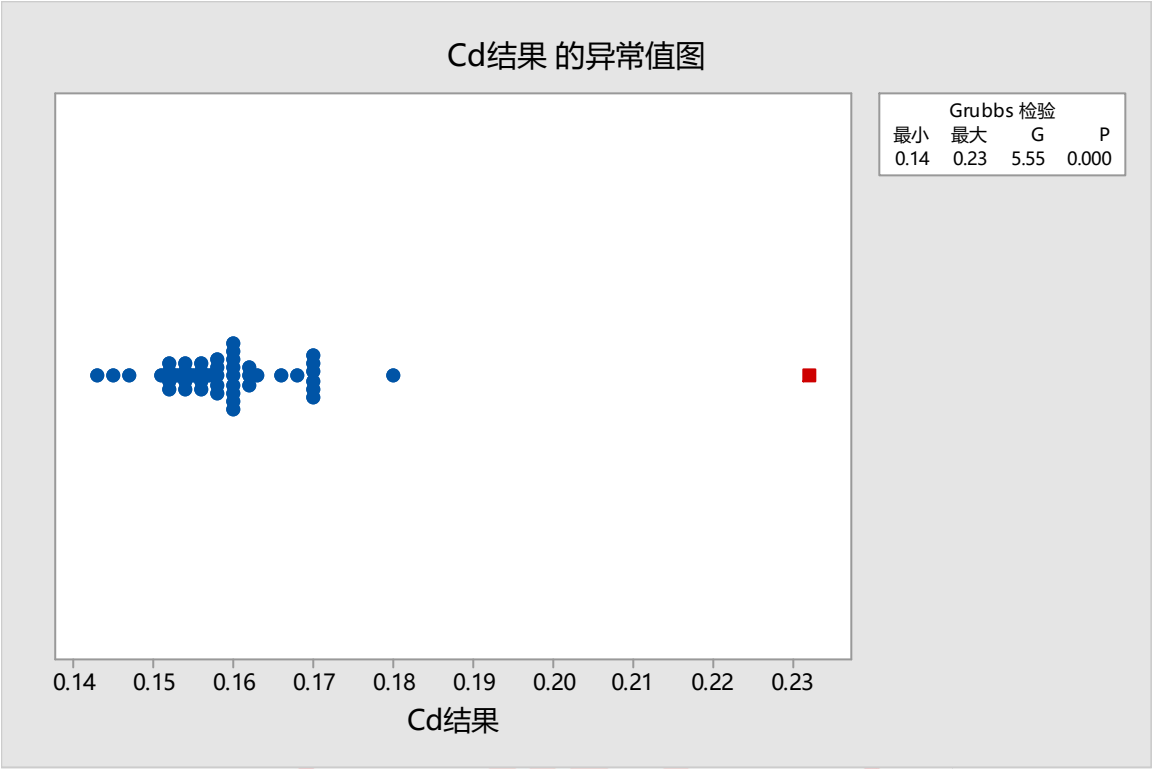


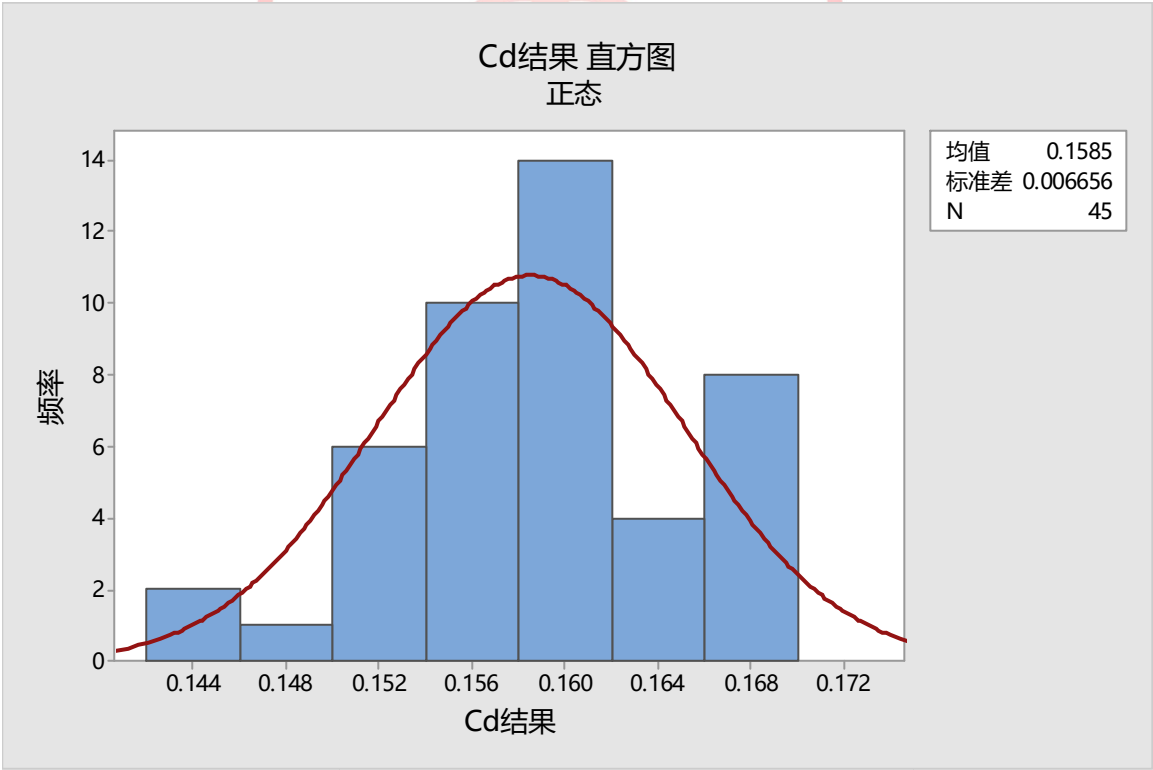
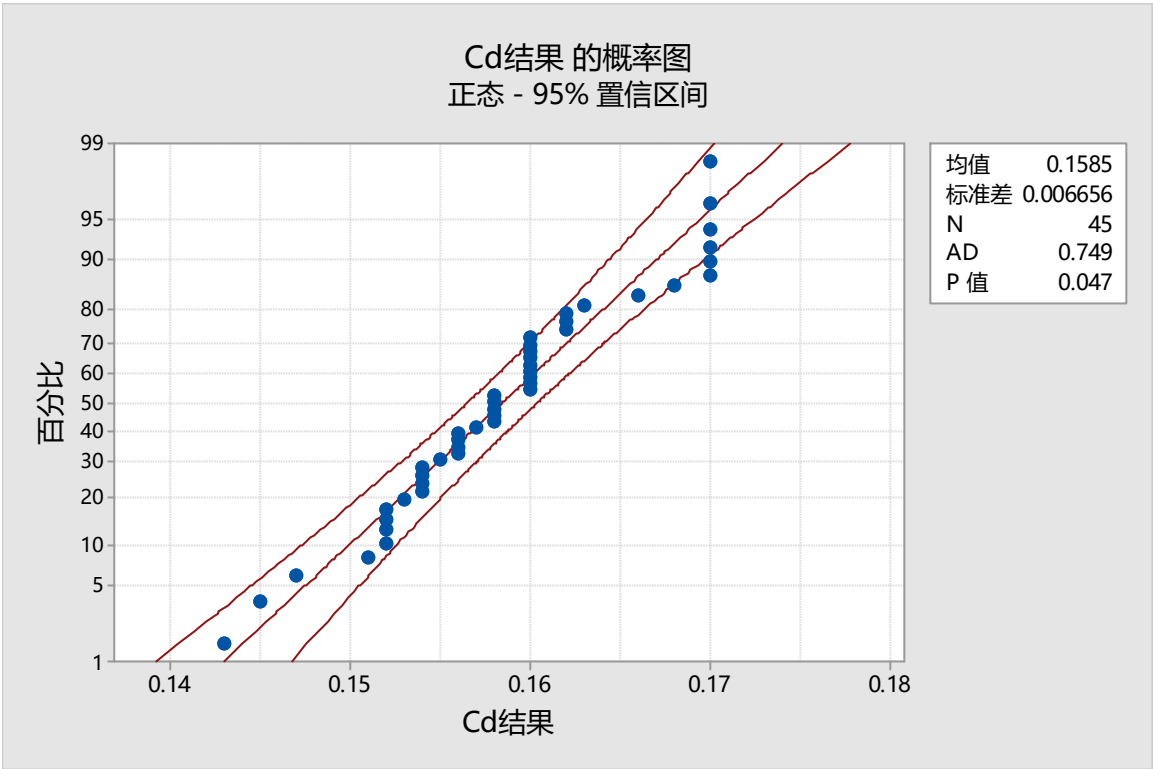
LAB29	0.157	-0.17	-0.001
LAB30	0.160	0.34	0.002
LAB32	0.170*	2.02	0.012
LAB34	0.154	-0.76	-0.004
LAB36	0.168	1.69	0.01
LAB39	0.160	0.34	0.002
LAB40	0.145*	-2.19	-0.013
LAB41	0.170*	2.02	0.012
LAB42	0.170*	2.02	0.012
LAB43	0.163	0.84	0.005
LAB44	0.162	0.67	0.004
LAB45	0.170*	2.02	0.012
LAB46	0.158	0.00	0
LAB47	0.154	-0.67	-0.004
LAB48	0.166	1.35	0.008
LAB49	0.156	-0.34	-0.002
LAB50	0.232 §	12.48	0.074
LAB53	0.147	-1.85	-0.011
LAB54	0.158	0.00	0
LAB56	0.158	0.00	0
LAB57	0.152	-1.01	-0.006
LAB63	0.160	0.34	0.002
LAB64	0.156	-0.34	-0.002
LAB69	0.170*	2.02	0.012
LAB70	0.160	0.34	0.002
LAB71	0.162	0.67	0.004
LAB72	0.180 §	3.71	0.022
LAB73	0.160	0.34	0.002
LAB75	0.162	0.67	0.004
LAB76	0.160	0.34	0.002
实验室数	47		
总体平均值	0.161	未排除异常值，参考	
中位值	0.158		
标准化 IQR	0.006		
稳健 CV (%)	3.753		
最大 值	0.170		
最小值	0.143		
极差	0.027		

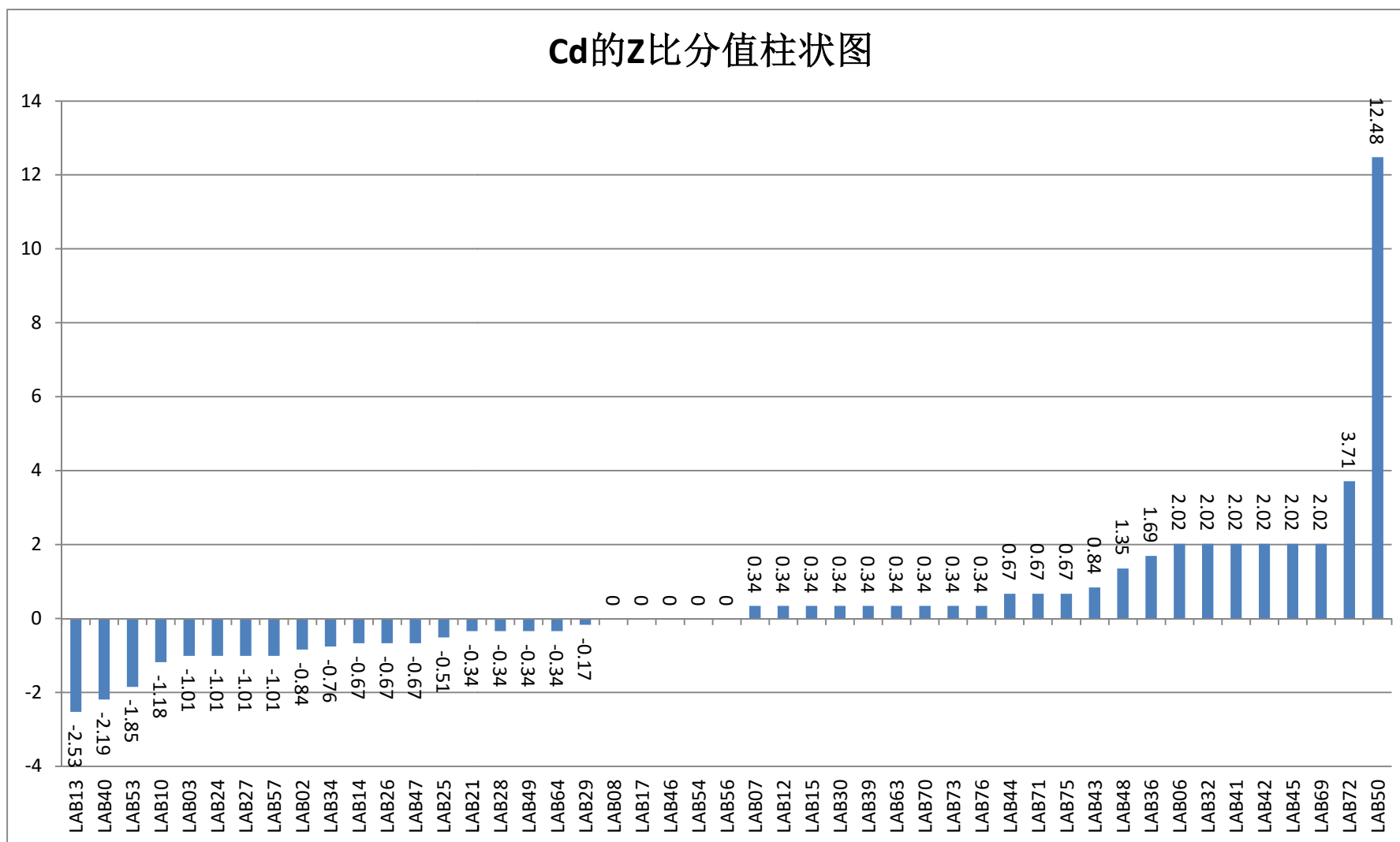
注：加 § 号的数值为离群值，即 $|z| \geq 3$ ；加*号的数值为可疑值，即 $2 < |z| < 3$ 。



中位值为 0.158 时 GB/T 8151.8-2012 方法规定的 R 值为 0.03%。
根据这个值判定自己实验室是否超差。









Cd 量分析参与实验室有 47 家， $|Z| \leq 2$ 的有 37 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 6 家， $|Z| \geq 3$ 有 4 家。

44 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，1 家采用 GB/T8151.17-2012 附录 D 分析，1 家采用《SN/T 1326-2003 进出口锌精矿中铝、砷、镉、钙、铜、镁、锰、铅的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法》，1 家采用企标分析，方法大部分为 AAS 或 ICP-AES 法。

4 Ag 的数据分析

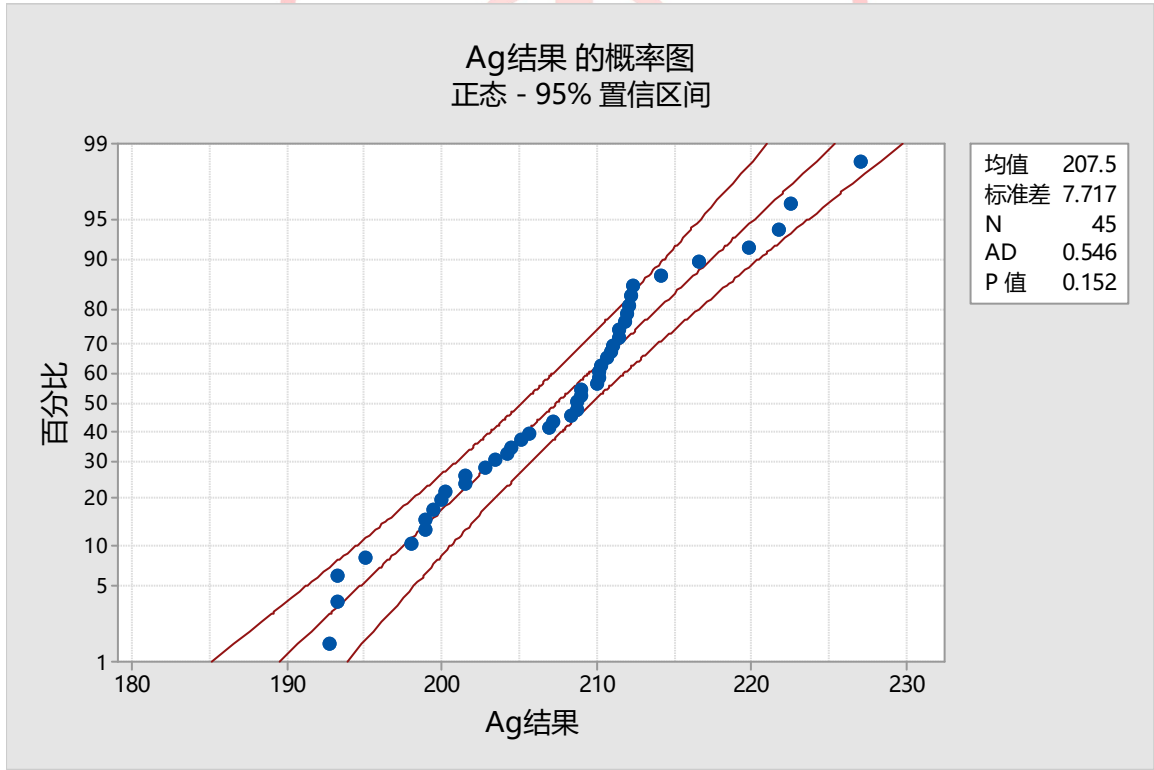
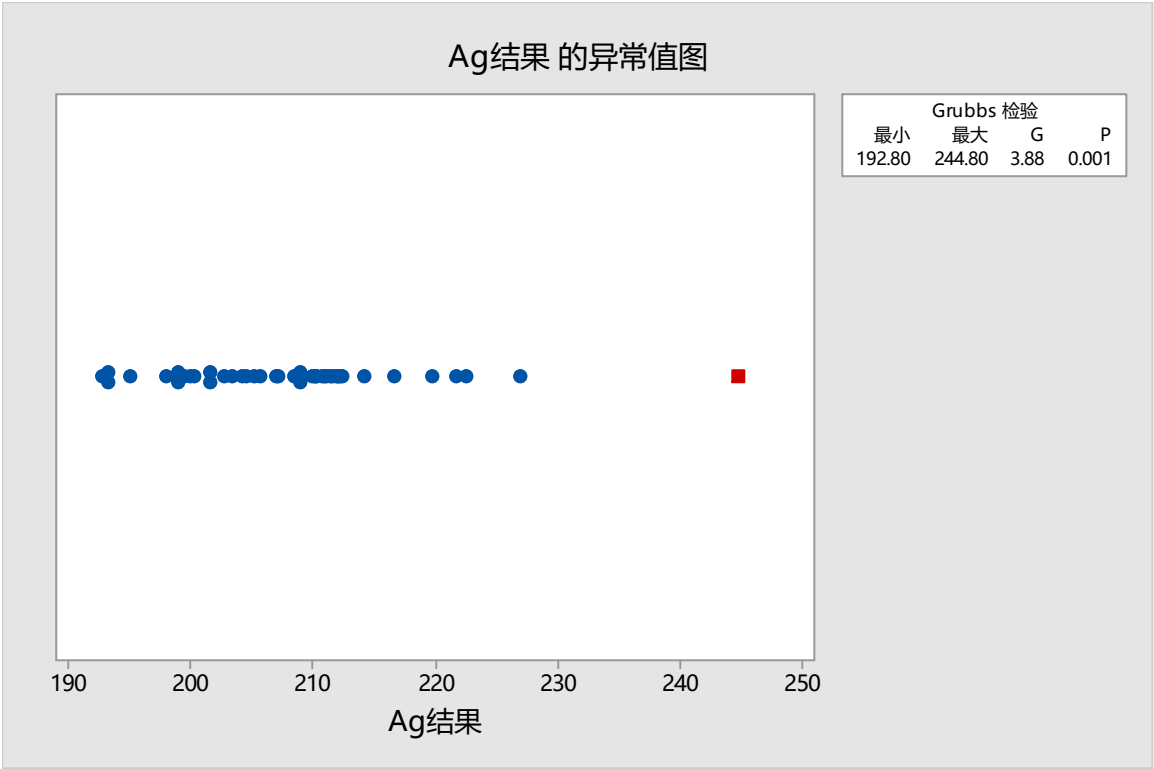
实验室编号	平均值, g/t	Z 值	与中位值的差, g/t
LAB03	192.8	-2.16	-16
LAB06	210.3	0.20	1.5
LAB07	211.5	0.36	2.7
LAB08	244.8	4.86	36
LAB10	208.7	-0.01	-0.1
LAB12	210.9	0.28	2.1
LAB13	195.1	-1.85	-13.7
LAB14	209.0	0.03	0.2
LAB15	205.1	-0.50	-3.7
LAB17	208.8	0.00	0
LAB21	214.2	0.73	5.4
LAB25	211.1	0.31	2.3
LAB26	204.2	-0.62	-4.6
LAB27	208.4	-0.05	-0.4
LAB28	193.3	-2.09	-15.5
LAB29	210.7	0.26	1.9
LAB30	193.3	-2.09	-15.5
LAB32	202.8	-0.81	-6
LAB34	221.8	1.75	13
LAB36	211.9	0.42	3.1
LAB37	210.2	0.19	1.4

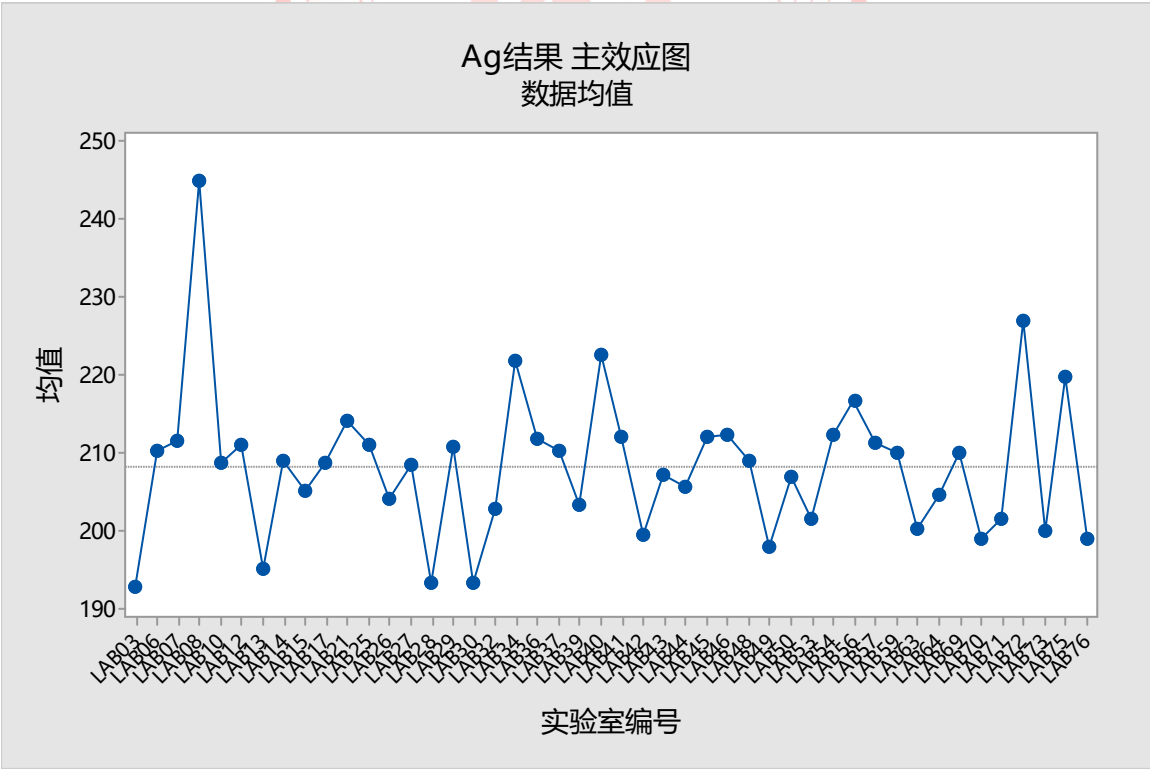
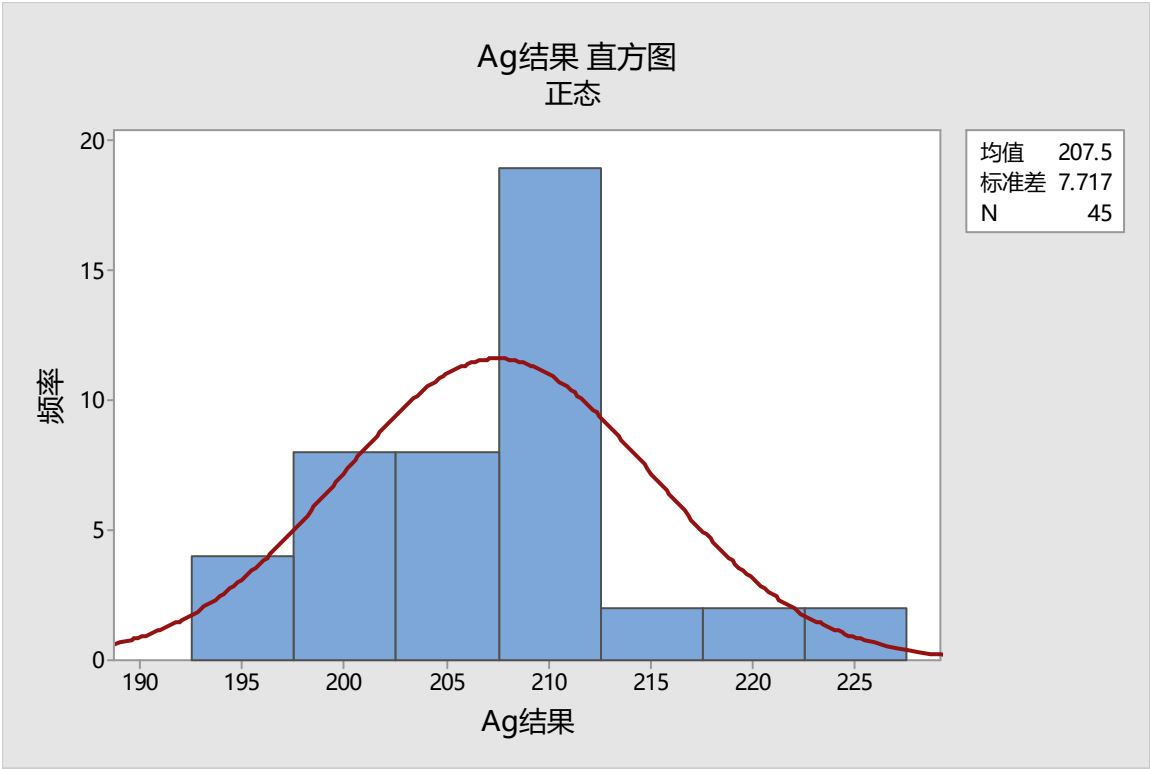


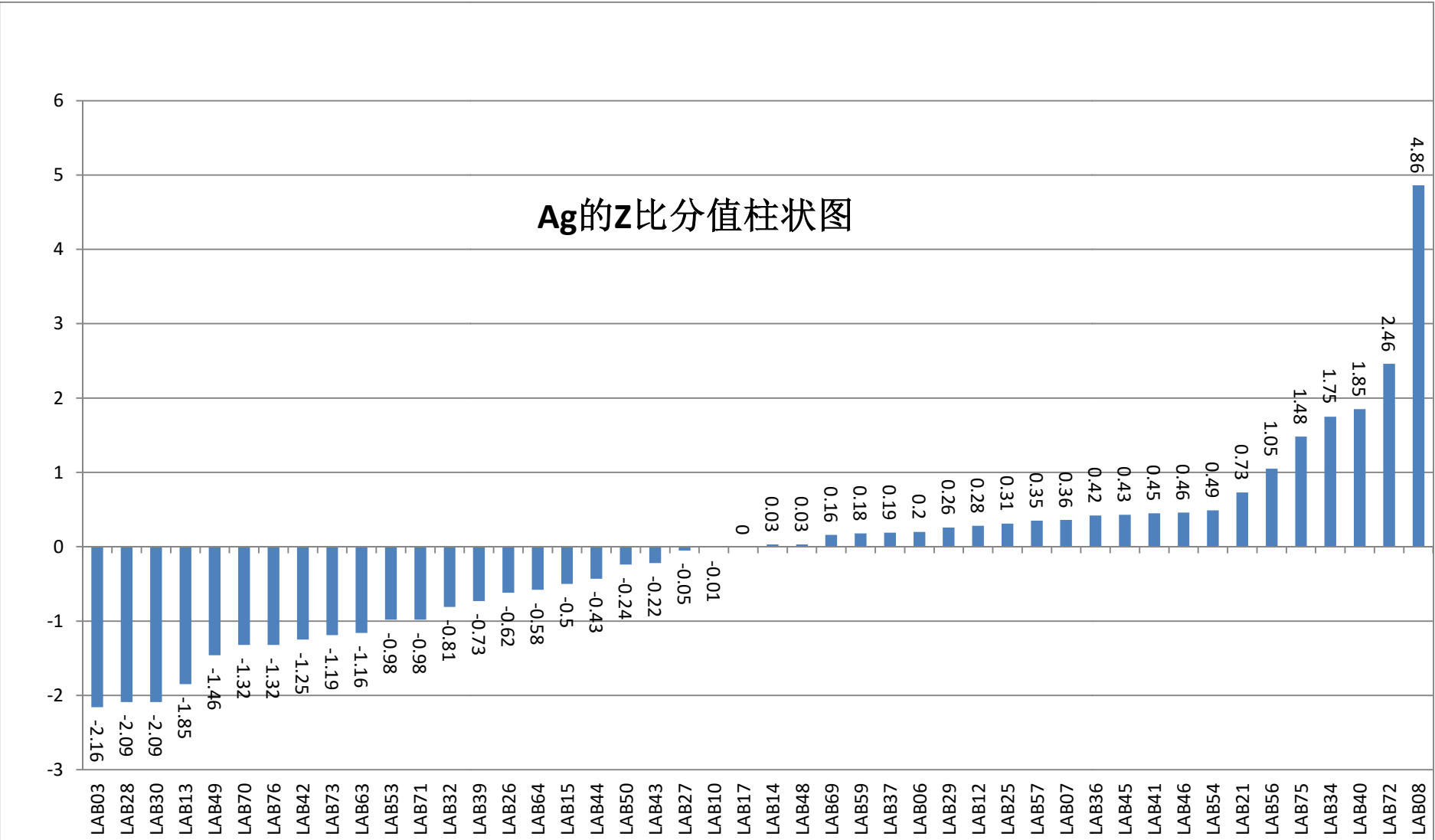
LAB39	203.4	-0.73	-5.4
LAB40	222.5	1.85	13.7
LAB41	212.1	0.45	3.3
LAB42	199.5	-1.25	-9.3
LAB43	207.2	-0.22	-1.6
LAB44	205.6	-0.43	-3.2
LAB45	212.0	0.43	3.2
LAB46	212.2	0.46	3.4
LAB48	209.0	0.03	0.2
LAB49	198.9	-1.34	-9.9
LAB50	207.0	-0.24	-1.8
LAB53	201.5	-0.98	-7.3
LAB54	212.4	0.49	3.6
LAB56	216.6	1.05	7.8
LAB57	211.4	0.35	2.6
LAB59	210.1	0.18	1.3
LAB63	200.2	-1.16	-8.6
LAB64	204.5	-0.58	-4.3
LAB69	210.0	0.16	1.2
LAB70	199.0	-1.32	-9.8
LAB71	201.5	-0.98	-7.3
LAB72	227.0	2.46	18.2
LAB73	200.0	-1.19	-8.8
LAB75	219.8	1.48	11
LAB76	199.0	-1.32	-9.8
结果数	46		
总体平均值	208.3	未排除异常值，参考	
中位值	208.80		
标准化 IQR	7.41		
稳健 CV (%)	3.55		
最大 值	244.8		
最小值	192.8		
极差	52.0		

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

中位值为 208.8 时 GB/T 8151.12-2012 方法规定的 R 值为 30.3g/t。
根据这个值判定自己实验室是否超差偏离。









Ag 量分析参与实验室有 46 家， $|z| \leq 2$ 的有 41 家， $2 < |z| < 3$ 的有 4 家。 $|z| \geq 3$ 有 1 家。

40 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/T8151.12—2000- 锌精矿化学分析方法 银量的测定》分析，2 家采用《GB/T8151.19-2012 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 家采用企标分析，方法均为火试金法和 AAS 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	巴彦淖尔市紫金矿冶检测技术有限公司
3	巴彦淖尔西部铜业有限公司
4	北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室
5	赤峰富邦铜业有限责任公司
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	广西河池市南方有色金属集团有限公司
11	广西冶金研究院有限公司
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	汉中锌业有限责任公司
15	河北华澳矿业开发有限公司
16	河南金利金铅集团有限公司
17	河南豫光金铅股份有限公司检测中心
18	河南志成金铅股份有限公司



19	湖南金旺铋业股份有限公司产品质量检测中心
20	湖南省桂阳银星有色冶炼有限公司
21	湖南有色金属研究院
22	江铜集团铅锌金属有限公司
23	金贵银业股份有限公司
24	连云港出入境检验检疫局 化矿实验室
25	内蒙古乌拉特后旗紫金矿业有限公司
26	山东恒邦冶炼股份有限公司中心化验室
27	陕西东岭冶炼有限公司
28	陕西锌业有限公司
29	上海英斯贝克商品检验有限公司金属矿产实验室
30	韶关冶炼厂质控车间
31	深圳市美信检测股份有限公司
32	水口山有色金属有限责任公司
33	天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心
34	通标标准技术服务（天津）有限公司
35	铜陵出入境检验检疫局铜原料及产品检测实验室
36	铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心
37	西北有色金属研究院材料分析中心
38	锡矿山闪星锑业有限责任公司质量检测中心
39	云南驰宏资源综合利用有限公司技术监督部



40	云南锡业集团（控股）有限责任公司检测中心
41	长沙矿冶研究院有限责任公司分析检测中心
42	中钢集团天津地质研究院有限公司
43	中国检验认证集团广西有限公司综合实验室
44	中国冶金地质总局一局测试中心
45	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司
46	中矿（天津）岩矿检测有限公司
47	中冶葫芦岛有色金属集团有限公司检测中心
48	株冶集团股份有限公司
49	国家重有色金属质量监督检验中心（北矿测试）



附录 B 2016 锌精矿循环比对样品均匀性检验报告

循环比对锌精矿样品均匀性检查数据统计（株冶集团）

随机从制备的样品中抽取 10 个样品，每个样品重复测定 2 次，分别为分析结果 1、分析结果 2，进行统计。

锌含量数据统计（X 荧光测试）：

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	48.83	48.85	48.84	0.0002	48.92	0.0141
2	48.75	48.77	48.76	0.0002		0.0538
3	48.57	48.91	48.74	0.0578		0.0677
4	48.98	48.90	48.94	0.0032		0.0005
5	48.67	48.73	48.70	0.0018		0.1004
6	48.96	48.95	48.96	0.0000		0.0019
7	49.03	48.97	49.00	0.0018		0.0116
8	48.72	49.27	49.00	0.1513		0.0101
9	49.10	48.73	48.92	0.0684		0.0002
10	49.27	49.52	49.40	0.0313		0.4437

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.70$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.039$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.316$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0316$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 2.47$$



F 临界值 $F_{0.05}(9,10)=3.02$ 。计算的 F 值为 2.47，该值 < F 临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，样品中的 Zn 是均匀的。

银含量数据统计 (X 荧光测试):

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	206.0	201.0	203.5	12.5	205.3	6.48
2	191.0	205.0	198.0	98.0		106.58
3	189.0	204.0	196.5	112.5		154.88
4	200.0	209.0	204.5	40.5		1.28
5	199.0	203.0	201.0	8.0		36.98
6	203.0	212.0	207.5	40.5		9.68
7	212.0	218.0	215.0	18.0		188.18
8	205.0	200.0	202.5	12.5		15.68
9	215.0	204.0	209.5	60.5		35.28
10	220.0	210.0	215.0	50.0		188.18

m=10 水平，每个水平做 n=2 次，共 20 个数据，N=20。

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 743.2$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 82.57$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 453$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 45.3$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.82$$

F 临界值 $F_{0.05}(9, 10)=3.02$ ，计算的 F 值为 1.82，该值小于临界值 3.02，这表明在 0.05 显著性水平时，样品中的银成分是均匀的。



镉含量数据统计 (X 荧光测试):

	分析结果 1	分析结果 2
1	0.15	0.15
2	0.14	0.15
3	0.15	0.14
4	0.15	0.14
5	0.14	0.14
6	0.15	0.14
7	0.15	0.14
8	0.14	0.14
9	0.15	0.15
10	0.15	0.15
总平均值	0.146	

单因子方差分析结果见下表:

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.000250	0.000028	1.11
样品内	10	0.000250	0.000025	

F 临界值 $F_{0.05(9, 10)} = 3.02$, 计算的 F 值为 1.11, 该值小于临界值 3.02, 这表明在 0.05 显著性水平时, 样品中的镉成分是均匀的。

株洲冶炼集团股份有限公司

2016.4.15



循环比对锌精矿样品均匀性检查数据统计（豫光金铅）

随机从制备的样品中抽取 10 个样品，每个样品重复测定 2 次，分别为分析结果 1、分析结果 2，进行统计。

锌含量数据统计（X 荧光测试）：

	分析结果 1	分析结果 2
1	49.40	49.48
2	49.42	49.39
3	49.39	49.48
4	49.18	49.50
5	49.39	49.10
6	49.41	49.44
7	49.24	49.24
8	49.50	49.42
9	49.40	49.44
10	49.44	49.26
总平均值	49.376	

单因子方差分析结果见下表：

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.11	0.013	1.05
样品内	10	0.12	0.012	

F 临界值 $F_{0.05(9, 10)} = 3.02$ ，计算的 F 值为 1.05，该值小于临界值 3.02，这表明在 0.05 显著性水平时，样品中的锌成分是均匀的。

银含量数据统计（X 荧光测试）：

	分析结果 1	分析结果 2
1	206	211
2	211	212
3	209	220
4	202	206
5	210	206
6	209	213
7	209	212
8	211	222
9	211	211
10	211	219
总平均值	211.1	

单因子方差分析结果见下表：



方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	246.50	27.389	1.41
样品内	10	194.50	19.450	

F 临界值 $F_{0.05(9, 10)} = 3.02$, 计算的 F 值为 1.41, 该值小于临界值 3.02, 这表明在 0.05 显著性水平时, 样品中的银成分是均匀的。

镉含量数据统计 (X 荧光测试):

	分析结果 1	分析结果 2
1	0.19	0.19
2	0.19	0.19
3	0.19	0.19
4	0.19	0.19
5	0.19	0.19
6	0.19	0.19
7	0.19	0.19
8	0.19	0.19
9	0.19	0.19
10	0.19	0.19
总平均值	0.190	

单因子方差分析结果见下表:

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	0.000000	0.000000	
样品内	10	0.000000	0.000000	

从测试的数据看, 全部为 0.19%, 这表明样品中的镉成分是均匀的。

豫光金铅公司

2016.4.15

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