

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

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

2017



中国矿冶检测机构联盟



2017 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
北矿检测技术有限公司

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.....	10
3 Cd 的数据分析	16
4 Ag 的数据分析	22
附录 A 参与单位：（排名按首字拼音顺序）.....	28
附录 B 河南豫光金铅股份有限公司检测中心 2017 循环比对锌精矿样品均匀性检验报告	30
附录 C 北矿检测技术有限公司 2017 年锌精矿样品均匀性检验报告	33
附录 D 统计分析有关统计量的意义及其计算方法.....	36
附录 E 循环比对计划作业指导书	38

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。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 Zn、Cd、Ag 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, 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 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河南豫光金铅股份有限公司检测中心提供的锌精矿，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 13528：2005《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 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

2017 年锌精矿化学成分分析循环比对结果报告



实验室编号	Zn 分析结果						
	平行分析结果, %						平均值, %
	1	2	3	4	5	6	
LAB01	49.93	49.86	49.95				49.91
LAB02	51.80	51.51	51.62				51.64
LAB03	50.02	50.18					50.19
LAB05	50.03	50.03					50.03
LAB07	49.64	49.55					49.59
LAB08	50.04	50.08					50.06
LAB12	49.63	49.76	49.77	49.66	49.80		49.72
LAB13	49.74	49.81					49.78
LAB14	49.65	49.73					49.69
LAB15	49.83	49.87	49.83	49.77			49.83
LAB17	49.92	49.94	49.95	49.91			49.93
LAB18	49.91	49.84	49.85				49.87
LAB19	49.54	49.68					49.61
LAB20	49.79	49.85	49.70	49.85	49.82		49.80
LAB21	51.94	51.37					51.66
LAB24	49.52	49.38	49.47				49.46
LAB25	49.81	49.84	49.83	49.87	49.94	49.99	49.88
LAB26	49.39	49.29	49.31	49.29			49.32
LAB29	49.83	49.75	49.82				49.80
LAB30	49.85	49.94	49.94	49.91			49.91
LAB35	50.09	50.12					50.11
LAB36	49.67	49.77	49.76	49.66	49.64		49.70
LAB37	50.18	49.92					50.05
LAB40	49.22	49.13	49.30	49.22			49.22
LAB41	49.78	49.78	49.86				49.81
LAB42	49.60	49.69	49.78	49.52			49.65
LAB43	50.06	50.12					50.09
LAB46	49.77	49.72	49.69				49.73
LAB49	49.73	49.85					49.79



LAB51	50.20	50.23	50.31	50.26			50.25
LAB52	49.58	49.52	49.47				49.52
LAB56	50.20	50.14	50.10	50.13	50.05		50.12
LAB58	49.67	49.61					49.64
LAB59	49.72	49.72					49.72
LAB61	49.62	49.70	49.54	49.58	49.66		49.62
LAB63	49.99	50.01					50.00
LAB64	49.92	49.89	49.98				49.93
LAB65	49.85	49.85	49.75	49.81			49.82
LAB67	50.29	49.80	50.05				50.05
LAB68	49.60	49.68	49.60	49.72			49.65
LAB69	48.94	48.44					48.69
LAB70	49.82	49.77	49.82				49.80
LAB72	49.86	49.81	49.87	49.89	49.89	49.79	49.85
LAB73	49.87	49.86	49.89				49.87

实验室编号	Cd 分析结果						
	平行分析结果, %						平均值, %
	1	2	3	4	5	6	
LAB01	0.296	0.298	0.298	0.299			0.298
LAB02	0.294	0.295					0.295
LAB03	0.300	0.300					0.300
LAB05	0.287	0.293					0.290
LAB07	0.322	0.328					0.325
LAB08	0.282	0.280					0.281
LAB12	0.295	0.297	0.297	0.301			0.298
LAB13	0.316	0.312					0.314
LAB15	0.298	0.300					0.299
LAB17	0.296	0.295	0.296	0.296			0.296
LAB18	0.302	0.294					0.298

2017 年锌精矿化学成分分析循环比对结果报告



LAB19	0.280	0.281					0.281
LAB20	0.280	0.300					0.290
LAB21	0.338	0.340					0.339
LAB24	0.298	0.293					0.296
LAB25	0.304	0.304	0.304	0.299	0.295	0.300	0.301
LAB26	0.286	0.290	0.288	0.287			0.288
LAB29	0.305	0.301	0.304				0.303
LAB30	0.284	0.281	0.278	0.278			0.280
LAB35	0.278	0.284					0.281
LAB36	0.314	0.314	0.313	0.317	0.310		0.314
LAB37	0.301	0.311					0.306
LAB40	0.309	0.308	0.310				0.309
LAB41	0.300	0.290	0.290				0.290
LAB42	0.300	0.279	0.284				0.288
LAB43	0.306	0.300					0.303
LAB46	0.280	0.280					0.280
LAB49	0.306	0.308					0.307
LAB51	0.282	0.285	0.292	0.292			0.288
LAB52	0.280	0.280					0.280
LAB56	0.296	0.295	0.286	0.297			0.294
LAB58	0.282	0.285					0.283
LAB59	0.303	0.305					0.304
LAB61	0.308	0.306					0.307
LAB63	0.295	0.298					0.297
LAB64	0.260	0.280	0.290				0.280
LAB65	0.300	0.300	0.300	0.300			0.300
LAB67	0.300	0.290	0.300	0.300			0.298
LAB68	0.281	0.287	0.297	0.260			0.281
LAB69	0.290	0.290					0.290
LAB70	0.291	0.296					0.294
LAB72	0.290	0.290	0.290	0.300	0.300	0.290	0.293
LAB73	0.309	0.308	0.307				0.308



实验室编号	Ag 分析结果						
	平行分析结果, g/t						平均值, g/t
	1	2	3	4	5	6	
LAB01	169.3	164.5	163.3				165.7
LAB02	155.3	156.0	161.0				157.4
LAB03	155.2	158.8					157.0
LAB05	170.8	169.8					170.3
LAB07	155.4	158.7					157.1
LAB08	155.3	155.8					155.6
LAB12	170.1	165.4	161.0	160.4			164.2
LAB13	159.6	156.0	165.7	158.2			159.9
LAB15	153.1	154.5	155.6	155.8	159.5	158.7	156.2
LAB17	158.2	158.5	158.9	159.8			158.8
LAB18	162.2	160.4	160.2				160.9
LAB19	162.0	161.0					161.5
LAB20	158.0	162.0					160.0
LAB21	181.4	179.7	166.5	167.8			173.9
LAB24	160.6	160.2	163.4				161.3
LAB25	164.6	161.8	159.2	167.9	168.1	171.1	165.5
LAB26	158.9	158.6	159.8	157.0			158.6
LAB29	164.2	165.4	164.5				164.7
LAB30	157.7	161.6					159.6
LAB35	159.6	156.9					158.3
LAB36	160.8	160.8	164.6	163.0	161.0	167.0	162.9
LAB37	158.2	160.4					159.3
LAB40	163.0	163.5	162.6				163.0
LAB41	152.4	153.1	154.1				153.2
LAB42	151.0	150.7	150.4	147.8			150.0
LAB43	161.0	159.0					160.0
LAB46	160.1	161.6					160.8
LAB49	156.3	157.3					156.8



LAB51	161.0	161.3	155.2	154.4			158.0
LAB52	156.8	158.3	156.6				157.2
LAB53	173.9	179.5	186.0	182.3	170.5	173.9	177.7
LAB56	159.1	160.2	160.8	163.6	160.0		160.7
LAB58	150.0	155.2					152.6
LAB59	164.5	167.3					165.9
LAB61	158.5	158.0					158.2
LAB63	154.5	156.5					155.5
LAB64	157.2	159.3					158.2
LAB65	165.0	165.0	163.0	166.0			164.8
LAB66	119.8	134.5	135.2	136.7			131.5
LAB67	151.0	153.0	152.0	151.0			151.8
LAB68	159.0	155.8	155.8	157.0			156.9
LAB70	154.6	157.6					156.1
LAB72	164.0	160.0	163.0	162.0	161.0	160.0	161.7

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, %
LAB01	49.91	0.56	0.09
LAB02	51.64 §	10.27	1.82
LAB03	50.19*	2.13	0.37
LAB05	50.03	1.23	0.21
LAB07	49.59	-1.23	-0.23
LAB08	50.06	1.40	0.24
LAB12	49.72	-0.50	-0.10
LAB13	49.78	-0.17	-0.04
LAB14	49.69	-0.67	-0.13
LAB15	49.83	0.11	0.01
LAB17	49.93	0.68	0.11



LAB18	49.87	0.34	0.05
LAB19	49.61	-1.12	-0.21
LAB20	49.80	-0.06	-0.02
LAB21	51.66 §	10.38	1.84
LAB24	49.46	-1.96	-0.36
LAB25	49.88	0.39	0.06
LAB26	49.32*	-2.75	-0.50
LAB29	49.80	-0.06	-0.02
LAB30	49.91	0.56	0.09
LAB35	50.11	1.68	0.29
LAB36	49.70	-0.62	-0.12
LAB37	50.05	1.35	0.23
LAB40	49.22 §	-3.31	-0.60
LAB41	49.81	0.00	-0.01
LAB42	49.65	-0.90	-0.17
LAB43	50.09	1.57	0.27
LAB46	49.73	-0.45	-0.09
LAB49	49.79	-0.11	-0.03
LAB51	50.25*	2.47	0.43
LAB52	49.52	-1.63	-0.30
LAB56	50.12	1.74	0.30
LAB58	49.64	-0.95	-0.18
LAB59	49.72	-0.50	-0.10
LAB61	49.62	-1.07	-0.20
LAB63	50.00	1.07	0.18
LAB64	49.93	0.67	0.11
LAB65	49.82	0.06	0
LAB67	50.05	1.35	0.23
LAB68	49.65	-0.90	-0.17
LAB69	48.69 §	-6.28	-1.13
LAB70	49.80	-0.06	-0.02
LAB72	49.85	0.23	0.03

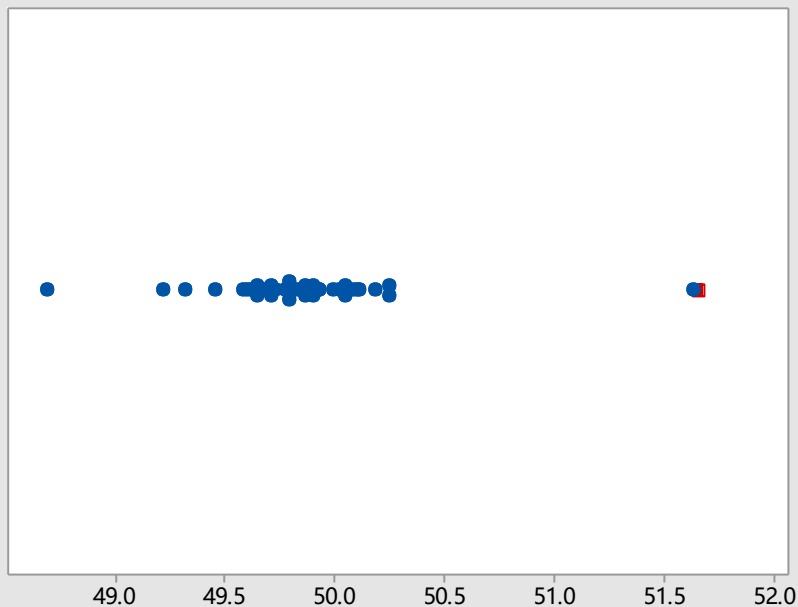


LAB73	49.87	0.34	0.05
结果数	44		
总体平均值	49.87	未剔除异常值，仅供参考	
中位值	49.81		
标准化IQR	0.178		
稳健CV（%）	0.36		
最大 值	51.66		
最小值	48.69		
极差	2.97		

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

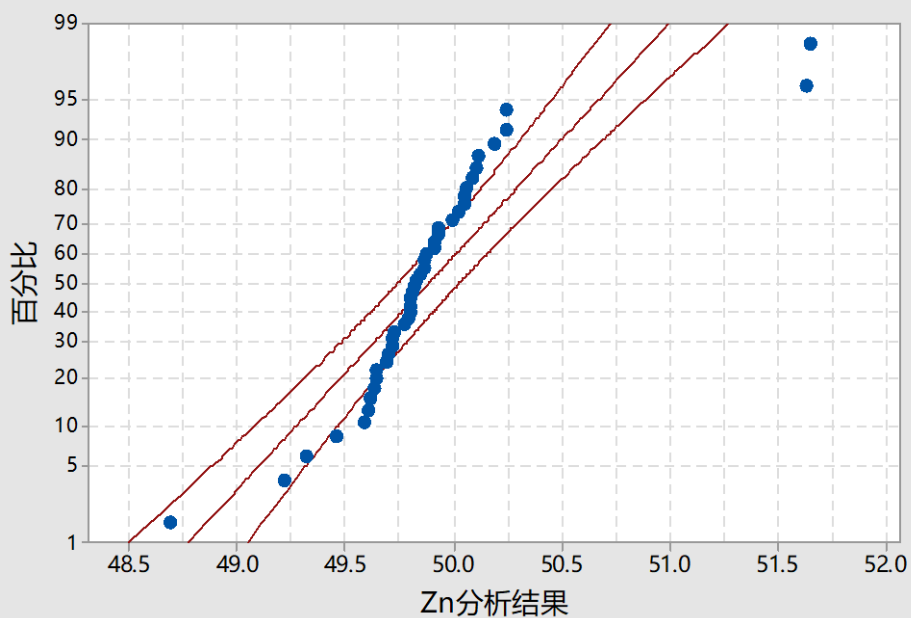
由于上报时没有说明方法 1 或者方法 2，参照 GB/T8151.1-2012 按方法 1 计算 R 值，实验室中位值为 49.81 时方法规定的 R 值为 0.51%。各实验室根据这个值判定自己实验室是否超差偏离。

Zn分析结果 的异常值图



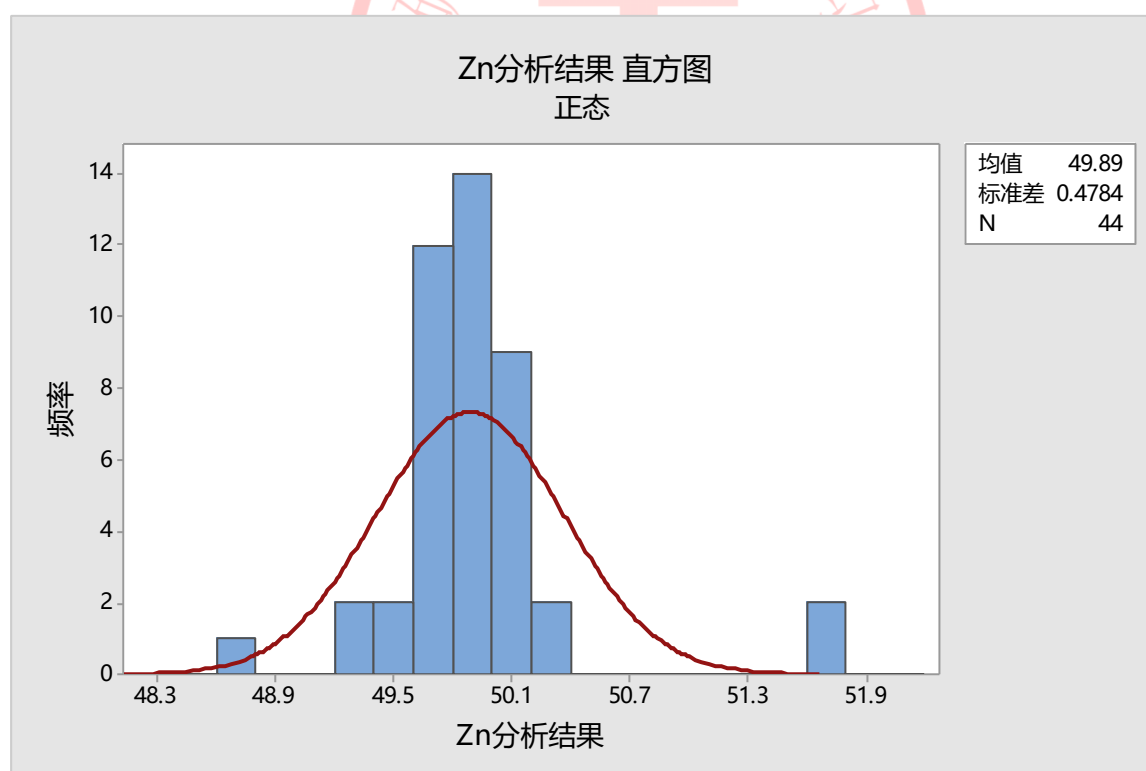
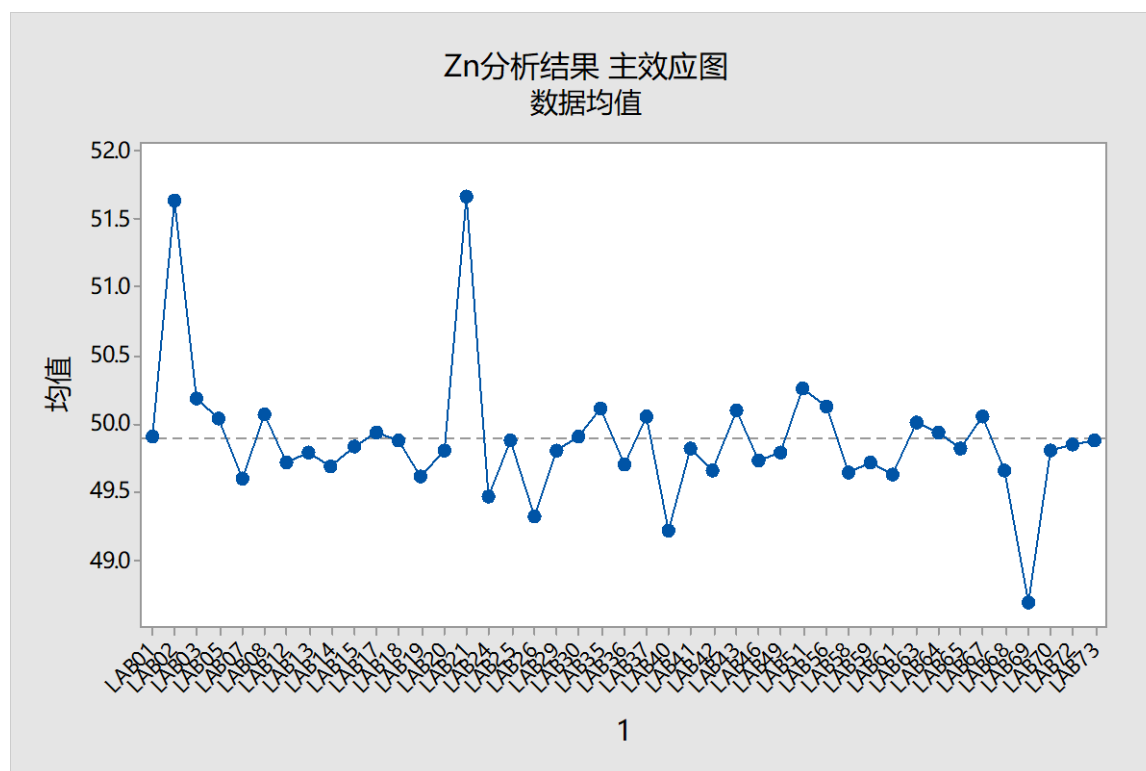
Grubbs 检验			
最小	最大	G	P
48.69	51.66	3.70	0.002

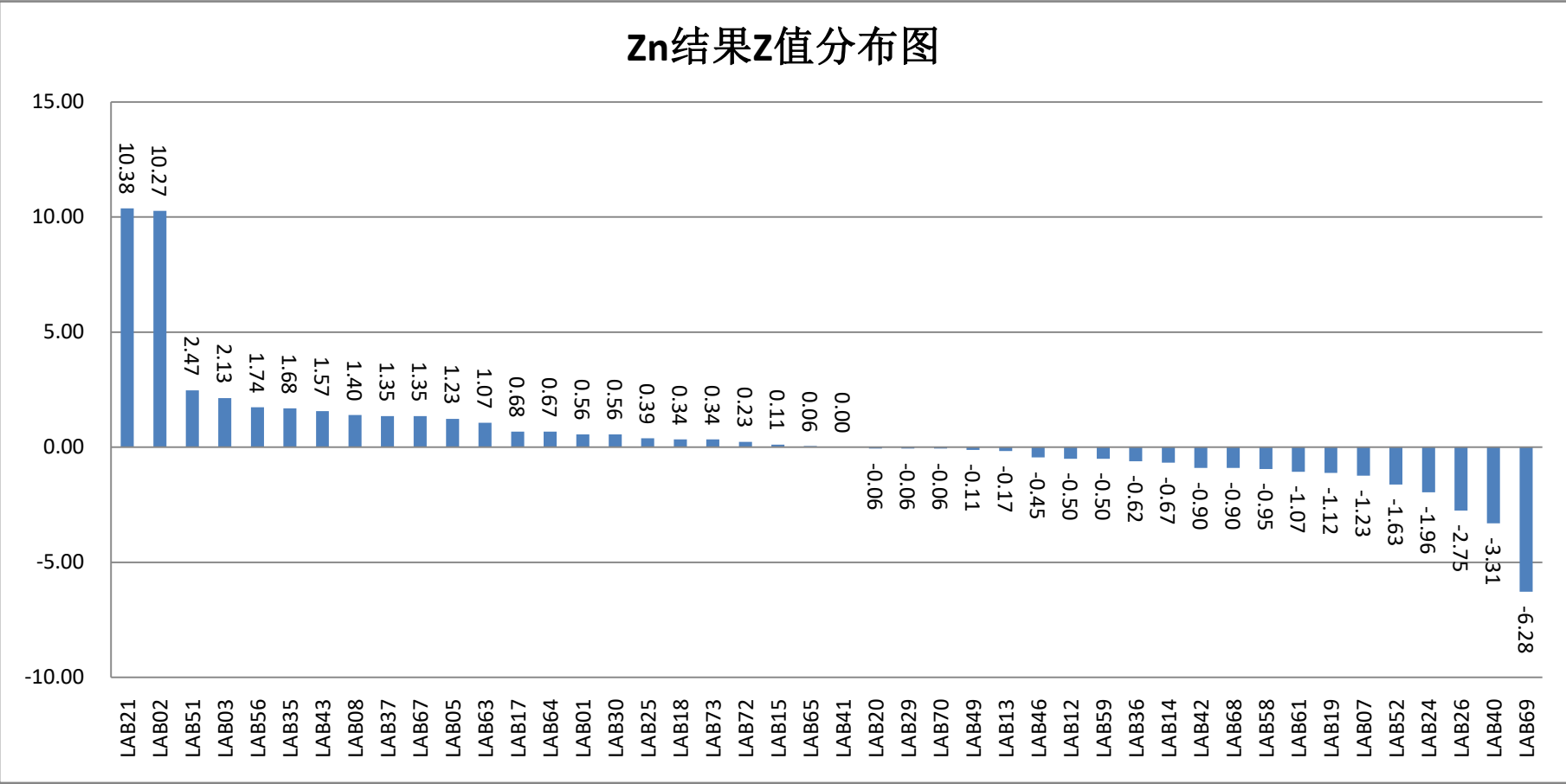
Zn分析结果

Zn分析结果 的概率图
正态 - 95% 置信区间

均值	49.89
标准差	0.4784
N	44
AD	3.288
P 值	<0.005

Zn分析结果





Zn 量分析参与实验室有 44 家， $|Z| < 2$ 的有 37 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 3 家， $|Z| \geq 3$ 有 4 家。

40 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，3 家 XRF 方法分析，1 家采用 ICP-OES 分析，40 家为化学滴定分析方法，没有差异。对采用仪器法的差异较大。

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, %
LAB01	0.298	0.18	0.002
LAB02	0.295	-0.09	-0.001
LAB03	0.300	0.36	0.004
LAB05	0.290	-0.54	-0.006
LAB07	0.325*	2.61	0.029
LAB08	0.281	-1.35	-0.015
LAB12	0.298	0.18	0.002
LAB13	0.314	1.62	0.018
LAB15	0.299	0.27	0.003
LAB17	0.296	0.00	0.000
LAB18	0.298	0.18	0.002
LAB19	0.281	-1.35	-0.015
LAB20	0.290	-0.54	-0.006
LAB21	0.339 §	3.87	0.043
LAB24	0.296	0.00	0.000



LAB25	0.301	0.45	0.005
LAB26	0.288	-0.72	-0.008
LAB29	0.303	0.63	0.007
LAB30	0.280	-1.44	-0.016
LAB35	0.281	-1.35	-0.015
LAB36	0.314	1.62	0.018
LAB37	0.306	0.90	0.010
LAB40	0.309	1.17	0.013
LAB41	0.290	-0.54	-0.006
LAB42	0.288	-0.72	-0.008
LAB43	0.303	0.63	0.007
LAB46	0.280	-1.44	-0.016
LAB49	0.307	0.99	0.011
LAB51	0.288	-0.72	-0.008
LAB52	0.280	-1.44	-0.016
LAB56	0.294	-0.18	-0.002
LAB58	0.283	-1.17	-0.013
LAB59	0.304	0.72	0.008
LAB61	0.307	0.99	0.011
LAB63	0.297	0.09	0.001
LAB64	0.280	-1.44	-0.016
LAB65	0.300	0.36	0.004
LAB67	0.298	0.18	0.002
LAB68	0.281	-1.35	-0.015
LAB69	0.290	-0.54	-0.006
LAB70	0.294	-0.18	-0.002
LAB72	0.293	-0.27	-0.003
LAB73	0.308	1.08	0.012



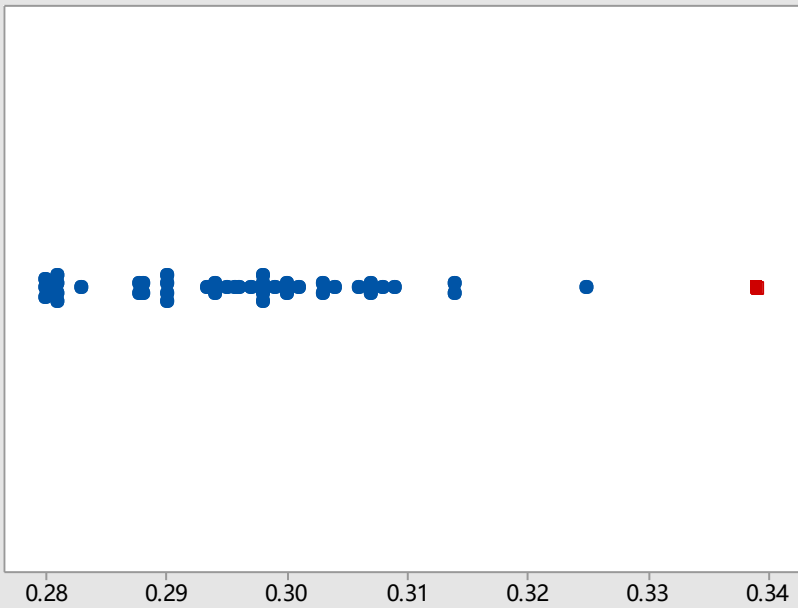
实验室数	43		
总体平均值	0.296		
中位值	0.296		
标准化 IQR	0.011		
稳健 CV (%)	3.76		
最大 值	0.34		
最小值	0.28		
极差	0.06		

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 0.296% 时 GB/T 8151.8-2012 方法规定的 R 值为 0.042%。根据这个值判定自己实验室是否超差。

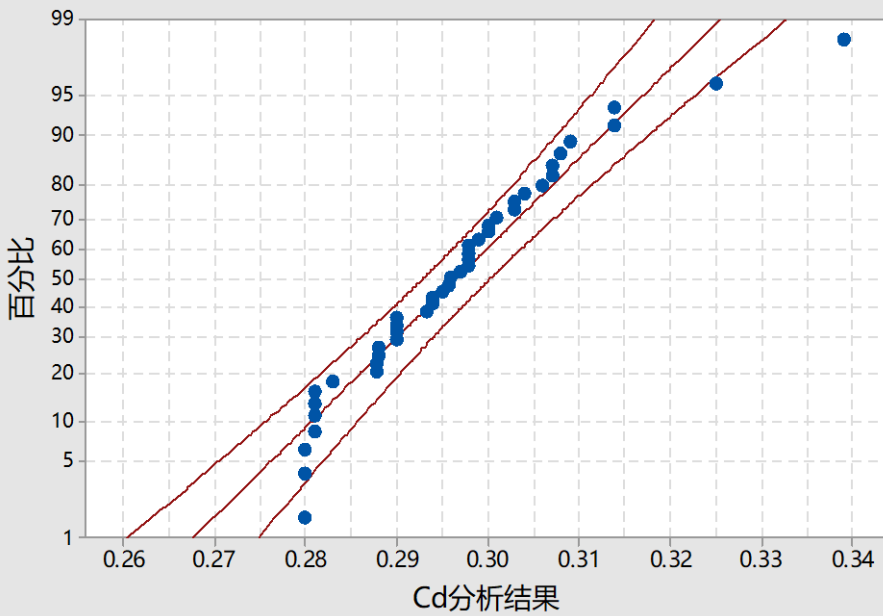


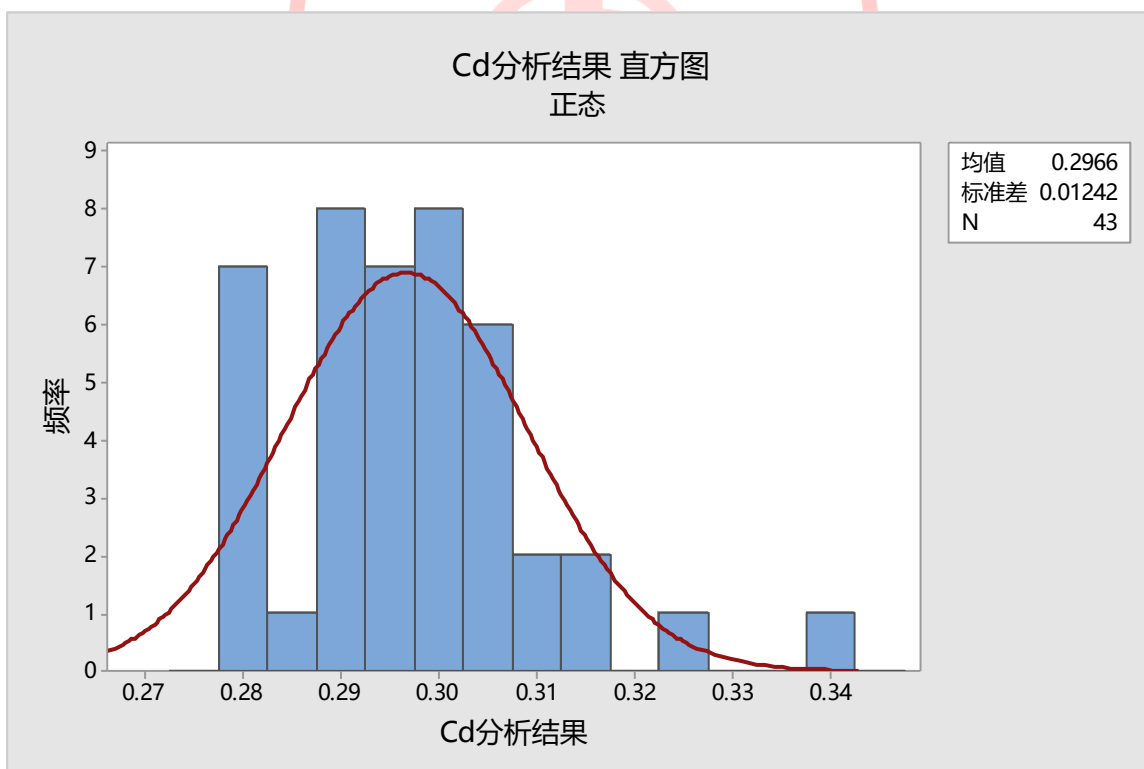
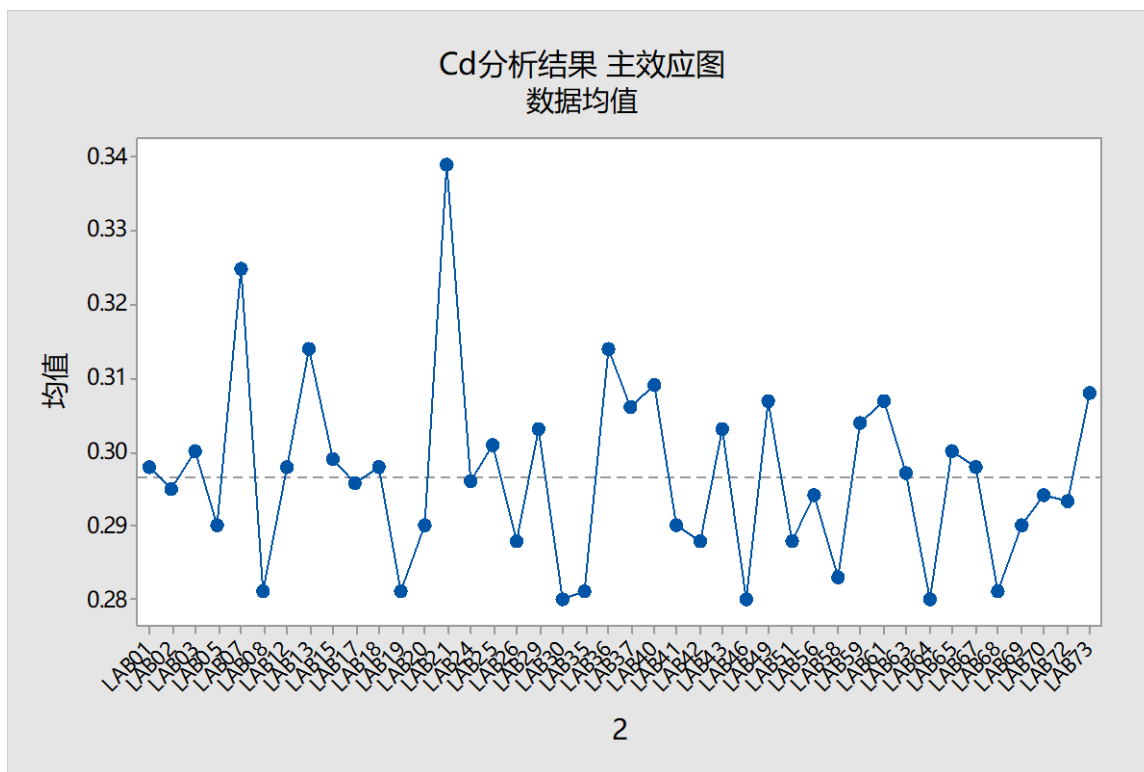
Cd分析结果 的异常值图

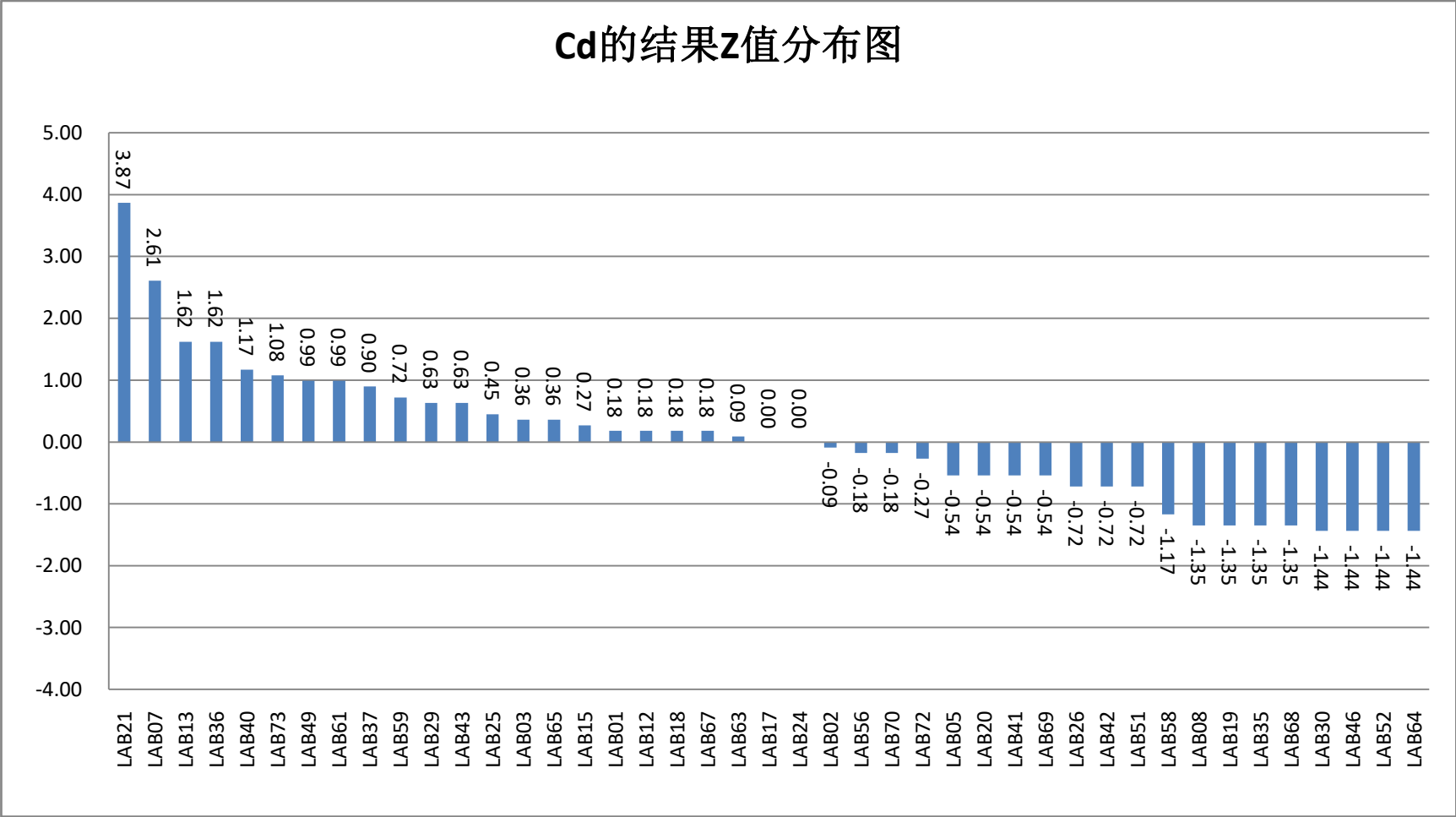


Cd分析结果

Cd分析结果 的概率图
正态 - 95% 置信区间







Cd 量分析参与实验室有 43 家， $|Z| \leq 2$ 的有 41 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 1 家， $|Z| \geq 3$ 有 1 家。

37 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，2 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》，2 家采用企标分析，2 家采用 XRF 分析方法。大部分为 AAS 或 ICP-AES 法。FAAS 法无显著性差异。

4 Ag 的数据分析

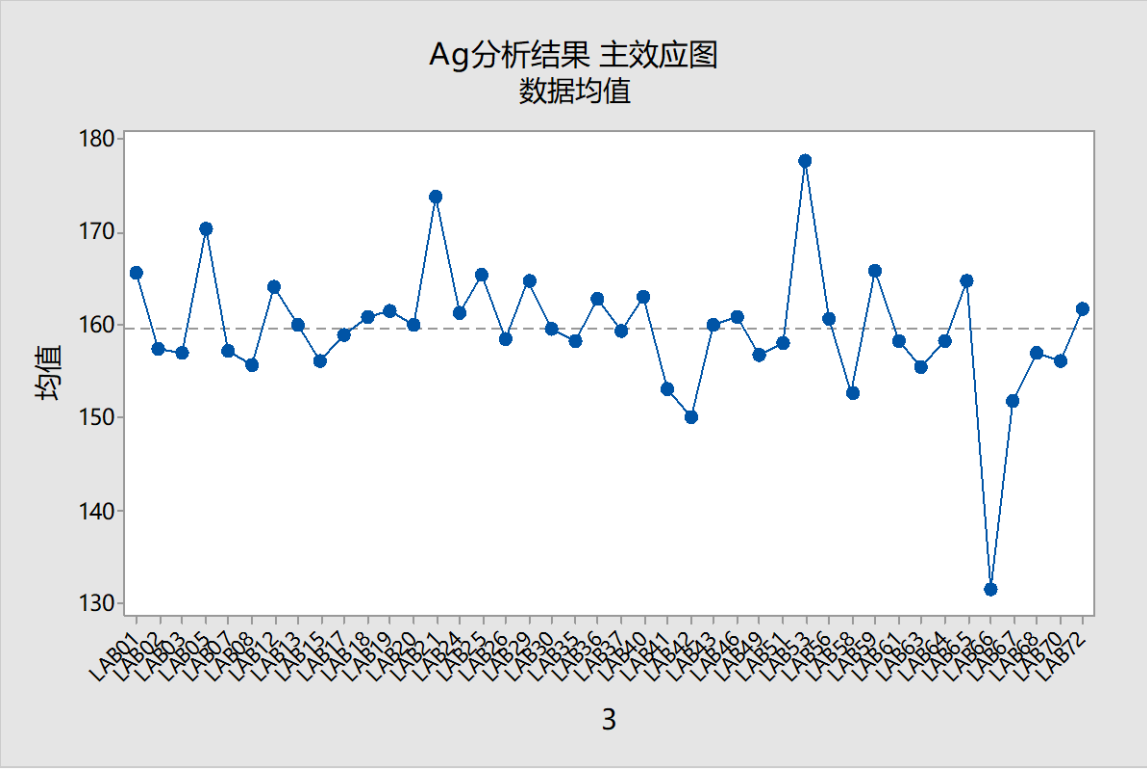
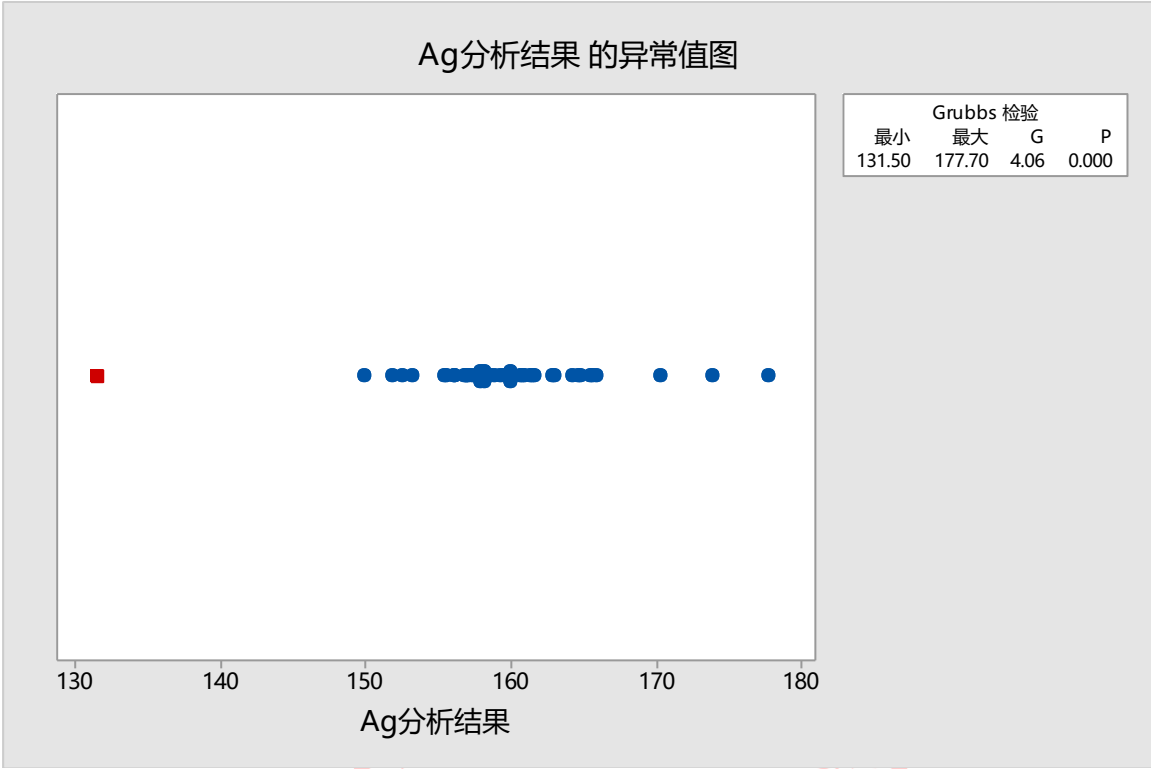
实验室编号	平均值, g/t	Z 比分数	与中位值的差, g/t
LAB01	165.7	1.96	6.6
LAB02	157.4	-0.49	-1.7
LAB03	157.0	-0.61	-2.1
LAB05	170.3 §	3.32	11.2
LAB07	157.1	-0.58	-2.0
LAB08	155.6	-1.02	-3.5
LAB12	164.2	1.52	5.1
LAB13	159.9	0.25	0.8
LAB15	156.2	-0.85	-2.9
LAB17	158.8	-0.07	-0.3
LAB18	160.9	0.54	1.8
LAB19	161.5	0.72	2.4
LAB20	160.0	0.28	0.9
LAB21	173.9 §	4.38	14.8
LAB24	161.3	0.66	2.2
LAB25	165.5	1.89	6.4
LAB26	158.6	-0.14	-0.5
LAB29	164.7	1.67	5.6
LAB30	159.6	0.16	0.5
LAB35	158.3	-0.22	-0.8
LAB36	162.9	1.13	3.8

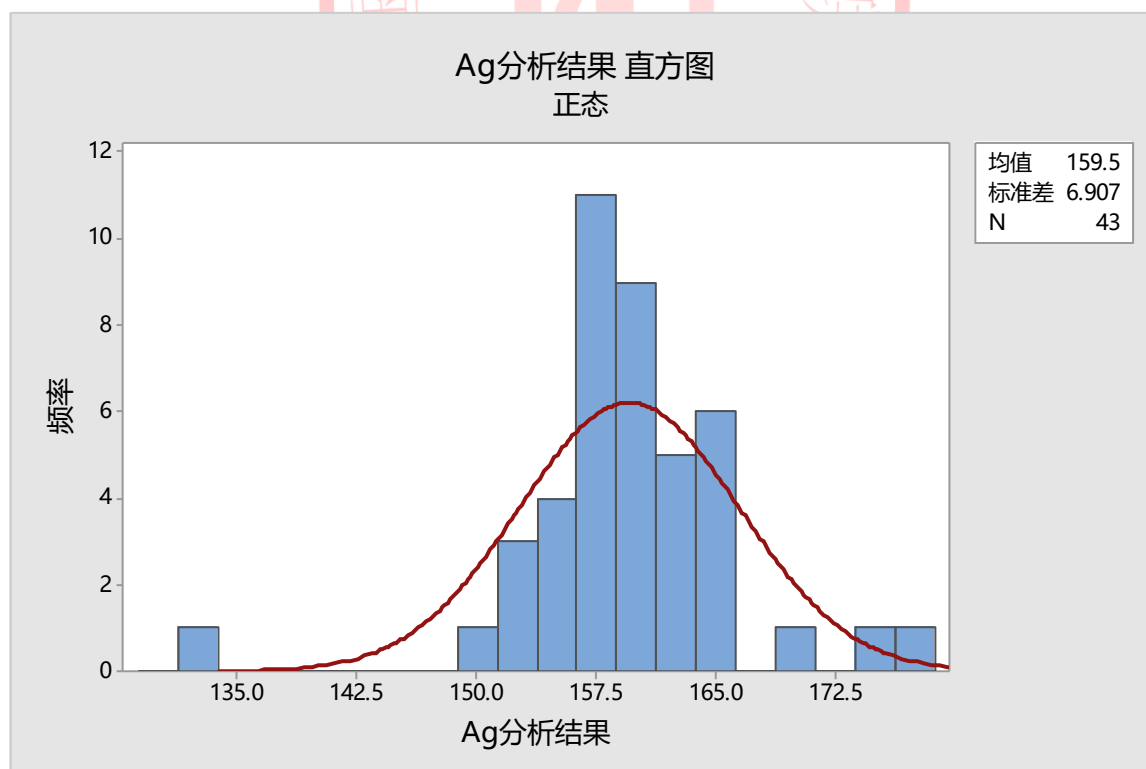
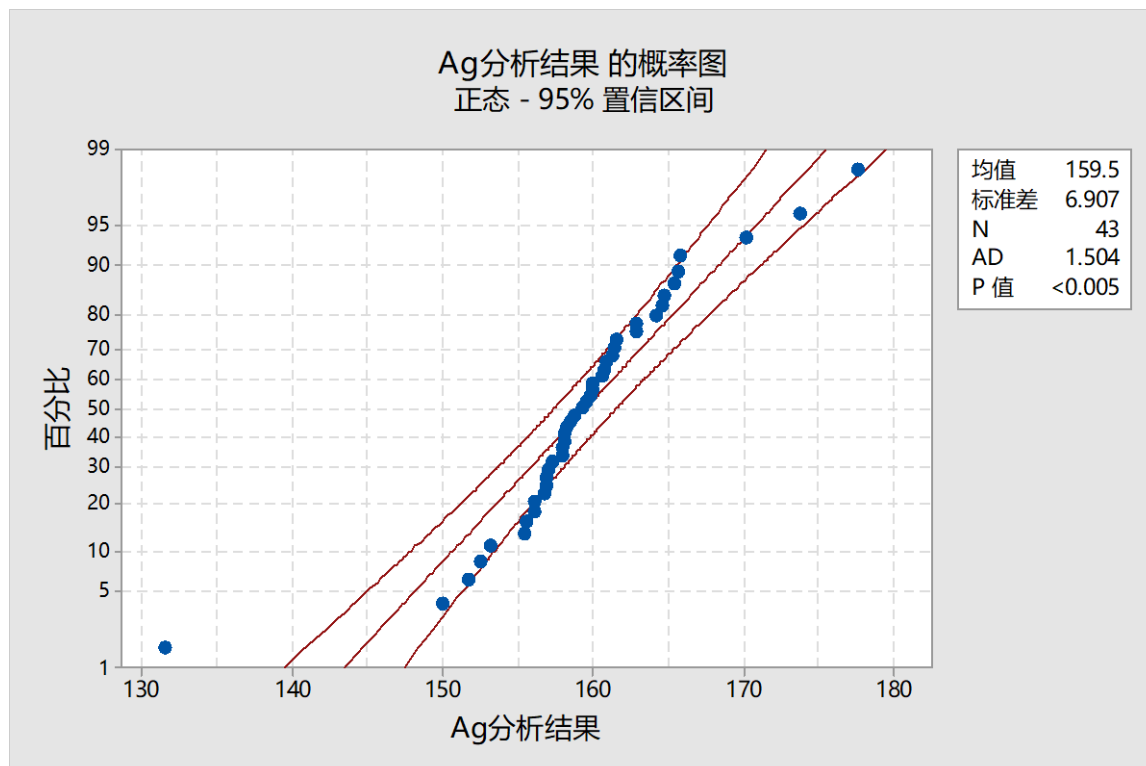


LAB37	159.3	0.07	0.2
LAB40	163.0	1.16	3.9
LAB41	153.2	-1.73	-5.9
LAB42	150.0*	-2.68	-9.1
LAB43	160.0	0.28	0.9
LAB46	160.8	0.51	1.7
LAB49	156.8	-0.67	-2.3
LAB51	158.0	-0.32	-1.1
LAB52	157.2	-0.55	-1.9
LAB53	177.7 §	5.51	18.6
LAB56	160.7	0.48	1.6
LAB58	152.6	-1.91	-6.5
LAB59	165.9*	2.02	6.8
LAB61	158.2	-0.25	-0.9
LAB63	155.5	-1.05	-3.6
LAB64	158.2	-0.25	-0.9
LAB65	164.8	1.68	5.7
LAB66	131.5 §	-8.14	-27.6
LAB67	151.8*	-2.14	-7.3
LAB68	156.9	-0.64	-2.2
LAB70	156.1	-0.87	-3.0
LAB72	161.7	0.77	2.6
结果数	43		
总体平均值	159.5	离群值未排除, 参考	
中位值	159.1		
标准化 IQR	3.385		
稳健 CV (%)	2.1283		
最大 值	177.7		
最小值	131.5		
极差	46.2		

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

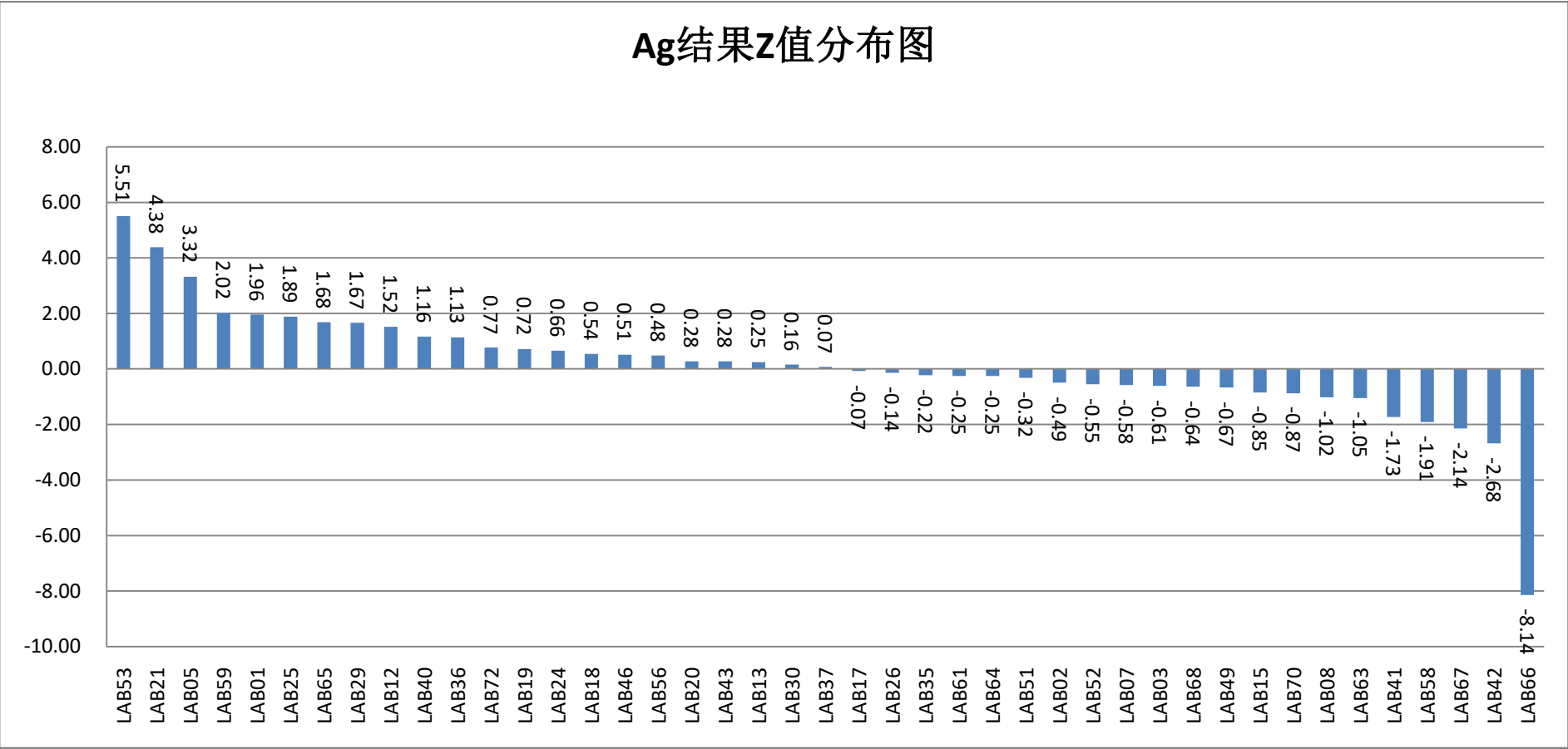
中位值为 159.1g/t 时 GB/T 8151.12-2012 方法规定的 R 值为 29.1g/t。根据这个值判定自己实验室是否超差偏离。







Ag结果Z值分布图





Ag 量分析参与实验室有 43 家， $|Z| \leq 2$ 的有 36 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 3 家。 $|Z| \geq 3$ 有 4 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 家采用企标分析，方法均为 AAS 法。





附录 A 参与单位：（排名按首字拼音顺序）

单位名称
AHK 检验集团中国天津实验室
Alfred H Knight International
Laboratory Services International BV (LSI)
vedanta resources (Skopion Znic Laboratory)
安徽省有色金属材料质量监督检验站有限公司
安徽省有色金属材料质量监督检验站有限公司
巴彦淖尔市紫金矿冶检测技术有限公司
白银有色集团股份有限公司检测控制中心
郴州市金贵银业股份有限公司
赤峰中色锌业有限公司
大冶有色设计研究院有限公司
福建紫金矿冶测试技术有限公司
福建紫金矿冶测试技术有限公司厦门分公司
赣州飞尔测试科技有限公司
广西河池市南方有色集团有限公司
国家金银及制品质量监督检验中心（长春）
汉中锌业有限责任公司
河北华澳矿业开发有限公司
河南省黄金贵金属产品质量监督检验中心
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质保部
湖南省硕远检测技术有限公司
湖南有色金属研究院分析测试所
江铜集团铅锌金属有限公司
连云港出入境检验检疫局 化矿实验室
辽宁排山楼黄金矿业有限责任公司
内蒙古乌拉特后旗紫金矿业有限公司
山东恒邦冶炼股份有限公司中心化验室
陕西东岭冶炼有限公司
上海英斯贝克商品检验有限公司金属矿产实验室
韶关冶炼厂质控车间
水口山有色金属有限责任公司
通标标准技术服务（天津）有限公司
铜陵出入境检验检疫局铜原料及产品检测实验室
西北有色金属研究院材料分析中心
西藏玉龙铜矿股份有限公司
有色金属桂林矿产地质测试中心
云南驰宏资源综合利用有限公司技术监督部
云南华联锌铟股份有限公司



云南锡业矿冶检测中心
长沙矿冶研究院有限责任公司分析检测中心
中国检验认证集团广西有限公司综合实验室
中矿（天津）岩矿检测有限公司
中冶葫芦岛有色金属集团有限公司检测中心
株冶集团质量检测中心
北矿检测技术有限公司



附录 B 河南豫光金铅股份有限公司检测中心 2017 循环比对锌精矿样品均匀性检验报告

实验单位：河南豫光金铅股份有限公司检测中心

日期：2017. 4. 9-5. 5

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。

实验结果：

(1) Zn 的测定

锌精矿

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	50.04	49.96	50.00	0.0032	50.00	4.5E-06
2	49.99	50.11	50.05	0.0072		4.7E-03
3	50.11	49.88	50.00	0.0264		8.4E-05
4	49.88	49.94	49.91	0.0018		1.7E-02
5	49.94	49.99	49.97	0.0013		2.7E-03
6	50.05	49.99	50.02	0.0018		6.8E-04
7	49.91	50.07	49.99	0.0128		2.6E-04
8	50.04	50.09	50.07	0.0013		8.1E-03
9	49.89	50.04	49.97	0.0112		2.7E-03
10	49.92	50.19	50.06	0.0364		5.7E-03

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

自由度 $f_1=m-1=10-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

样品间平方和 $SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.0416$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0046$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.103$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0103$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.45$$

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 **Zn** 的检测结果不存在显著性差异, 是均匀的。

(2) Cd 的测定

锌精矿

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	0.31	0.31	0.31	0	0.31	0
2	0.31	0.31	0.31	0		0
3	0.31	0.31	0.31	0		0
4	0.31	0.31	0.31	0		0
5	0.31	0.31	0.31	0		0
6	0.31	0.31	0.31	0		0
7	0.31	0.31	0.31	0		0
8	0.31	0.31	0.31	0		0
9	0.31	0.31	0.31	0		0
10	0.31	0.31	0.31	0		0

结果均为 0.31, 所以整批样品 **Cd** 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	162.0	162.0	162.0	0.0000	162.5	0.5
2	163.0	161.0	162.0	2.0000		0.5
3	163.0	163.0	163.0	0.0000		0.5
4	163.0	163.0	163.0	0.0000		0.5
5	163.0	163.0	163.0	0.0000		0.5
6	165.0	164.0	164.5	0.5000		8
7	165.0	161.0	163.0	8.0000		0.5
8	162.0	162.0	162.0	0.0000		0.5
9	161.0	161.0	161.0	0.0000		4.5
10	162.0	161.0	161.5	0.5000		2

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

自由度 $f_1=m-1=10-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 18$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 2$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 11$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 1.1$$

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

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。

河南豫光金铅股份有限公司检测中心

2017. 5

附录 C 北矿检测技术有限公司 2017 年锌精矿样品均匀性检验报告

测试单位：北矿检测技术有限公司

测试日期：2016. 5. 2-2016. 5. 10 样品提供单位：河南豫光金铅股份有限公司

样品数量：10 份

测定方法：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	49.86	49.72	49.79	0.00980	49.88	0.0153
2	49.87	49.73	49.80	0.00980		0.0120
3	49.78	49.91	49.85	0.00845		0.0021
4	49.74	49.89	49.82	0.01125		0.0078
5	49.76	49.89	49.83	0.00845		0.0055
6	49.87	50.08	49.98	0.02205		0.0190
7	49.86	49.97	49.92	0.00605		0.0028
8	49.86	50.01	49.94	0.01125		0.0066
9	49.92	49.94	49.93	0.00020		0.0055
10	49.86	50.03	49.95	0.01445		0.0091

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.0858$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0095$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.102$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.010$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.94$$

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

本实验 $F < F_{0.05}(9,20)$, 所以整批样品 Zn 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	0.291	0.292	0.292	0.00000	0.290	6E-06
2	0.292	0.289	0.290	0.00000		1E-07
3	0.292	0.290	0.291	0.00000		1E-06
4	0.292	0.291	0.291	0.00000		3E-06
5	0.288	0.290	0.289	0.00000		1E-06
6	0.285	0.289	0.287	0.00001		2E-05
7	0.289	0.292	0.290	0.00000		3E-09
8	0.288	0.290	0.289	0.00000		3E-06
9	0.291	0.288	0.290	0.00000		6E-07
10	0.292	0.291	0.292	0.00000		6E-06

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 4.0 \times 10^{-05}$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 4.49 \times 10^{-06}$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.000003$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 2.91 \times 10^{-06}$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.54$$

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 **cd** 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	161.0	163.0	162.0	2.0	161.5	0.5
2	162.0	163.0	162.5	0.5		2.0
3	162.0	163.0	162.5	0.5		2.0
4	161.0	164.0	162.5	4.5		2.0
5	159.0	160.0	159.5	0.5		8.0
6	160.0	164.0	162.0	8.0		0.5
7	159.0	162.0	160.5	4.5		2.0
8	161.0	161.0	161.0	0.0		0.5
9	162.0	162.0	162.0	0.0		0.5
10	159.0	162.0	160.5	4.5		2.0

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

自由度 $f_1=m-1=9$ ， $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 20 \quad \text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 2.22$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 25 \quad \text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 2.5$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.88$$

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。

北矿检测技术有限公司

2017.5.10

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 ISO13528：2005《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

$$\text{计算 } \delta = 1.5 s^*$$

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，最小值和极差，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 循环比对计划作业指导书

实验室名称:

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		铜精矿 (高金)		铅精矿		铅精矿 (高银)		锌精矿	
Cu	32-37%	Cu	13-17%	Pb	42-48%	Pb	50-55%	Zn	48-52%
Au	2-5g/t	Au	25-35g/t	Au	1.5-4g/t	Au	2-5g/t	Cd	0.2-0.5%
Ag	130-200g/t	Ag	50-80g/t	Ag	950-1200g/t	Ag	6000-7000g/t	Ag	130-200g/t

所有样品均为铝膜真空包装, 贴有联盟样品唯一标识。实验室在收到样品后, 首先对样品是否完整确认, 填写样品接收状态确认表中, 将信息发送到 bkceshi@bgrimm.com。

2. 检测

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, 同时计算平均结果。有效数字规定报出: xx.xx%, x.xx%, 0.xxx%, 0.0xxx%。

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, 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: 电子版报告最迟在 2017 年 7 月 1 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。

4) 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 1 号楼 A702 室, 邮编 102628

电话: 010-59069658 Email: bkceshi@bgrimm.com

网址: <http://www.analysis-bgrimm.com>

中国矿冶检测机构联盟
2017-05-10

中国矿冶检测机构联盟简介



中国矿冶检测机构联盟由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所/北矿检测技术有限公司)、国家钢铁材料测试中心(国家钢铁产品质量监督检验中心、国家冶金工业钢材无损检测中心、钢研纳克检测技术有限公司)、国家金银及制品质量监督检验中心(长春)(长春黄金研究院检测中心)、国家矿物及再生金属材料质量监督检验中心(广州有色金属研究院分析测试中心、广东省有色金属产品质量监督检验站、广东省金属材料综合利用检测与评价中心、中国有色金属工业华南产品质量监督检验中心)、国家轻金属质量监督检验中心(郑州轻金属研究院检测实验室、中国铝业郑州有色金属研究院有限公司质检中心)、北京有色金属与稀土应用研究所(北京市冶金产品质量监督检验站)国内六家单位发起,在2015年9月7日召开23家理事单位首次会议,宣告正式成立。聘任北矿检测技术有限公司总经理李华昌为首届理事长、王海舟院士为专家委员会主任。

联盟的组织原则:合作、共商、共享、共赢。

联盟的宗旨:为矿冶行业提供优质高效检测服务,统一规范矿冶检测技术,强化检测质量,扩大国内矿冶检测机构在国际上的话语权,并最终实现统一的联盟品牌,共同走向国际检测市场。

联盟的目标:通过构建跨区域的矿冶检测公共技术服务平台,推动其在我国传统产业转型升级中的技术保障支撑作用,促进矿冶产业的科学发展。

中国矿冶检测机构联盟成员名单

理事长单位：国家重有色金属质量监督检验中心/北矿检测技术有限公司

副理事长单位（7家）：钢研纳克检测技术有限公司、国家金银及制品质量监督检验中心（长春）、国家矿物及再生金属材料质量监督检验中心、国家轻金属质量监督检验中心、北京市冶金产品质量监督检验站、国标（北京）检验认证有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司分析检测中心。

理事单位（15家）：有色金属桂林矿产地质测试中心、大冶有色设计研究院有限公司、赤峰云铜有色金属有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国有色金属工业西北质量监督检验中心、山东祥光集团有限公司、河南豫光金铅集团有限责任公司、云南铜业股份有限公司检验分析中心、中条山有色金属集团有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司质量检测中心、山东国大黄金股份有限公司、云南锡业集团有限责任公司研究设计院、金川集团股份有限公司检测中心、铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心、中国物流与采购联合会稀贵金属质量监督检验测试中心。