

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

2018

# 中国矿冶检测机构联盟

China Mining and Metallurgical Inspection Institute Alliance

编号：CAMTA-LC-2018-05



## 2018 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 姜莉莉

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.....	11
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） .....	29
附录 B 株洲冶炼集团股份有限公司 2018 循环比对锌精矿样品均匀性检验报 告.....	31
附录 C 北矿检测技术有限公司 2018 年锌精矿样品均匀性检验报告 .....	35
附录 D 统计分析有关统计量的意义及其计算方法.....	38
附录 E 循环比对计划作业指导书 .....	40



## 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株洲冶炼集团股份有限公司提供的锌精矿，经 105 摄氏度高温持续烘干，磨样，混合，过筛后，经均匀性检验，用铝箔真空包装，每份样品 160g，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；

$\sigma$ -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

## 2018 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	7	8	9	
LAB02	44.93	44.91								44.92
LAB03	44.91	44.86	44.83	44.96						44.89
LAB04	45.103	45.25	45.19	45.227	45.242	45.182				45.20
LAB07	45.15	45.2	45.21	45.19	45.11	45.14				45.17
LAB09	45.21	45.24	45.19							45.21
LAB11	44.90	44.83	44.87	44.91	44.92	44.89				44.89
LAB13	44.56	44.56								44.56
LAB14	44.94	45.00								44.97
LAB16	44.87	44.91	44.89	44.96						44.91
LAB17	45.15	45.16	45.18	45.15	45.15	45.18				45.16
LAB18	45.22	45.21								45.22
LAB19	45.06	45.28	45.40	44.99	45.20	45.39	44.65	44.67	44.55	45.01
LAB20	45.03	44.99	45.05	44.86	45.02	45.03				45.00
LAB21	44.79	44.80	44.87	44.91	44.94	44.95				44.88
LAB22	45.04	44.80	44.99	44.96	44.90	44.85				44.92
LAB29	45.13	45.16	45.15							45.15
LAB30	45.24	45.19	45.05	45.11	45.12	45.10				45.14
LAB31	45.10	45.06								45.08
LAB32	44.98	44.86	44.94							44.93
LAB34	44.91	45.08	44.96	45.04	45.11	44.96				45.01
LAB36	45.00	45.02	45.01	44.91						44.99
LAB37	45.14	45.10	45.05	45.13						45.10
LAB39	45.07	45.07								45.07
LAB40	44.69	44.75	44.86	44.89	44.77	44.84	44.75			44.79
LAB42	44.93	45.12	44.92	45.00						44.99
LAB43	45.39	46.07	46.08	46.07	46.08	46.08				46.08

# 2018 年锌精矿化学成分分析循环比对结果报告



LAB44	44.30								44.30
LAB45	45.20	45.15							45.18
LAB47	45.10	44.92	44.98	45.10	45.10				45.04
LAB50	44.94	44.91	44.97	45.07	44.98	45.20			45.01
LAB52	45.05	44.90	44.95	44.96					44.96
LAB54	44.82	44.83	44.84	44.79					44.82
LAB55	45.06	45.15	44.98						45.06
LAB57	45.02	45.15	45.07	44.97					45.05
LAB58	44.80	44.95	44.92	45.00	44.92				44.92
LAB60	44.33	44.33							44.33
LAB62	45.08	45.04							45.06
LAB64	45.54	45.47	45.49						45.50
LAB65	45.13	45.15	45.06	45.05					45.10
LAB66	44.90	44.98							44.94
LAB67	44.94	44.90	44.83	44.87	45.04				44.92
LAB68	44.92	45.00							44.96
LAB69	45.29	45.31	45.35	45.16	44.98	45.08			45.20
LAB75	44.89	44.84	44.88	44.92	44.91	44.81			44.88
LAB76	45.28	45.61	45.46	45.45	45.60	45.28			45.45
LAB78	44.97	44.99	45.00	45.00	45.02	45.02			45.00

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	
LAB02	0.427	0.428					0.428
LAB03	0.500	0.500					0.500
LAB04	0.456	0.456	0.459	0.456			0.457
LAB07	0.454	0.459	0.445	0.457	0.460	0.445	0.453



## 2018 年锌精矿化学成分分析循环比对结果报告



LAB09	0.468	0.463	0.463				0.465
LAB11	0.462	0.457	0.461	0.460	0.461	0.457	0.460
LAB13	0.440	0.440					0.440
LAB14	0.465	0.471					0.468
LAB16	0.447	0.456	0.450	0.448			0.450
LAB17	0.430	0.440	0.440	0.450	0.440	0.430	0.440
LAB18	0.460	0.460					0.460
LAB19	0.450	0.480	0.460				0.460
LAB20	0.463	0.462	0.449	0.445	0.460		0.456
LAB21	0.449	0.450	0.453	0.455	0.455	0.463	0.454
LAB22	0.479	0.475	0.484	0.480			0.479
LAB29	0.413	0.418	0.417	0.413			0.415
LAB30	0.415	0.411	0.413	0.416	0.416	0.420	0.415
LAB31	0.440	0.460					0.450
LAB32	0.452	0.454	0.453				0.453
LAB34	0.463	0.463	0.454	0.462	0.461	0.469	0.462
LAB36	0.456	0.459	0.458	0.461			0.458
LAB37	0.453	0.449	0.451	0.450			0.451
LAB39	0.448	0.443	0.451	0.445			0.447
LAB40	0.430	0.420	0.430	0.420			0.430
LAB42	0.450	0.450	0.470	0.450			0.455
LAB44	0.435						0.435
LAB45	0.462	0.470					0.466
LAB46	0.445	0.443	0.449				0.446
LAB47	0.442	0.412					0.427
LAB50	0.449	0.464	0.456	0.450	0.455		0.450
LAB52	0.463	0.470	0.460	0.464			0.464
LAB54	0.443	0.443	0.435	0.445			0.442
LAB55	0.450	0.471	0.462				0.461
LAB57	0.485	0.464	0.483	0.474			0.476
LAB58	0.450	0.440	0.450	0.440			0.445
LAB60	0.482	0.483					0.482



LAB62	0.441	0.435					0.438
LAB65	0.472	0.449	0.455	0.458			0.459
LAB66	0.436	0.430					0.433
LAB67	0.506	0.501	0.508	0.503	0.502		0.504
LAB68	0.452	0.452					0.452
LAB69	0.453	0.454	0.446	0.451	0.464	0.460	0.455
LAB75	0.442	0.441	0.443	0.443	0.440	0.436	0.441
LAB76	0.447	0.447	0.431	0.455	0.448	0.444	0.446
LAB78	0.451	0.453	0.449	0.446	0.465	0.457	0.454

实验室编号	Ag 分析结果							平均值, g/t
	平行分析结果, g/t							
	1	2	3	4	5	6		
LAB02	288.0	290.0					289.0	
LAB03	289.5	279.3	281.9				283.6	
LAB04	281.8	288.7	282.9	289.1			285.6	
LAB07	295.0	312.5	310.0	298.0	307.5	310.0	305.5	
LAB09	291.2	291.5	294.4	296.3			293.4	
LAB11	289.3	289.3	287.1	290.2	288.1	285.7	288.3	
LAB13	287.9	289.9					288.9	
LAB14	290.1	290.3					290.2	
LAB16	282.7	279.4	289.6				283.9	
LAB17	288.8	289.5	291.6	291.1	293.5	288.7	290.5	
LAB18	286.2	280.4					283.3	
LAB19	284.0	283.0	280.0	277.0	277.0	260.0	276.8	
LAB20	300.0	298.0	291.0	289.0	297.0	298.0	296.0	
LAB21	274.7	276.8	278.8	281.9	281.9	282.9	279.5	
LAB22	292.8	291.4	292.7	290.1	294.6	291.3	292.2	
LAB29	291.4	292.7					292.1	
LAB30	289.5	282.4					286.0	
LAB31	288.3	282.1					285.2	
LAB32	287.6	289.8	289.9				289.1	



实验室编号	Ag 分析结果						
LAB34	300.0	293.9	291.5	281.4	287.4	283.5	289.6
LAB36	298.0	295.2	298.8	300.7	301.7		298.9
LAB37	292.1	301.4	286.9	295.2			293.9
LAB39	291.8	295.7	295.7	294.9			294.5
LAB40	286.0	285.0	288.0	285.0	287.0	284.0	285.8
LAB42	284.0	288.0	286.0	291.0			287.0
LAB45	302.6	297.5					300.0
LAB46	287.4	278.7	277.3				281.1
LAB47	283.5	275.0					279.3
LAB50	280.3	288.4	289.9	283.1	280.4	280.1	283.7
LAB52	307.2	306.1	308.0	307.5			307.2
LAB54	276.8	286.5	278.2	278.9			280.1
LAB55	314.7	308.2	302.3				308.4
LAB57	257.6	271.4	265.6	268.9			265.9
LAB58	284.5	302.4	298.9	295.5	291.3		294.5
LAB60	292.4	289.9					291.2
LAB62	283.7	289.1					286.4
LAB65	281.5	277.0	279.5	284.5			280.6
LAB66	278.9	277.3					278.1
LAB67	295.5	295.7	303.4	293.8	300.1		297.7
LAB68	298.9	293.2					296.0
LAB69	283.2	286.8	290.9	278.7	276.3	281.3	282.9
LAB73	291.5	287.4					289.5
LAB75	288.6	289.9	283.8	286.3	274.7	286.2	284.9
LAB76	295.0	306.0	284.0	294.0	293.0	292.0	294.0
LAB78	286.0	289.0	290.0	290.0	291.0	292.0	290.0



## 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, %
LAB02	44.92	-0.61	-0.09
LAB03	44.89	-0.81	-0.12
LAB04	45.20	1.28	0.19
LAB07	45.17	1.08	0.16
LAB09	45.21	1.35	0.20
LAB11	44.89	-0.81	-0.12
LAB13	44.56 §	-3.04	-0.45
LAB14	44.97	-0.27	-0.04
LAB16	44.91	-0.67	-0.10
LAB17	45.16	1.01	0.15
LAB18	45.22	1.42	0.21
LAB19	45.01	0.00	0.00
LAB20	45.00	-0.07	-0.01
LAB21	44.88	-0.90	-0.13
LAB22	44.92	-0.61	-0.09
LAB29	45.15	0.94	0.14
LAB30	45.14	0.88	0.13
LAB31	45.08	0.47	0.07
LAB32	44.93	-0.54	-0.08
LAB34	45.01	0.00	0.00
LAB36	44.99	-0.13	-0.02
LAB37	45.10	0.61	0.09
LAB39	45.07	0.40	0.06
LAB40	44.79	-1.48	-0.22
LAB42	44.99	-0.13	-0.02
LAB43	46.08 §	7.22	1.07
LAB44	44.30 §	-4.79	-0.71
LAB45	45.18	1.15	0.17



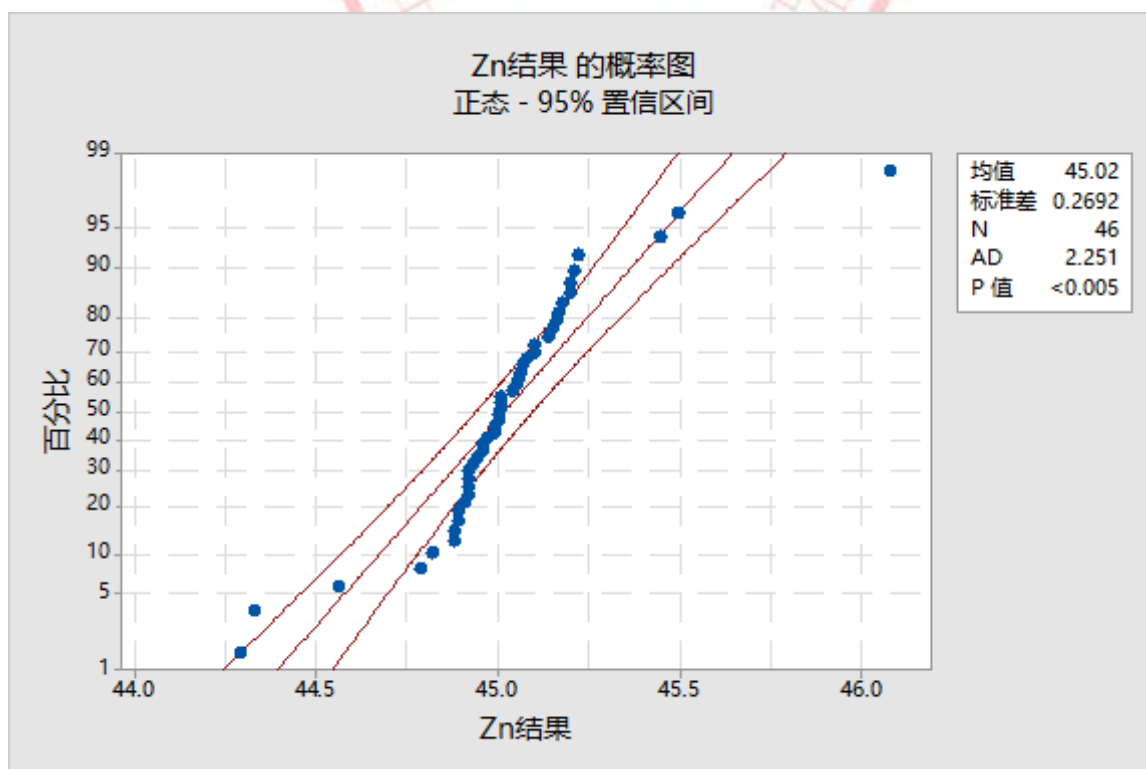
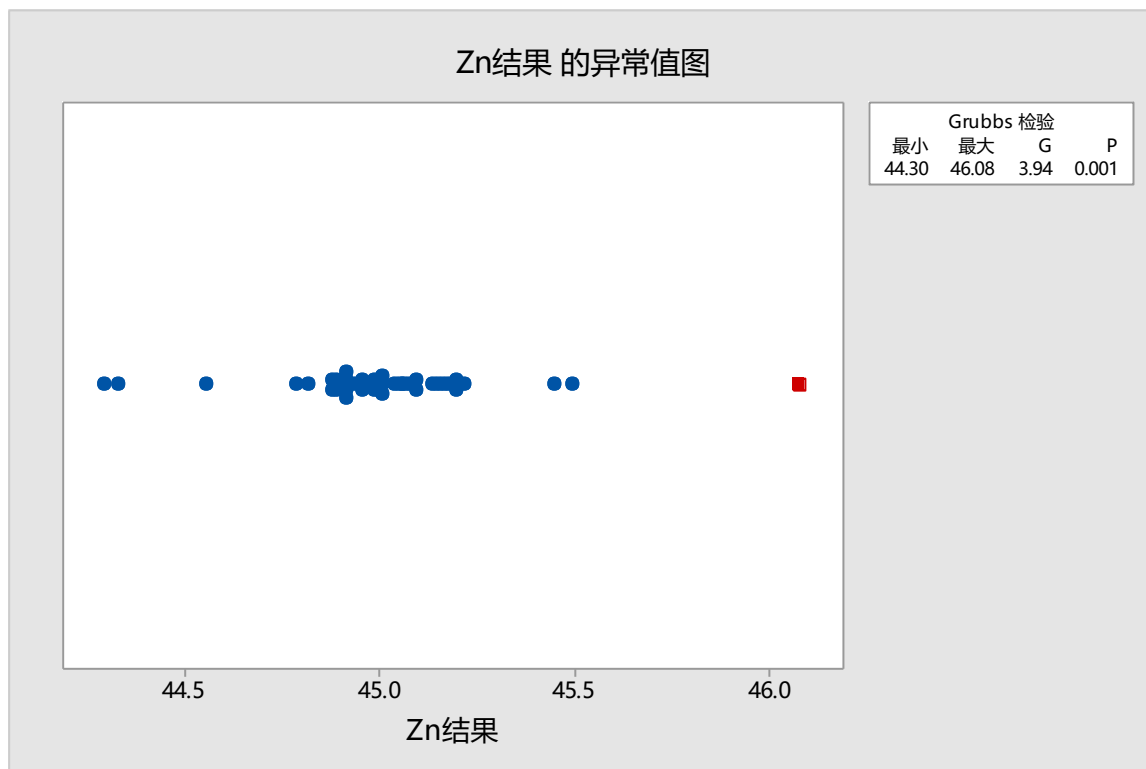
LAB47	45.04	0.20	0.03
LAB50	45.01	0.00	0.00
LAB52	44.96	-0.34	-0.05
LAB54	44.82	-1.28	-0.19
LAB55	45.06	0.36	0.05
LAB57	45.05	0.27	0.04
LAB58	44.92	-0.61	-0.09
LAB60	44.33 §	-4.59	-0.68
LAB62	45.06	0.34	0.05
LAB64	45.50 §	3.31	0.49
LAB65	45.10	0.61	0.09
LAB66	44.94	-0.47	-0.07
LAB67	44.92	-0.61	-0.09
LAB68	44.96	-0.34	-0.05
LAB69	45.20	1.28	0.19
LAB75	44.88	-0.88	-0.13
LAB76	45.45*	2.97	0.44
LAB78	45.00	-0.07	-0.01
结果数		46	
总体平均值 (%)	45.02	未剔除异常值, 仅供参考	
中位值 (%)	45.01		
标准化IQR	0.148		
稳健CV (%)	0.33		
最大值 (%)	46.08		
最小值 (%)	44.30		
极差 (%)	1.79		

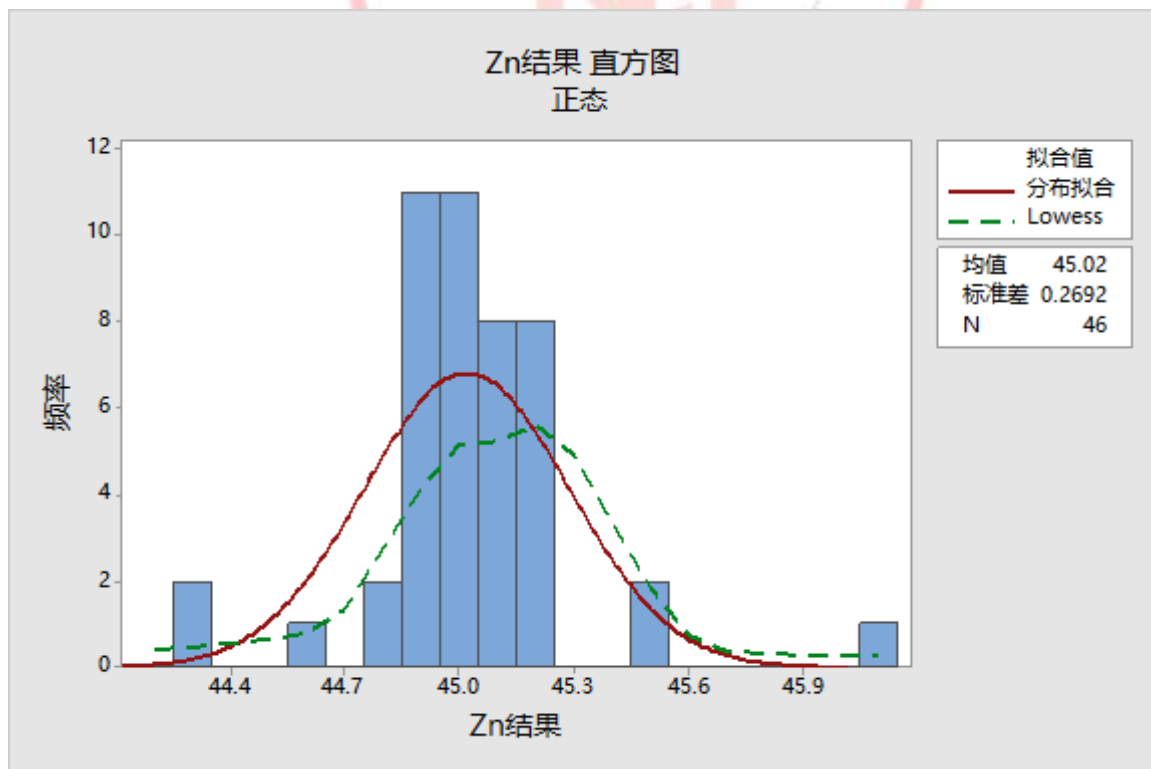
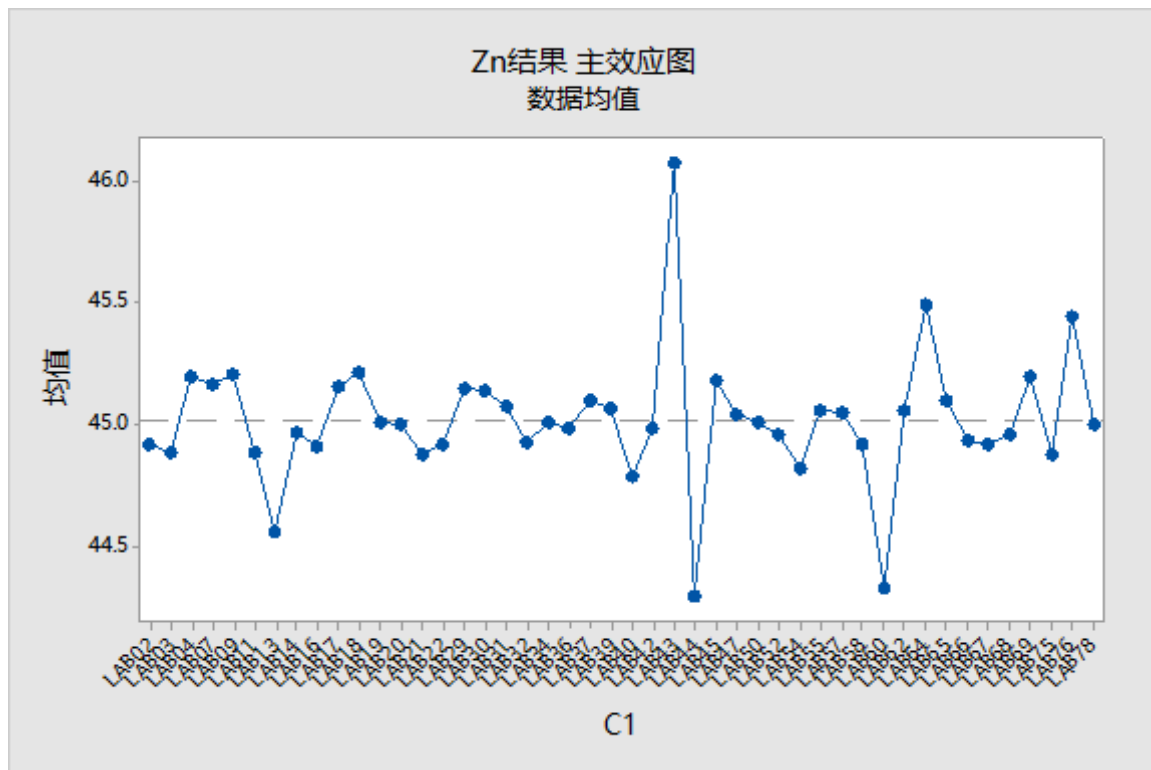
注：加 § 号的数值为离群值，即  $|z| \geq 3$ ；加\*号的数值为可疑值，即  $2 < |z| < 3$ 。

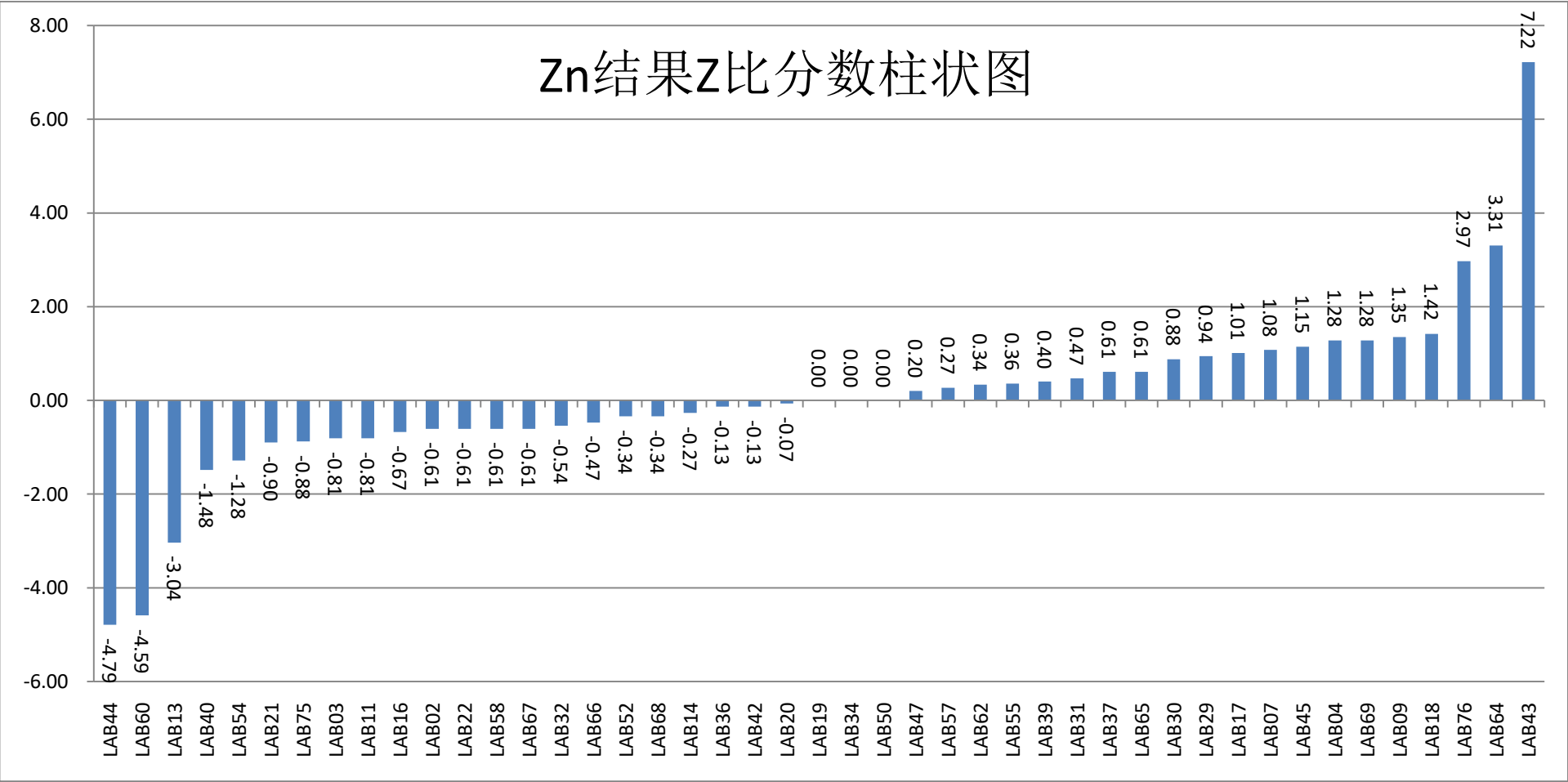
由于上报时没有说明方法 1 或者方法 2，参照 GB/T8151.1-2012 按方法 1 计算 R 值，实验室中位值为 45.01 时方法规定的 R 值为 0.50%。  
第 12 页 / 共 40 页



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 46 家， $|Z| < 2$  的有 40 家， $2 < |Z| < 3$  的有 1 家， $|Z| \geq 3$  有 5 家。

39 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  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  滴定法和萃取分离  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  滴定法》分析，1 家 XRF 方法分析，6 家采用企标分析，45 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, %
LAB02	0.428	-1.87	-0.025
LAB03	0.500 §	3.52	0.047
LAB04	0.457	0.30	0.004
LAB07	0.453	0.00	0.000
LAB09	0.465	0.90	0.012
LAB11	0.460	0.52	0.007
LAB13	0.440	-0.97	-0.013
LAB14	0.468	1.12	0.015
LAB16	0.450	-0.22	-0.003
LAB17	0.440	-0.97	-0.013
LAB18	0.460	0.52	0.007
LAB19	0.460	0.52	0.007
LAB20	0.456	0.22	0.003
LAB21	0.454	0.07	0.001
LAB22	0.479	1.95	0.026
LAB29	0.415*	-2.85	-0.038



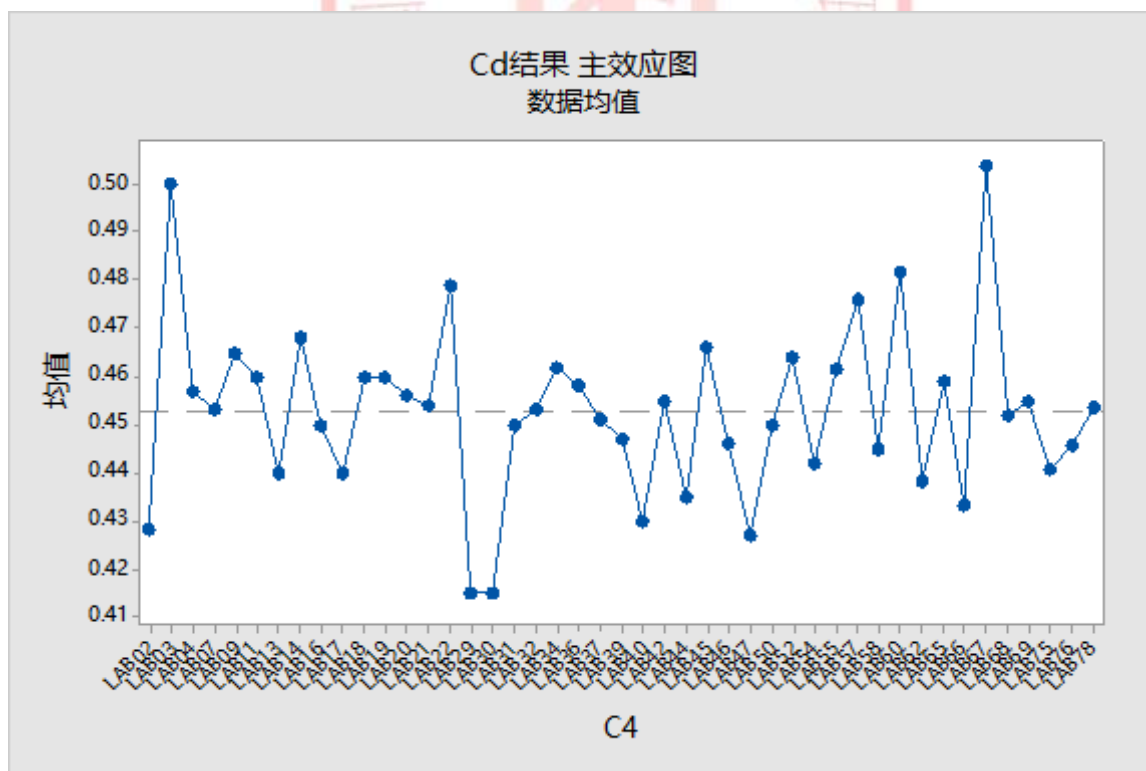
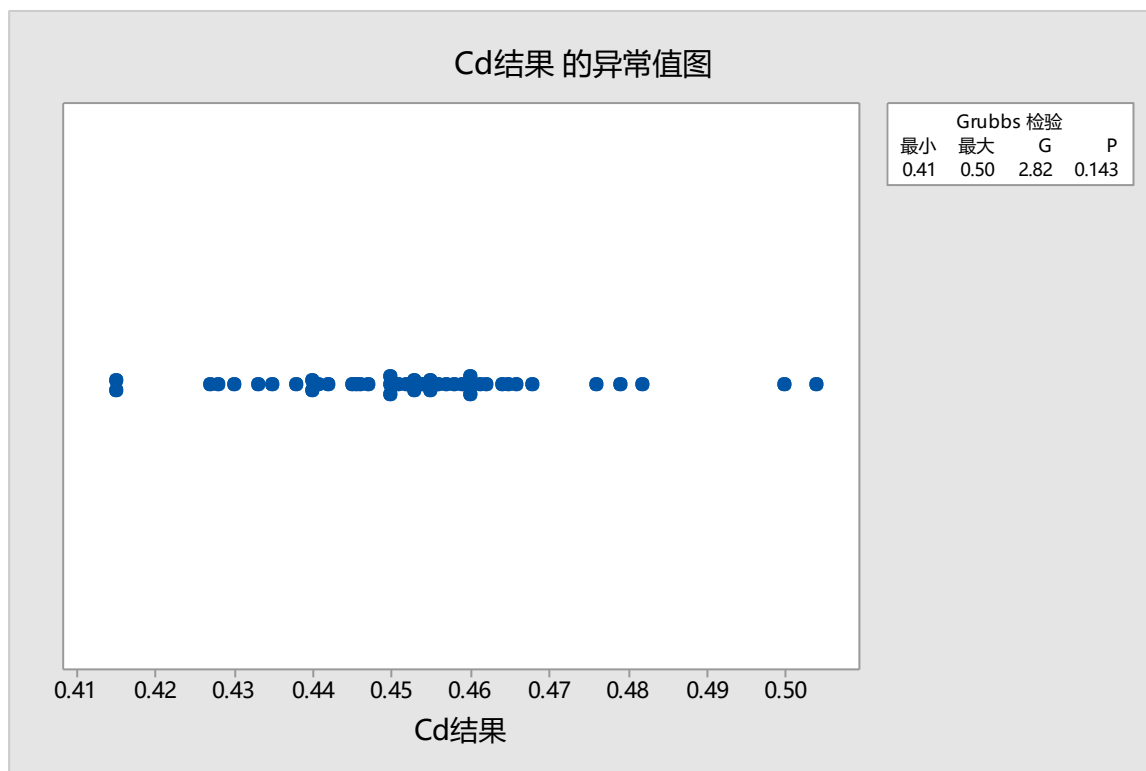
LAB30	0.415*	-2.85	-0.038
LAB31	0.450	-0.22	-0.003
LAB32	0.453	0.00	0.000
LAB34	0.462	0.67	0.009
LAB36	0.458	0.37	0.005
LAB37	0.451	-0.15	-0.002
LAB39	0.447	-0.45	-0.006
LAB40	0.430	-1.72	-0.023
LAB42	0.455	0.15	0.002
LAB44	0.435	-1.35	-0.018
LAB45	0.466	0.97	0.013
LAB46	0.446	-0.52	-0.007
LAB47	0.427	-1.95	-0.026
LAB50	0.450	-0.22	-0.003
LAB52	0.464	0.82	0.011
LAB54	0.442	-0.82	-0.011
LAB55	0.461	0.62	0.008
LAB57	0.476	1.72	0.023
LAB58	0.445	-0.60	-0.008
LAB60	0.482*	2.17	0.029
LAB62	0.438	-1.12	-0.015
LAB65	0.459	0.45	0.006
LAB66	0.433	-1.50	-0.020
LAB67	0.504 §	3.82	0.051
LAB68	0.452	-0.07	-0.001
LAB69	0.455	0.15	0.002
LAB75	0.441	-0.91	-0.012
LAB76	0.446	-0.56	-0.008

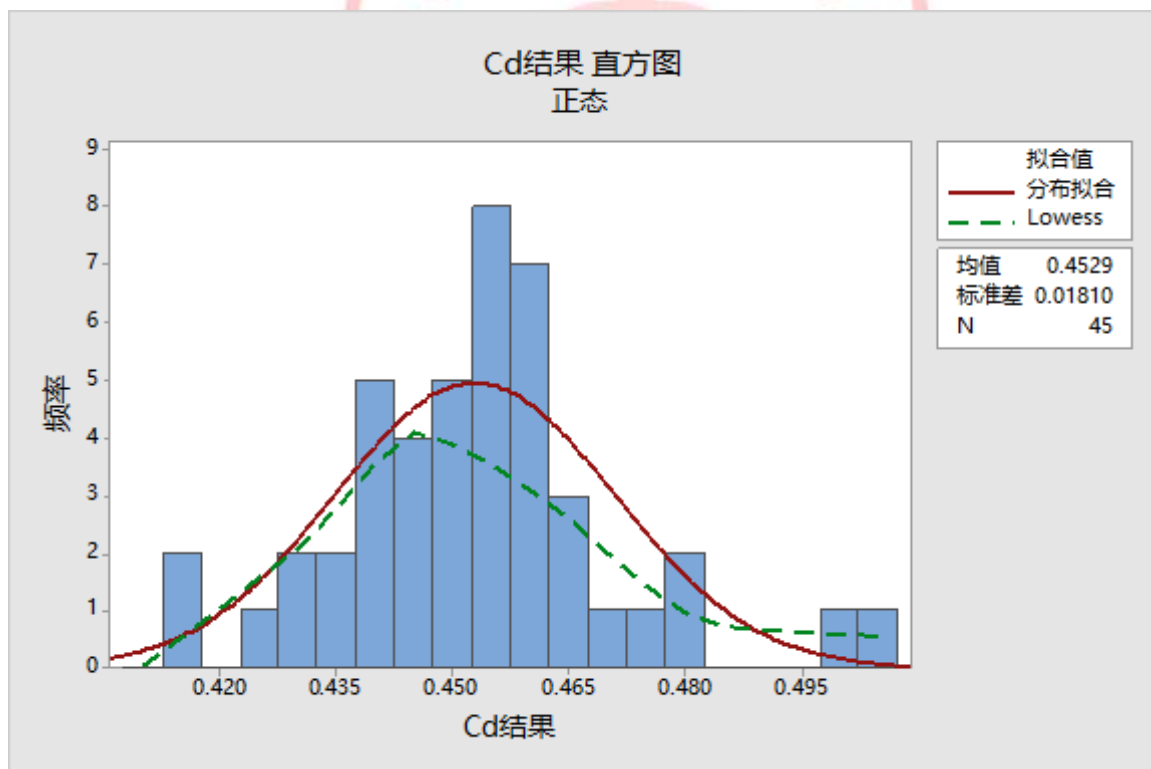
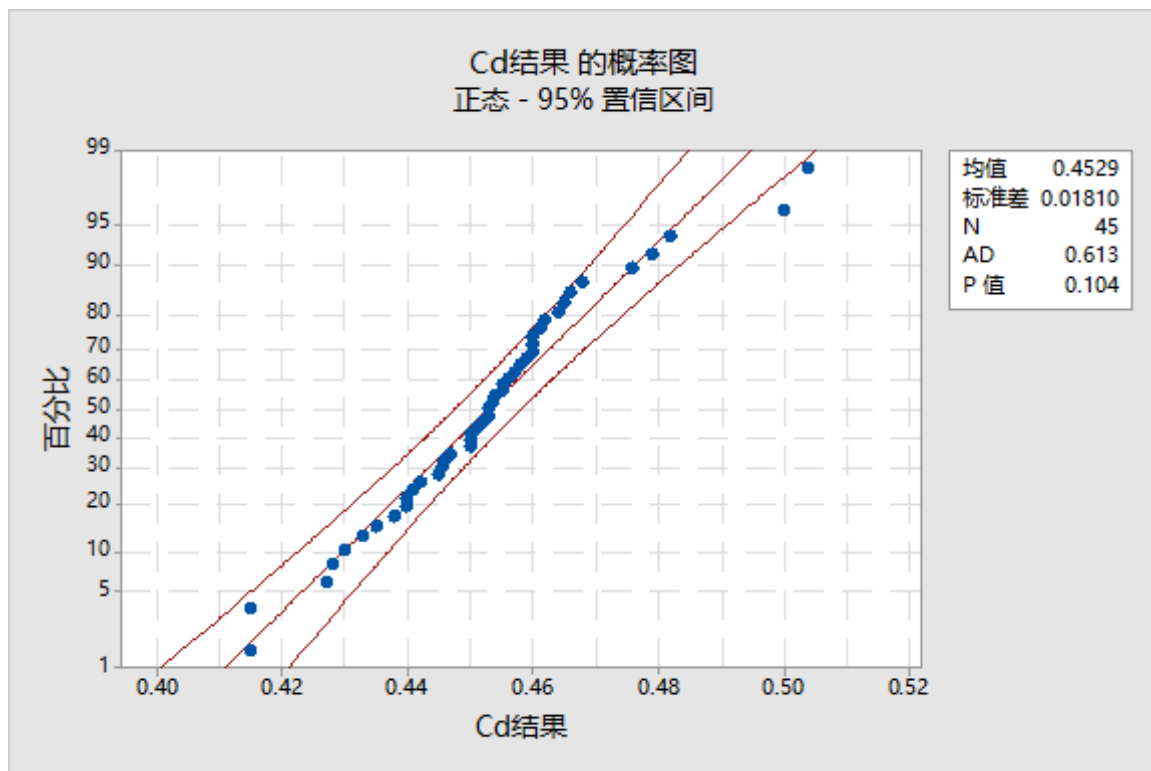


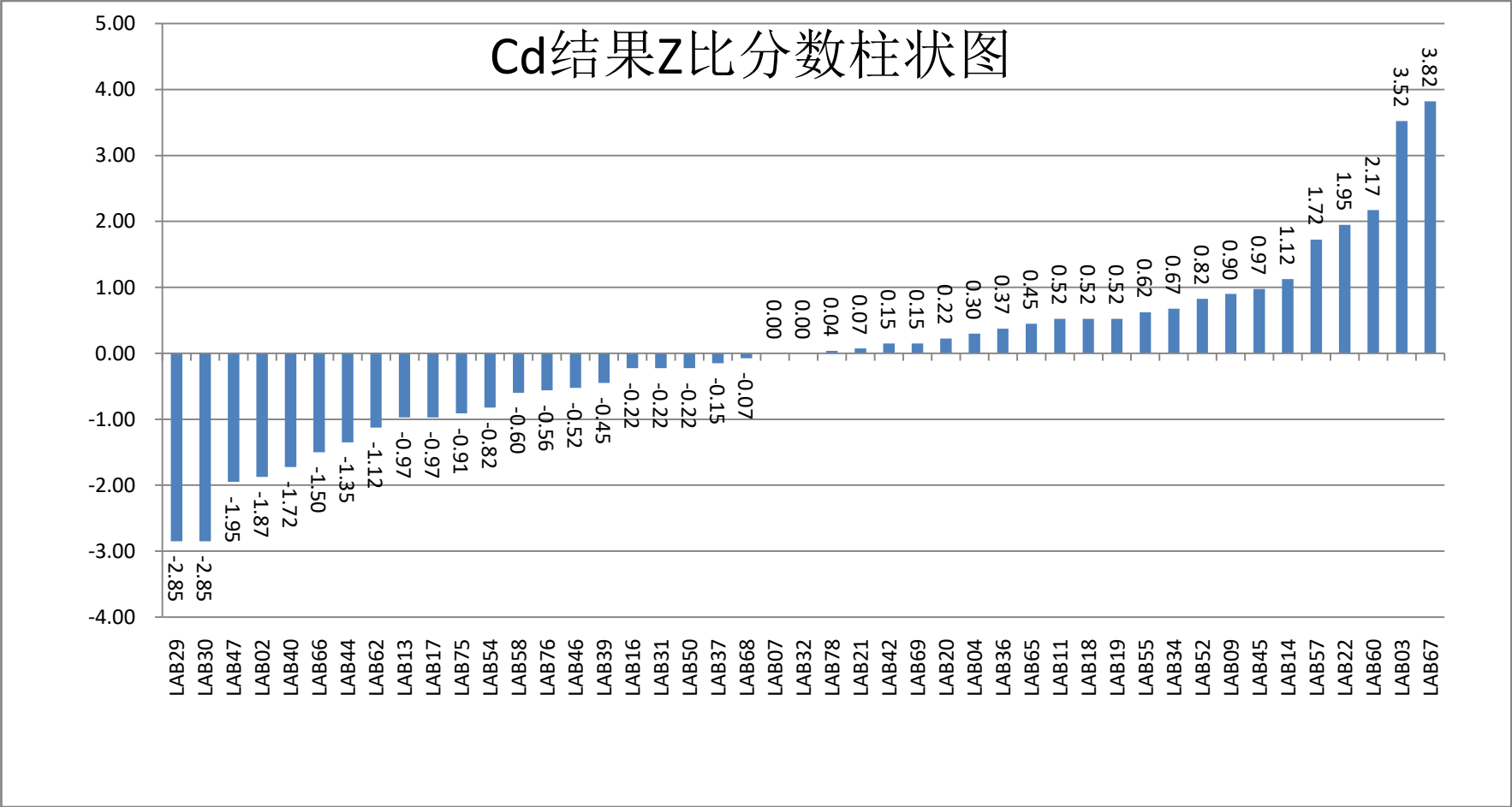
LAB78	0.454	0.04	0.000
实验室数	45		
总体平均值 (%)	0.453		
中位值%	0.453		
标准化 IQR	0.014		
稳健 CV (%)	2.95		
最大值 (%)	0.504		
最小值 (%)	0.415		
极差 (%)	0.089		

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 0.453% 时 GB/T 8151.8-2012 方法规定的 R 值为 0.065%。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 45 家， $|Z| \leq 2$  的有 40 家， $2 < |Z| < 3$  的有 3 家， $|Z| \geq 3$  有 2 家。

41 家采用《GB/T 8151.8-2012 锌精矿化学分析方法 第 8 部分：镉量的测定法 火焰原子吸收光谱法》分析，4 家采用企标分析。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
LAB02	289.0	0.00	0.0
LAB03	283.6	-0.71	-5.4
LAB04	285.6	-0.45	-3.4
LAB07	305.5*	2.18	16.5
LAB09	293.4	0.58	4.4
LAB11	288.3	-0.09	-0.7
LAB13	288.9	-0.01	-0.1
LAB14	290.2	0.16	1.2
LAB16	283.9	-0.67	-5.1
LAB17	290.5	0.20	1.5
LAB18	283.3	-0.75	-5.7
LAB19	276.8	-1.61	-12.2
LAB20	296.0	0.93	7.0
LAB21	279.5	-1.26	-9.5
LAB22	292.2	0.42	3.2



LAB29	292.1	0.41	3.1
LAB30	286.0	-0.40	-3.0
LAB31	285.2	-0.50	-3.8
LAB32	289.1	0.01	0.1
LAB34	289.6	0.08	0.6
LAB36	298.9	1.31	9.9
LAB37	293.9	0.65	4.9
LAB39	294.5	0.73	5.5
LAB40	285.8	-0.42	-3.2
LAB42	287.0	-0.26	-2.0
LAB45	300.0	1.45	11.0
LAB46	281.1	-1.04	-7.9
LAB47	279.3	-1.28	-9.7
LAB50	283.7	-0.70	-5.3
LAB52	307.2*	2.41	18.2
LAB54	280.1	-1.18	-8.9
LAB55	308.4*	2.57	19.4
LAB57	265.9 §	-3.06	-23.1
LAB58	294.5	0.73	5.5
LAB60	291.2	0.29	2.2
LAB62	286.4	-0.34	-2.6
LAB65	280.6	-1.11	-8.4
LAB66	278.1	-1.44	-10.9

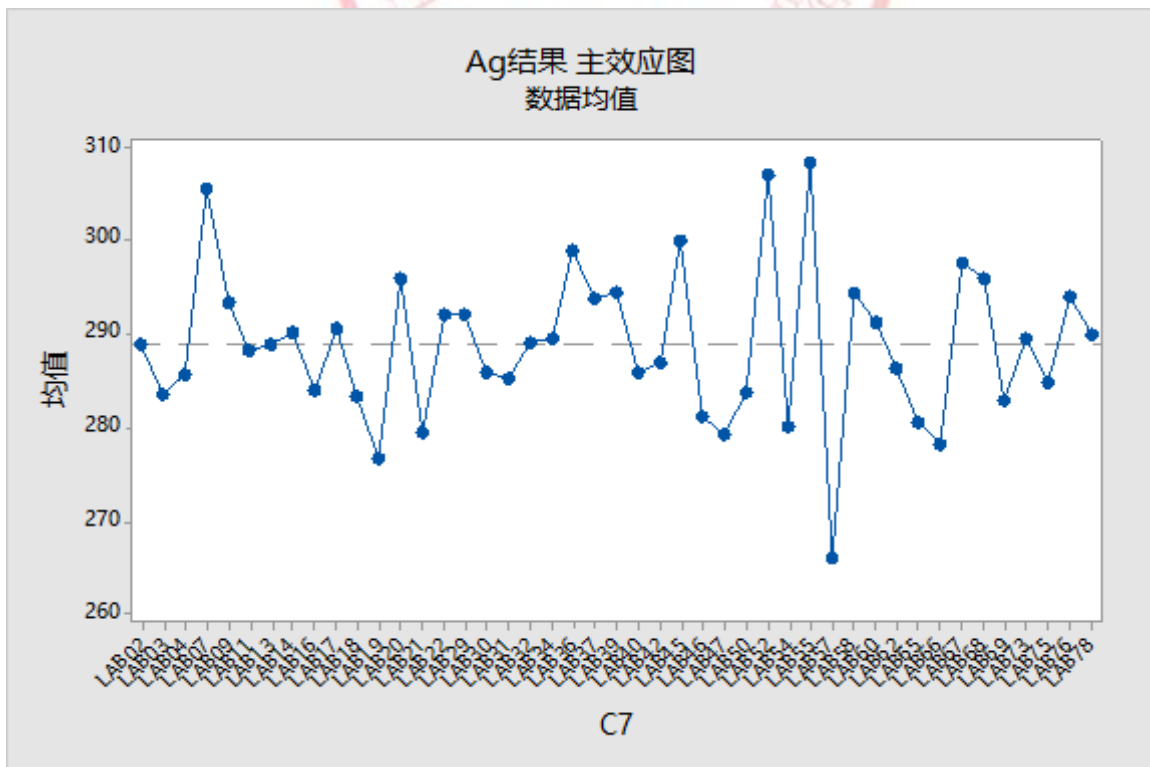
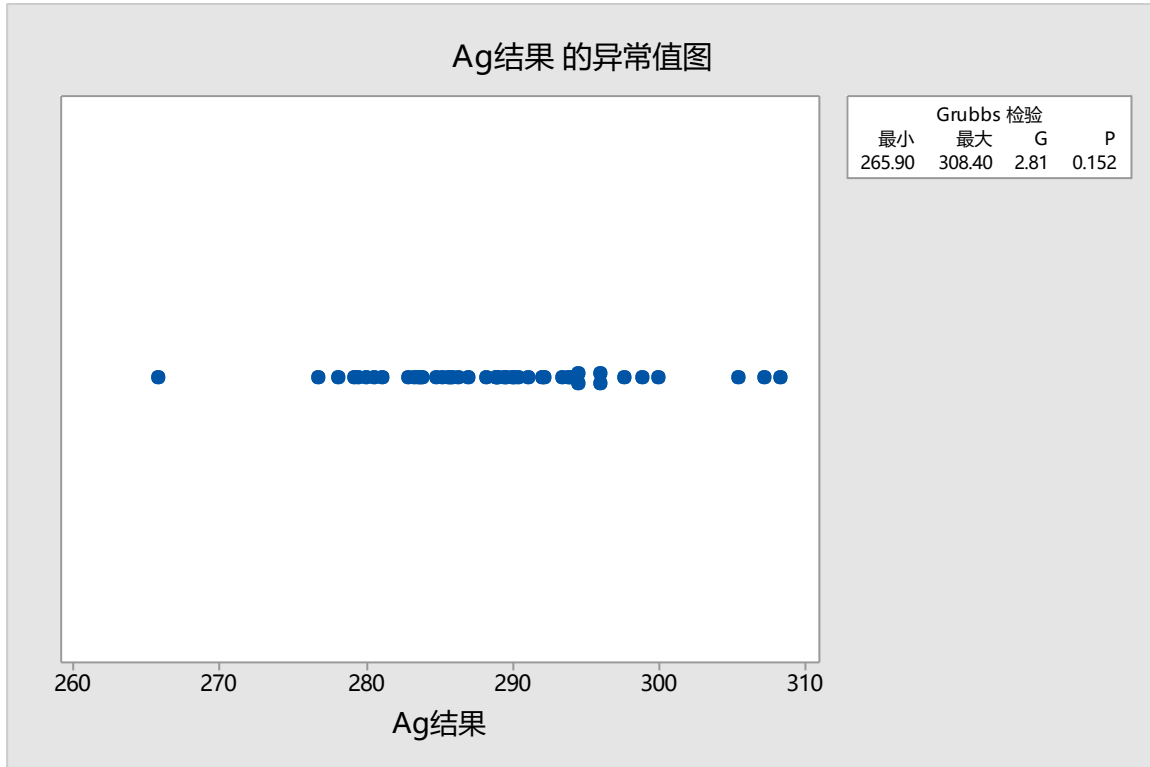


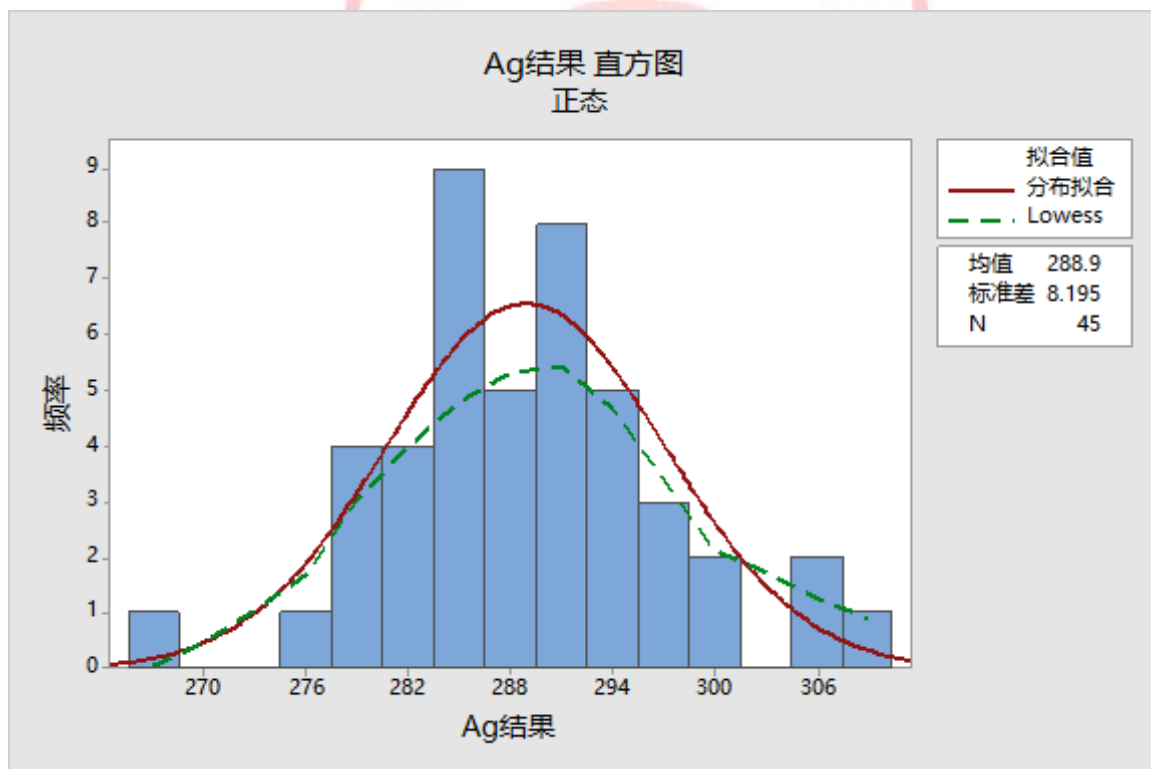
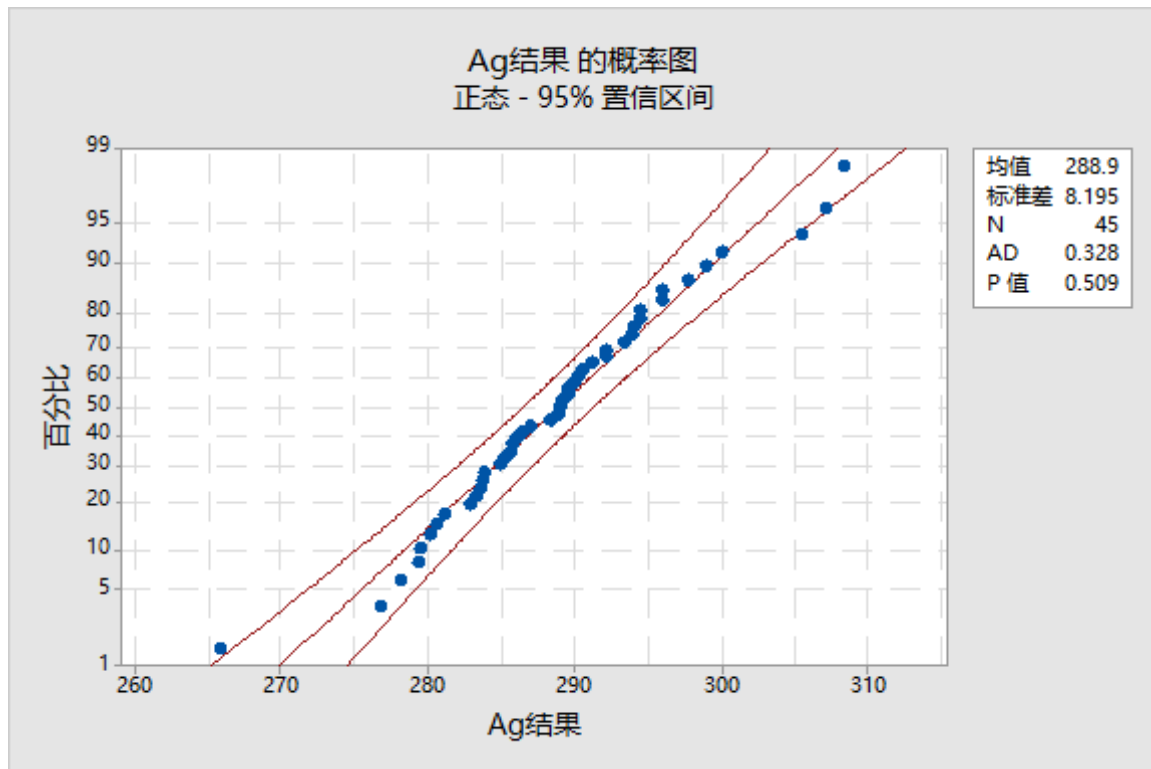


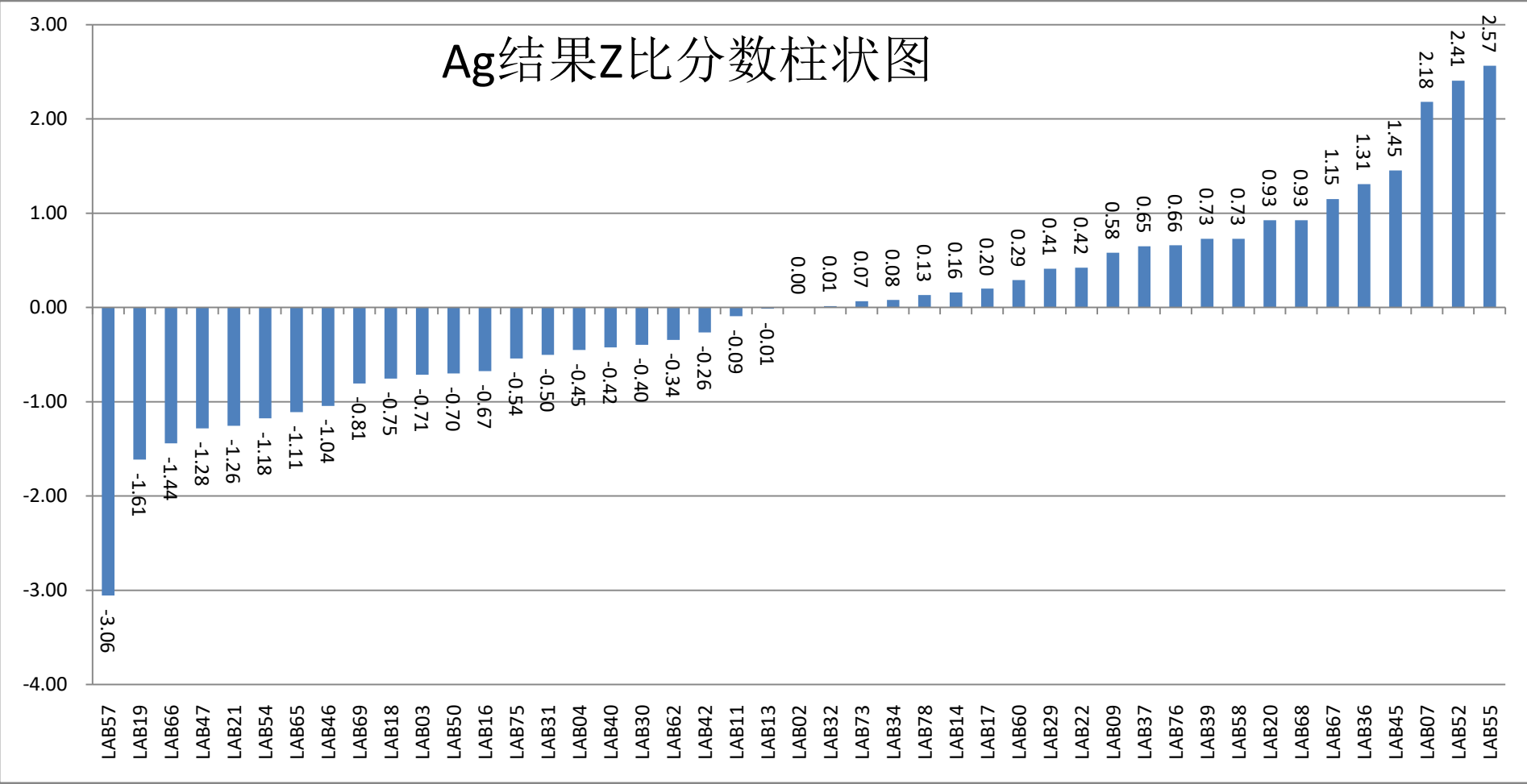
LAB67	297.7	1.15	8.7
LAB68	296.0	0.93	7.0
LAB69	282.9	-0.81	-6.1
LAB73	289.5	0.07	0.5
LAB75	284.9	-0.54	-4.1
LAB76	294.0	0.66	5.0
LAB78	290.0	0.13	1.0
结果数	45		
总体平均值 (g/t)	288.9	离群值未排除, 参考	
中位值 (g/t)	289.0		
标准化 IQR	7.561		
稳健 CV (%)	2.62		
最大值 (g/t)	308.4		
最小值 (g/t)	265.9		
极差 (g/t)	42.5		

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 289.0g/t 时 GB/T 8151.12-2012 方法规定的 R 值为 25.5g/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 45 家， $|Z| \leq 2$  的有 41 家， $2 < |Z| < 3$  的家， $|Z| \geq 3$  有 1 家。

41 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，4 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 集团英国实验室
Black Mountain Mine
Intertek LSI
Skorpion Zinc
Vedanta-Gamsberg Mine
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
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
郴州市金贵银业质检部
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
广西南丹南方金属有限公司
广西冶金研究院有限公司
汉中锌业有限责任公司化验室
河北华澳矿业开发有限公司
河南金利金铅集团有限公司
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
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
济源市万洋冶炼（集团）有限公司
江西铜业铅锌金属有限公司
连云港出入境检验检疫局 化矿实验室
南京金利检验有限公司
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
陕西锌业有限公司
上海英斯贝克商品检验有限公司
韶关冶炼厂质控车间
水口山有色金属有限责任公司
四环锌锗科技股份有限公司
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
乌拉特后旗紫金矿业有限公司
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
云南华联锌铟股份有限公司
云南锡业矿冶检测中心
云南云铜锌业股份有限公司质量检验分析中心
长春黄金研究院有限公司测试中心
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
株冶集团质量检测中心



## 附录 B 株洲冶炼集团股份有限公司 2018 循环比对锌精矿样品均匀性检验报告

实验单位：株洲冶炼集团股份有限公司

日期：2018. 7. 10

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，方法为 X 荧光。

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	45.12	44.96	45.04	0.0128	45.12	0.0130
2	45.05	45.04	45.05	0.0000		0.0114
3	45.07	45.18	45.13	0.0060		0.0000
4	44.99	44.91	44.95	0.0032		0.0581
5	45.05	45.17	45.11	0.0072		0.0002
6	44.99	45.34	45.17	0.0613		0.0040
7	44.91	45.23	45.07	0.0512		0.0051
8	45.2	45.27	45.24	0.0025		0.0262
9	44.85	45.30	45.08	0.1013		0.0041
10	45.08	45.22	45.15	0.0098		0.0017
11	45.12	45.23	45.18	0.0060		0.0059
12	45.06	45.22	45.14	0.0128		0.0008
13	45.04	45.18	45.11	0.0098		0.0002
14	45.1	45.21	45.16	0.0061		0.0024
15	44.95	45.22	45.09	0.0365		0.0025





16	45.11	45.28	45.20	0.0145		0.0111
17	45.08	45.25	45.17	0.0145		0.0040
18	45.06	45.20	45.13	0.0098		0.0002
19	45.09	45.16	45.13	0.0025		0.0000
20	45.09	45.24	45.17	0.0113		0.0040

m=20 水平，每个水平做 n=2 次，共 40 个数据，N=40。

自由度  $f_1=m-1=20-1=19$ ,  $f_2=N-m=40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.155$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0082$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.38$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0189$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.43$$

在显著性水平  $\alpha=0.05$  下，临界值  $F_{0.05}(19,20) = 2.12$

本实验  $F < F_{0.05}(19,20)$ ，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

### 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	0.450	0.440	0.445	0.0001	0.440	5.5125E-05
2	0.450	0.440	0.445	0.0001		5.5125E-05
3	0.450	0.440	0.445	0.0001		5.5125E-05
4	0.440	0.440	0.440	0.0000		1.25E-07
5	0.450	0.440	0.445	0.0001		5.5125E-05



6	0.440	0.440	0.440	0.0000	1.25E-07
7	0.440	0.450	0.445	0.0001	5.5125E-05
8	0.450	0.450	0.450	0.0000	0.000210125
9	0.440	0.450	0.445	0.0001	5.5125E-05
10	0.450	0.260	0.355	0.0181	0.014365125
11	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
12	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
13	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
14	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
15	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
16	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
17	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
18	0.450	0.440	0.445	0.0001	5.5125E-05
19	0.440	0.440	0.440	0.0000	1.25E-07
20	0.440	0.440	0.440	0.0000	1.25E-07

m=20 水平，每个水平做 n=2 次，共 40 个数据，N=40。

自由度  $f_1=m-1=20-1=19$ ,  $f_2=N-m=40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.015$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.000787$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.0184$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.00092$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.86$$

在显著性水平  $\alpha=0.05$  下，临界值  $F_{0.05}(19,20) = 2.12$



本实验  $F < F_{0.05}(19, 20)$ ，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	298.0	287.0	292.5	60.50	287.8	44.18
2	289.0	281.0	285.0	32.00		15.68
3	284.0	287.0	285.5	4.50		10.58
4	285.0	285.0	285.0	0.00		15.68
5	289.0	282.0	285.5	24.50		10.58
6	288.0	287.0	287.5	0.50		0.18
7	279.0	281.0	280.0	2.00		121.68
8	289.0	296.0	292.5	24.50		44.18
9	292.0	283.0	287.5	40.50		0.18
10	288.0	290.0	289.0	2.00		2.88
11	281.0	290.0	285.5	40.50		10.58
12	288.0	292.0	290.0	8.00		9.68
13	300.0	290.0	295.0	50.00		103.68
14	291.0	291.0	291.0	0.00		20.48
15	278.0	281.0	279.5	4.50		137.78
16	296.0	291.0	293.5	12.50		64.98
17	288.0	289.0	288.5	0.50		0.98
18	286.0	284.0	285.0	2.00		15.68
19	288.0	292.0	290.0	8.00		9.68
20	291.0	285.0	288.0	18.00		0.08

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

自由度  $f_1=m-1=20-1=19$ ,  $f_2=N-m=40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 639.4$$



$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 33.65$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 335$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 16.75$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 2.00$$

在显著性水平  $\alpha=0.05$  下, 临界值  $F_{0.05}(19,20) = 2.12$

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。

株洲冶炼集团股份有限公司

2018. 7

## 附录 C 北矿检测技术有限公司 2018 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: 2018. 7 月 样品提供单位: 株洲冶炼集团股份有限公司

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 $x_{ij}$		$\bar{x}_i$	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\bar{x}$	$n_i \bar{x}_i (\bar{x} - \bar{x}_i)^2$
1	44.94	44.91	44.93	0.0005	45.00	0.01125
2	44.95	44.95	44.95	0.0000		0.005
3	44.85	45.00	44.93	0.0112		0.01125
4	45.04	45.05	45.05	0.0000		0.00405
5	45.18	45.13	45.16	0.0012		0.04805
6	44.93	45.12	45.03	0.0180		0.00125
7	45.02	44.96	44.99	0.0018		0.0002
8	45.00	45.02	45.01	0.0002		0.0002



9	44.97	45.05	45.01	0.0032		0.0002
10	45.02	44.99	45.01	0.0005		5E-05

m=10 水平，每个水平做 n=2 次，共 20 个数据，N=20。

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

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.0815$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.0091$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.0367$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.00367$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 2.45$$

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

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	0.455	0.445	0.450	0.0000	0.450	2E-06
2	0.455	0.445	0.450	0.0000		2E-06
3	0.455	0.445	0.450	0.0000		2E-06
4	0.455	0.445	0.450	0.0000		2E-06
5	0.445	0.445	0.445	0.0000		3.2E-05
6	0.445	0.445	0.445	0.0000		3.2E-05
7	0.455	0.445	0.450	0.0000		2E-06
8	0.445	0.445	0.445	0.0000		3.2E-05
9	0.465	0.445	0.455	0.0002		7.2E-05
10	0.455	0.445	0.450	0.0000		2E-06

m=10 水平，每个水平做 n=2 次，共 20 个数据，N=20。

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



$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 1.8 \times 10^{-04}$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 2.0 \times 10^{-05}$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.0005$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 5.0 \times 10^{-05}$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0$$

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	294.0	293.0	293.5	0.5	290.7	15.125
2	279.0	300.0	289.5	220.5		3.125
3	295.0	295.0	295.0	0.0		36.125
4	290.0	292.0	291.0	2.0		0.125
5	281.0	291.0	286.0	50.0		45.125
6	284.0	289.0	286.5	12.5		36.125
7	279.0	302.0	290.5	264.5		0.125
8	283.0	298.0	290.5	112.5		0.125
9	290.0	301.0	295.5	60.5		45.125
10	286.0	293.0	289.5	24.5		3.125

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

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

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 184.2$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 20.47$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 747.5$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 74.75$$



统计量:  $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.27$

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

2018.7.10

## 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;

$\sigma$ -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 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 A		铜精矿 B		粗铜		铅精矿		锌精矿	
Cu	20-25%	Cu	20-25%	Cu	97-99%	Pb	40-46%	Zn	43-48%
Au	3-7g/t	Au	3-7g/t	Au	8-15g/t	Au	4-10g/t	Cd	0.2-0.5%
Ag	120-200g/t	Ag	120-200g/t	Ag	800-1400g/t	Ag	2500-3500g/t	Ag	200-350g/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. 检测

样品(除粗铜外)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: 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(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: 电子版报告最迟在 2018 年 9 月 28 日之前报结果, 报告表寄送联盟秘书处, 同时发送电子版至 [bkceshi@bgrimm.com](mailto:bkceshi@bgrimm.com), 报告日期以寄出为准, 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.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](mailto:bkceshi@bgrimm.com)

网址: <http://www.analysis-bgrimm.com>

中国冶金检测机构联盟

2018-08-20