

铅精矿化学成分分析

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 年铅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）

网 址：<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 Pb 的数据分析	10
3 Au 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 铅精矿循环比对样品均匀性检验报告	28
附录 C 统计分析有关统计量的意义及其计算方法	31
附录 D 循环比对计划作业指导书	33



一. 前 言

1. 概述

本报告总结了铅精矿中 Pb、Au、Ag 含量的测定循环比对结果。

本报告记载了各参与单位的原始数据及数据比对结果。

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铅、金、银 3 个元素进行分析，报告以各参与单位的原始数据为基础，通过各种分析工具得出比对结果。

3. 报告简介

感谢各单位积极参与本次比对测试，希望本比对报告对各单位的分析流程管理、内部质量控制有一定的帮助。

报告中，各单位分析的精准度及允许误差通过如下分析工具进行分析论证：Z 值（标准化值）、重复性、再现性、单因素方差分析、一般线性模式、方差齐性测试、主效应图。

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

Pb的数据

实验室编号	Pb 分析结果						
	平行次数结果，%						平均值，%
	1	2	3	4	5	6	
LAB03	64.02	63.86	63.68				63.85
LAB06	59.11	59.21	59.34				59.22
LAB10	58.86	58.90	58.83				58.86
LAB12	60.30	60.09	60.30	60.09	60.63	60.52	60.32
LAB14	58.82	58.81					58.82

2016 年铅精矿化学成分分析循环比对结果报告



LAB15	59.03	59.12					59.08
LAB17	58.96	59.13	59.07				59.05
LAB18	58.94	58.96	58.40	58.52	58.85	58.75	58.74
LAB19	58.76	58.68	58.87	58.95	58.50		58.75
LAB24	60.28	60.22	60.28				60.26
LAB25	59.50	59.43	59.37				59.43
LAB26	59.08	58.96					59.02
LAB27	59.07	59.10					59.08
LAB29	58.83	58.98	59.08				58.96
LAB30	59.04	59.07	59.26	59.08			59.11
LAB32	58.60	58.69	58.74				58.68
LAB34	59.18	59.32	59.31	59.24			59.26
LAB37	58.54	58.64					58.59
LAB39	59.02	59.15	58.89				59.02
LAB40	58.99	58.94	59.11	59.10			59.04
LAB41	59.14	59.21	59.24	59.28	59.30	59.38	59.26
LAB42	58.78	58.76					58.77
LAB44	59.26	59.26	59.22	59.38			59.28
LAB45	59.15	59.11	58.98	59.06			59.08
LAB47	58.98	59.07					59.02
LAB48	59.02	59.18					59.10
LAB49	58.49	58.50	58.54				58.51
LAB50	59.24	59.41					59.32
LAB51	59.29	59.03	59.04	59.36			59.18
LAB53	58.98	58.98					58.98
LAB54	60.05	60.08					60.06
LAB55	58.90	59.14	59.20	59.16			59.10
LAB56	58.94	59.10					59.02
LAB57	58.79	58.94	58.88	59.05	59.01	58.81	58.91
LAB59	59.68	59.65					59.67
LAB63	58.97	59.01					58.99
LAB64	58.79	58.94	58.87				58.87
LAB66	58.76	58.78					58.77
LAB68	58.83	58.90	58.80				58.84
LAB69	58.91	59.09	59.07	58.91	58.99	59.07	59.01
LAB70	59.00	58.92					58.96
LAB71	59.07	58.95					59.01
LAB72	57.38	57.15					57.27
LAB73	58.74	58.72					58.73
LAB74	58.92	58.91	59.05				58.96
LAB75	59.00	58.96					58.98
LAB76	58.90	58.97	58.81	59.01			58.92



Au的数据

实验室编号	Au 分析结果						
	平行次数结果, g/t						平均值, %
	1	2	3	4	5	6	
LAB03	3.18	3.51	3.10				3.26
LAB06	3.73	3.77	4.52				4.01
LAB10	4.80	4.90	4.20	4.10	4.50		4.50
LAB12	3.84	4.21	4.07	4.10	3.76		4.00
LAB14	4.27	4.60					4.44
LAB15	3.91	3.99	4.22				4.04
LAB17	4.07	4.20	4.33				4.20
LAB18	4.37	4.27	4.27	4.27	4.37	4.17	4.29
LAB19	4.20	4.33	4.20				4.24
LAB24	4.00	4.08	4.34				4.14
LAB25	4.70	4.50	4.70				4.63
LAB26	4.24	4.48	4.63	4.34			4.42
LAB27	4.06	4.13					4.10
LAB29	3.75	4.07	4.18				4.00
LAB30	4.25	4.25	3.70				4.07
LAB32	4.17	4.17	4.32				4.22
LAB34	4.50	4.90	4.60	4.70			4.68
LAB39	4.07	4.20					4.14
LAB40	4.15	4.15	4.30	4.45			4.26
LAB41	3.21	3.30					3.26
LAB42	4.30	4.30					4.30
LAB44	4.39	4.34	4.14	4.19	4.16		4.24
LAB45	4.30	4.25					4.28
LAB47	4.20	4.40					4.30
LAB48	4.20	3.90					4.05
LAB49	4.98	4.99	4.98				4.98
LAB50	4.30	4.02					4.16
LAB51	3.13	3.44					3.28
LAB53	4.30	4.60					4.45
LAB54	4.29	4.51					4.40
LAB55	4.10	4.20	4.20	4.30	4.30		4.22
LAB56	4.05	3.95					4.00
LAB57	3.87	3.73	3.73				3.78
LAB59	4.40	4.20					4.30
LAB63	4.30	4.38					4.34
LAB64	4.44	4.42	4.41	4.41			4.42
LAB66	4.34	4.36					4.35



LAB68	4.00	4.30	4.60				4.30
LAB69	4.39	4.63	4.59	4.40	4.49		4.50
LAB70	4.00	4.10	4.20				4.10
LAB71	3.90	4.00					3.95
LAB72	4.65	5.00					4.82
LAB73	4.20	4.20					4.20
LAB74	4.10	3.95					4.03
LAB75	4.08	4.26					4.17
LAB76	4.11	4.35	4.40	4.20			4.26

Ag的数据

实验室编号	Ag 分析结果, g/t						平均值, g/t
	平行次数结果, g/t						
	1	2	3	4	5	6	
LAB03	944.8	946.4	974.8				955.3
LAB06	879.6	884.5	886.3				883.5
LAB10	923.0	925.0	916.0	916.0	917.0		919.4
LAB12	919.7	915.3	892.3	928.4	900.5	918.5	912.4
LAB14	925.7	930.3					928.0
LAB15	925.6	927.8	928.7				927.4
LAB17	913.0	924.3	909.2				915.5
LAB18	952.6	923.4	926.6	919.3	912.2	914.1	924.7
LAB19	913.1	911.7	910.2				911.7
LAB24	928.8	931.3	943.7				934.6
LAB25	914.5	906.2	927.9				916.2
LAB26	880.8	880.9	911.2	907.4			895.1
LAB27	939.2	931.4					935.3
LAB29	933.0	928.3	921.6				927.6
LAB30	899.6	883.3	894.2	894.3			892.8
LAB32	886.8	900.5	883.3				890.2
LAB34	923.7	950.1	919.6	940.3			933.4
LAB37	925.9	918.7					922.3
LAB39	944.8	917.3					931.0
LAB40	938.4	949.4	927.8	924.0			934.9
LAB41	958.4	957.9					958.2
LAB42	926.8	922.2					924.5
LAB44	908.9	907.3	908.3	921.0	915.9	924.8	914.4
LAB45	935.4	934.4	910.9	928.6			927.3
LAB47	906.2	915.0					910.6
LAB48	928.0	937.0					932.5

2016 年铅精矿化学成分分析循环比对结果报告



LAB49	878.4	875.0	877.9				877.1
LAB50	872.3	878.8					875.6
LAB51	960.6	963.5	934.0	952.2	954.3		952.9
LAB53	922.0	912.0					917.0
LAB54	937.7	957.7					947.7
LAB55	927.9	934.0	931.9	923.8	936.0		930.7
LAB56	917.3	917.7					917.5
LAB57	949.0	952.5	944.3				948.6
LAB59	887.2	875.7					881.5
LAB63	893.9	904.1					899.0
LAB64	915.8	908.6	914.2	909.6			912.0
LAB66	882.9	883.3					883.1
LAB68	928.2	887.4	907.8				907.8
LAB69	896.9	907.4	898.4	895.7	904.4		900.6
LAB70	919.0	917.0	918.0				918.0
LAB71	929.0	918.0					923.5
LAB72	865.0	896.0					880.5
LAB73	922.0	922.0					922.0
LAB74	937.8	919.8					928.8
LAB75	925.3	931.2					928.2
LAB76	919.0	921.0	918.0	914.0			918.0



2 Pb 的数据分析

实验室编号	平均值	Z 值	与中位值的差, %
LAB03	63.85 §	23.27	4.83
LAB06	59.22	0.96	0.2
LAB10	58.86	-0.77	-0.16
LAB12	60.32 §	6.26	1.3
LAB14	58.82	-0.96	-0.2
LAB15	59.08	0.29	0.06
LAB17	59.05	0.14	0.03
LAB18	58.74	-1.35	-0.28
LAB19	58.75	-1.30	-0.27
LAB24	60.26 §	5.97	1.24
LAB25	59.43	1.98	0.41
LAB26	59.02	0.00	0
LAB27	59.08	0.29	0.06
LAB29	58.96	-0.29	-0.06
LAB30	59.11	0.43	0.09
LAB32	58.68	-1.64	-0.34
LAB34	59.26	1.16	0.24
LAB37	58.59*	-2.07	-0.43
LAB39	59.02	0.00	0
LAB40	59.04	0.10	0.02
LAB41	59.26	1.16	0.24
LAB42	58.77	-1.20	-0.25
LAB44	59.28	1.25	0.26
LAB45	59.08	0.29	0.06
LAB47	59.02	0.00	0
LAB48	59.10	0.39	0.08
LAB49	58.51*	-2.46	-0.51
LAB50	59.32	1.45	0.3
LAB51	59.18	0.77	0.16
LAB53	58.98	-0.19	-0.04
LAB54	60.06 §	5.01	1.04
LAB55	59.10	0.39	0.08
LAB56	59.02	0.00	0
LAB57	58.91	-0.53	-0.11
LAB59	59.67 §	3.13	0.65
LAB63	58.99	-0.14	-0.03
LAB64	58.87	-0.72	-0.15
LAB66	58.77	-1.20	-0.25



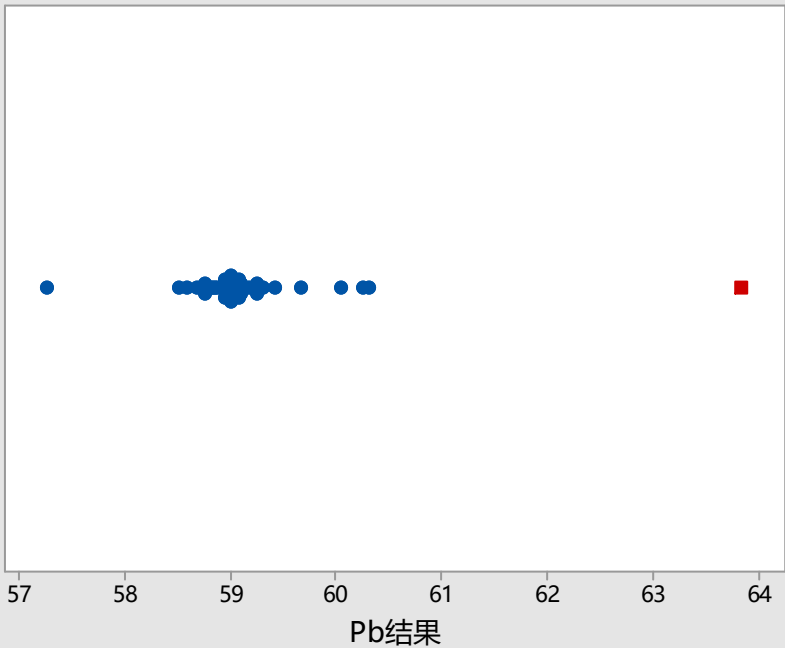
LAB68	58.84	-0.85	-0.18
LAB69	59.01	-0.05	-0.01
LAB70	58.96	-0.29	-0.06
LAB71	59.01	-0.05	-0.01
LAB72	57.27 §	-8.46	-1.75
LAB73	58.73	-1.40	-0.29
LAB74	58.96	-0.29	-0.06
LAB75	58.98	-0.19	-0.04
LAB76	58.92	-0.48	-0.1
实验室数	47		
总体平均值	59.14		
中位值	59.02		
标准化 IQR	0.208		
稳健 CV (%)	0.352		
最大 值	63.85		
最小值	57.27		
极差	6.585		

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

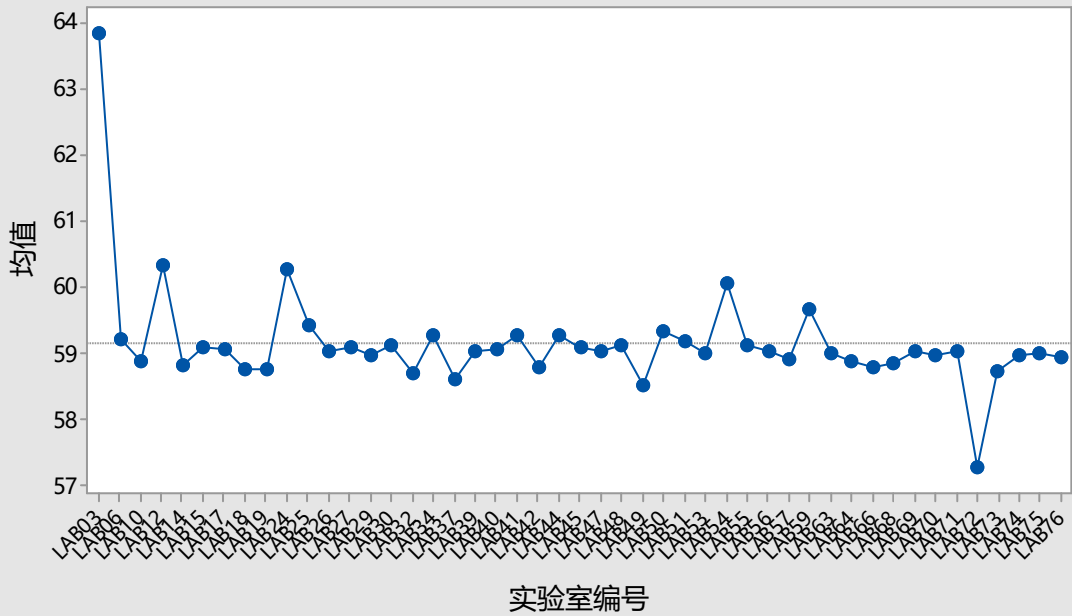
根据 GB/T8152.1-2006 方法规定计算 R 值，中位值=59.02%时 R 值=0.37%，各实验室根据采用的方法判断是否超差偏离

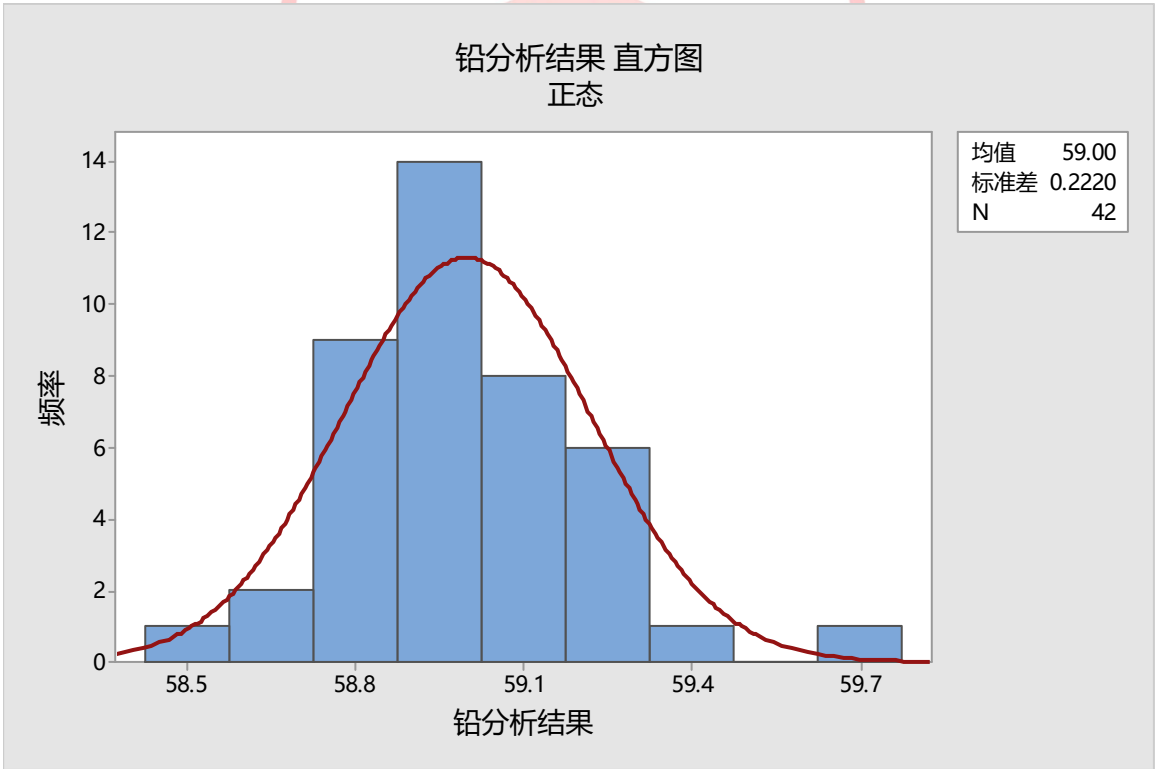
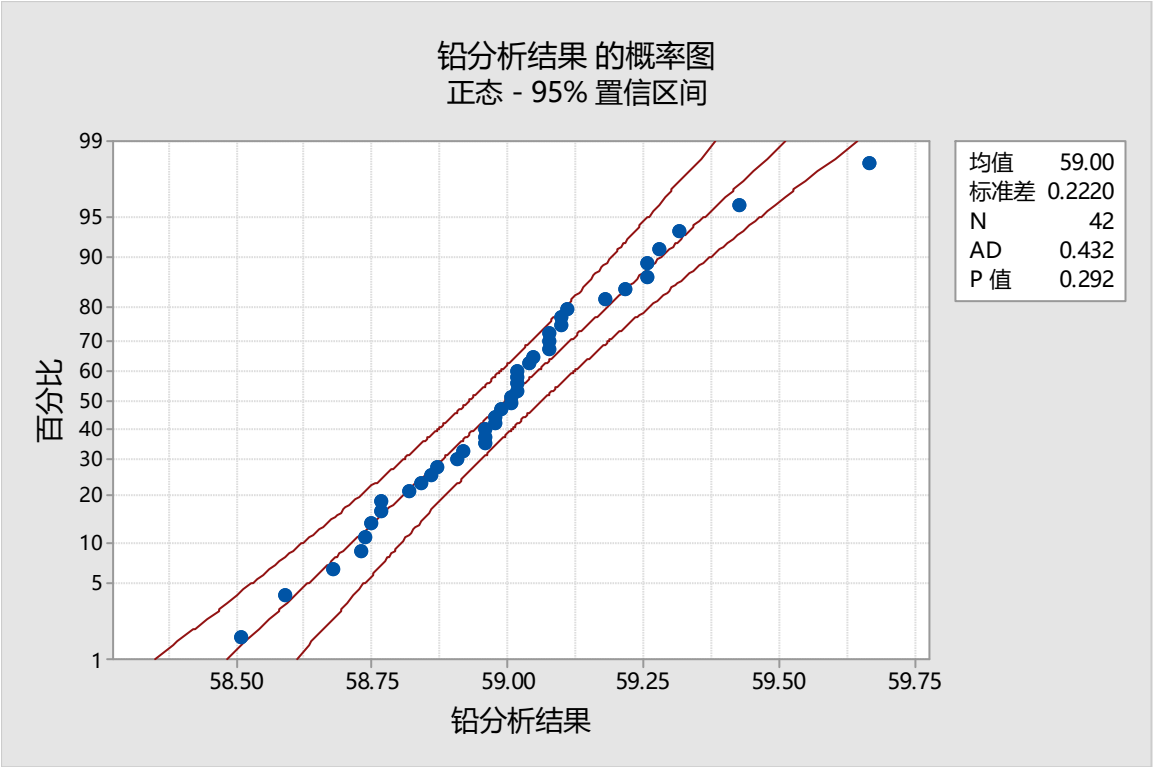


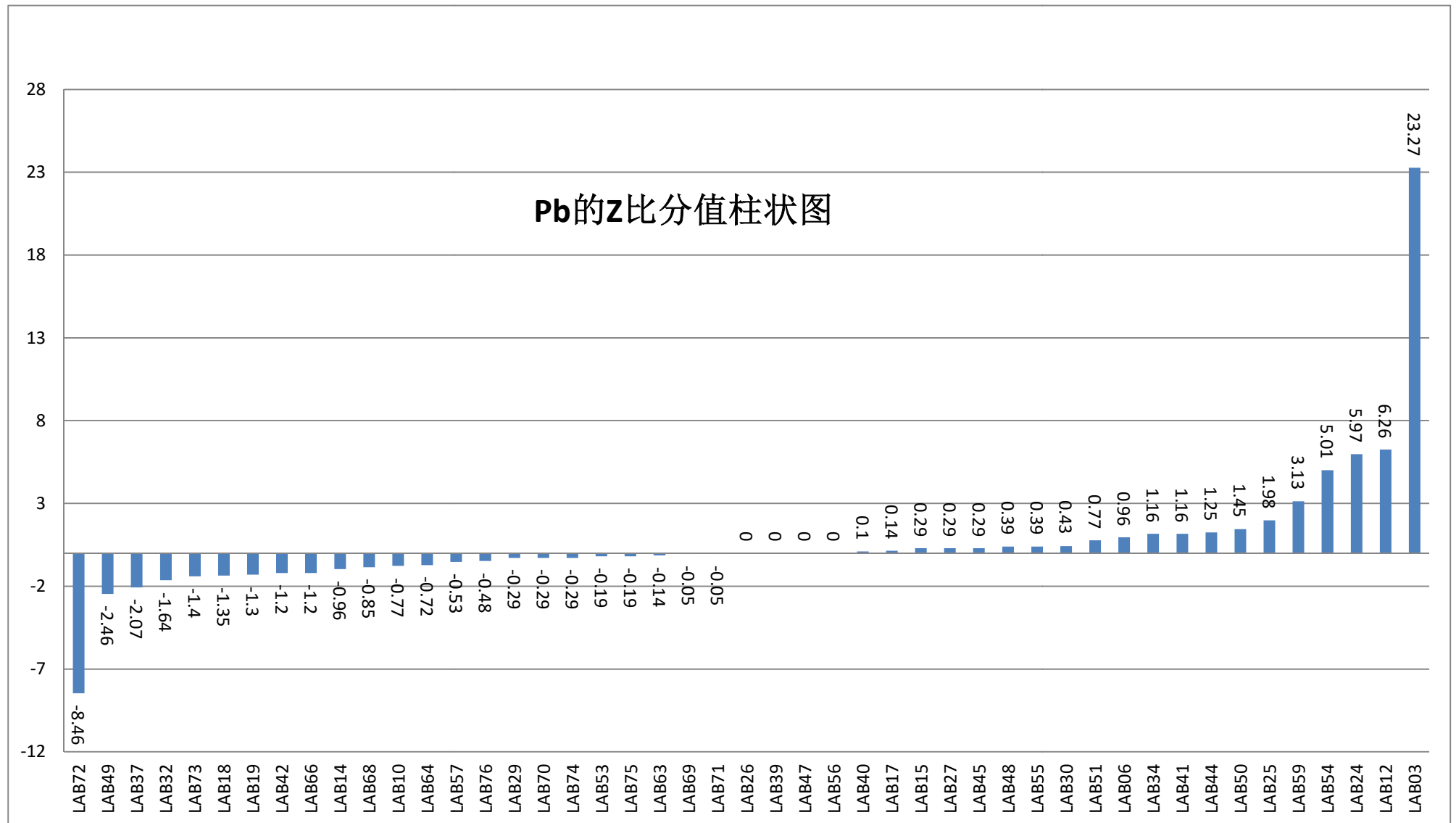
Pb结果 的异常值图



Pb结果 主效应图
数据均值









Pb 量分析参与实验室有 47 家， $|Z| < 2$ 的有 39 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 2 家， $|Z| \geq 3$ 有 6 家。

43 家采用《GB/T 8152.1-2006 铅精矿化学分析方法 铅量的测定 酸溶解-EDTA 滴定法》分析，2 家采用企标分析，1 家采用《GB/T 7739.5-2007 金精矿化学分析方法 第 5 部分：铅量的测定》，1 家《GB/T 3884.7-2012 铜精矿化学分析方法 第 7 部分：铅量的测定 Na₂EDTA 滴定法》，均为化学滴定方法。对采用 GB/T 8152.1-2006 方法分析的，方法无差异。

3 Au 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	3.26 §	-4.81	-0.98
LAB06	4.01	-1.13	-0.23
LAB10	4.50	1.28	0.26
LAB12	4.00	-1.18	-0.24
LAB14	4.44	0.98	0.2
LAB15	4.04	-0.98	-0.2
LAB17	4.20	-0.20	-0.04
LAB18	4.29	0.25	0.05
LAB19	4.24	0.00	0
LAB24	4.14	-0.49	-0.1
LAB25	4.63	1.91	0.39
LAB26	4.42	0.88	0.18
LAB27	4.10	-0.69	-0.14
LAB29	4.00	-1.18	-0.24
LAB30	4.07	-0.83	-0.17
LAB32	4.22	-0.10	-0.02
LAB34	4.68*	2.16	0.44
LAB39	4.14	-0.49	-0.1
LAB40	4.26	0.10	0.02
LAB41	3.26 §	-4.81	-0.98



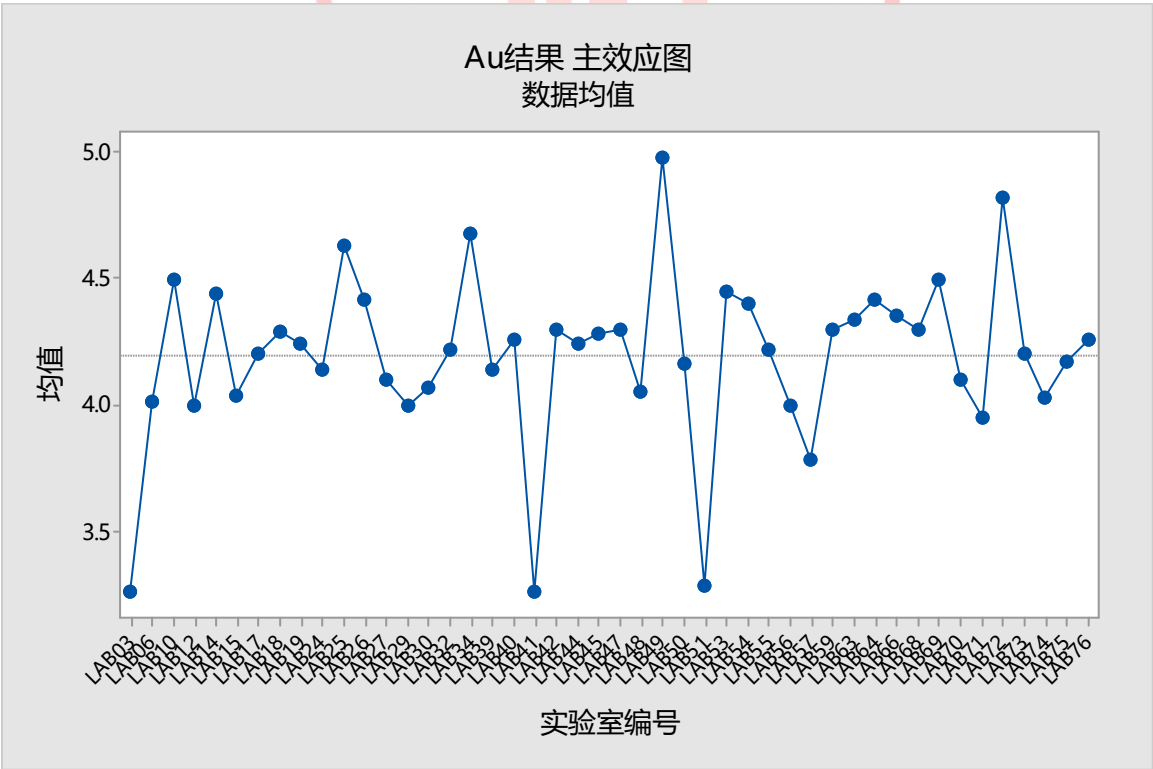
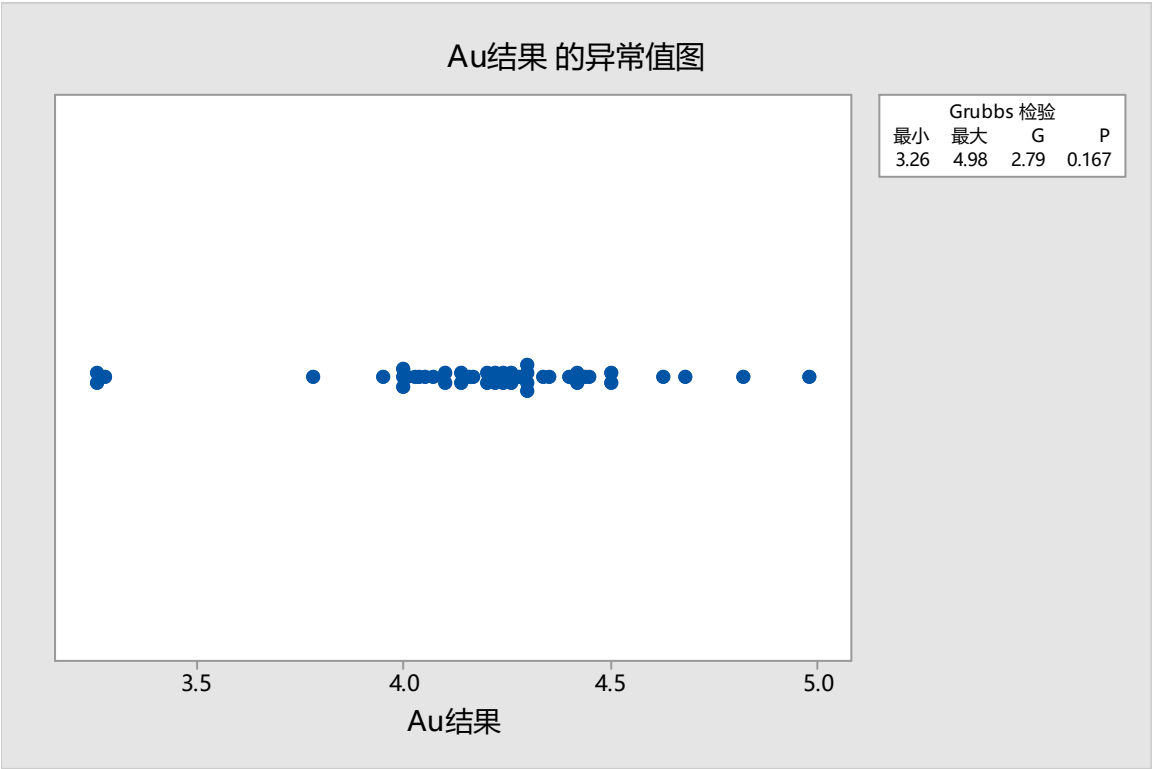
LAB42	4.30	0.29	0.06
LAB44	4.24	0.00	0
LAB45	4.28	0.20	0.04
LAB47	4.30	0.29	0.06
LAB48	4.05	-0.93	-0.19
LAB49	4.98 §	3.63	0.74
LAB50	4.16	-0.39	-0.08
LAB51	3.28 §	-4.71	-0.96
LAB53	4.45	1.03	0.21
LAB54	4.40	0.78	0.16
LAB55	4.22	-0.10	-0.02
LAB56	4.00	-1.18	-0.24
LAB57	3.78*	-2.26	-0.46
LAB59	4.30	0.29	0.06
LAB63	4.34	0.49	0.1
LAB64	4.42	0.88	0.18
LAB66	4.35	0.54	0.11
LAB68	4.30	0.29	0.06
LAB69	4.50	1.28	0.26
LAB70	4.10	-0.69	-0.14
LAB71	3.95	-1.42	-0.29
LAB72	4.82*	2.85	0.58
LAB73	4.20	-0.20	-0.04
LAB74	4.03	-1.05	-0.21
LAB75	4.17	-0.34	-0.07
LAB76	4.26	0.10	0.02
实验室数	46.00		
总体平均值	4.20		
中位值	4.24		
标准化 IQR	0.20		
稳健 CV (%)	4.81		
最大 值	4.98		
最小值	3.26		
极差	1.72		

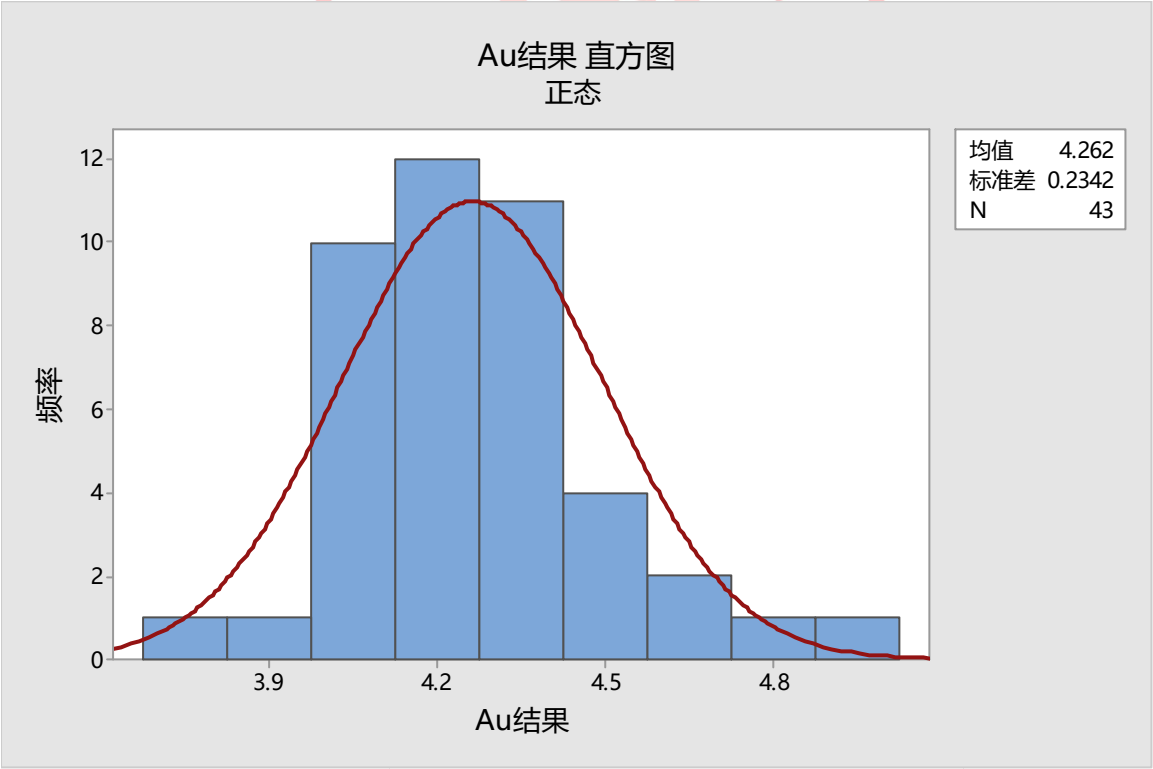
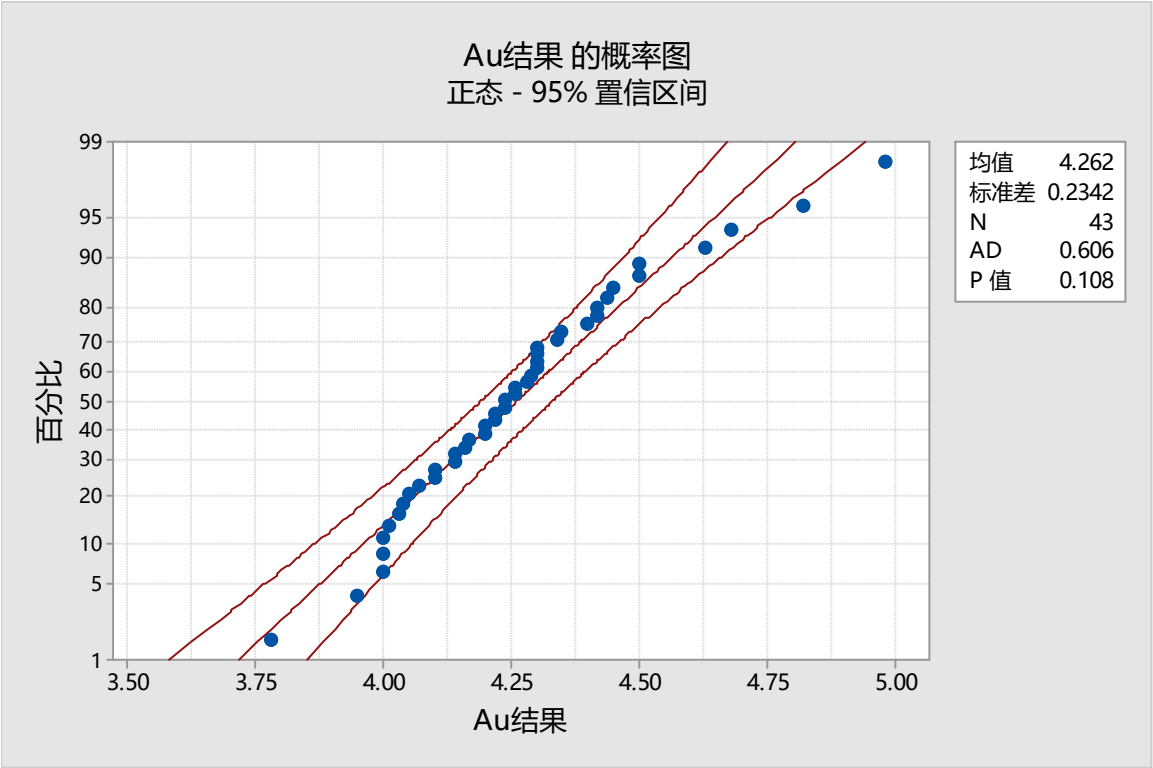
注：加 § 号的数值为离群值，即 $|z| \geq 3$ ；加*号的数值为可疑值，即 $2 < |z| < 3$ 。

根据 GB/T8152.10-200 中 Au 的绝对误差公式为： $C_{Au}=4.24$ ， $P=0.1291*4.24+0.3987=0.95\text{g/t}$ ，各实验室根据采用的方法判断是否超



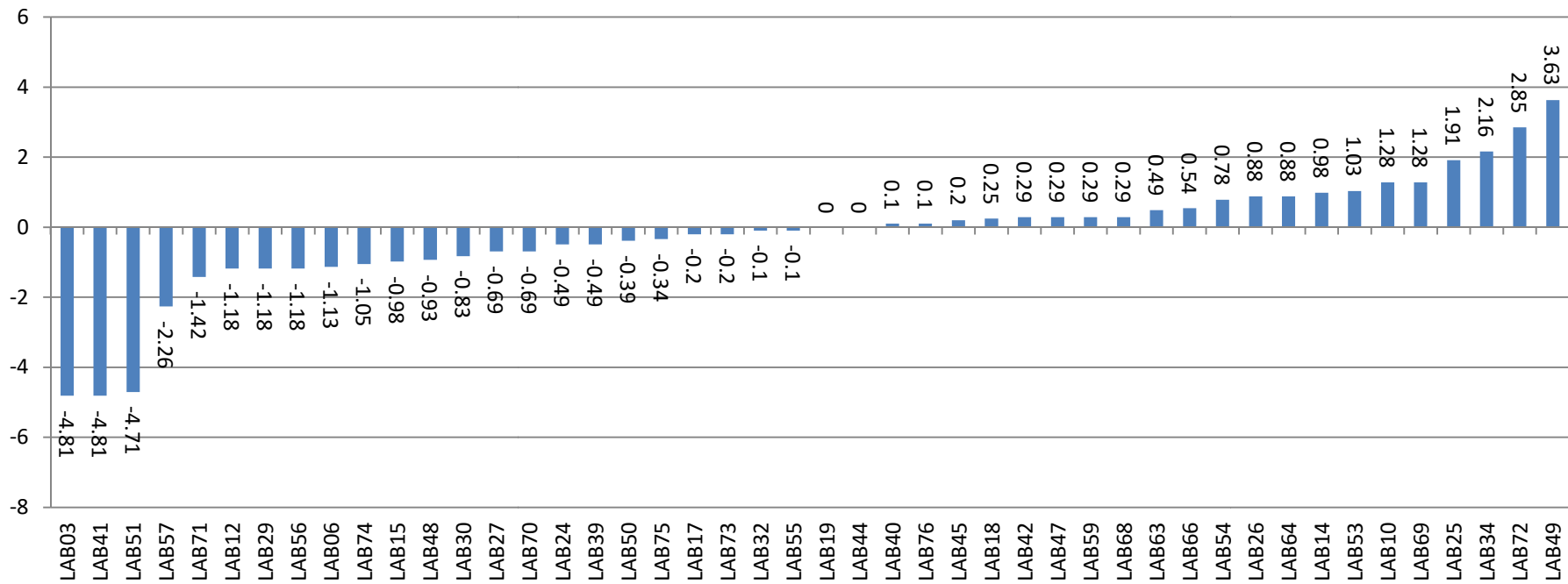
差偏离。







Au的Z比分值柱状图





Au 量分析参与实验室有 46 家， $|Z| \leq 2$ 的有 39 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 3 家， $|Z| \geq 3$ 有 4 家。

35 家采用《GB/T 8152.10-2006 铅精矿化学分析方法 银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法》分析，1 家采用 GB/T3884.2-2012，1 家采用 GB/T7739.1-2007，8 家采用企标分析，1 家采用 DZG-01-1991，方法均为火试金法和 AAS 法，一家采用 ICP-MS 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	955.3*	2.35	35.9
LAB06	883.5*	-2.35	-35.9
LAB10	919.4	0.00	0
LAB12	912.4	-0.46	-7
LAB14	928.0	0.56	8.6
LAB15	927.4	0.52	8
LAB17	915.5	-0.26	-3.9
LAB18	924.7	0.35	5.3
LAB19	911.7	-0.50	-7.7
LAB24	934.6	1.00	15.2
LAB25	916.2	-0.21	-3.2
LAB26	895.1	-1.59	-24.3
LAB27	935.3	1.04	15.9
LAB29	927.6	0.54	8.2
LAB30	892.8	-1.74	-26.6
LAB32	890.2	-1.91	-29.2
LAB34	933.4	0.92	14
LAB37	922.3	0.19	2.9
LAB39	931.0	0.76	11.6
LAB40	934.9	1.02	15.5
LAB41	958.2*	2.54	38.8
LAB42	924.5	0.33	5.1



LAB44	914.4	-0.33	-5
LAB45	927.3	0.52	7.9
LAB47	910.6	-0.58	-8.8
LAB48	932.5	0.86	13.1
LAB49	877.1*	-2.77	-42.3
LAB50	875.6*	-2.87	-43.8
LAB51	952.9*	2.20	33.5
LAB53	917.0	-0.16	-2.4
LAB54	947.7	1.86	28.3
LAB55	930.7	0.74	11.3
LAB56	917.5	-0.12	-1.9
LAB57	948.6	1.91	29.2
LAB59	881.5*	-2.49	-37.9
LAB63	899.0	-1.34	-20.4
LAB64	912.0	-0.49	-7.4
LAB66	883.1*	-2.38	-36.3
LAB68	907.8	-0.76	-11.6
LAB69	900.6	-1.23	-18.8
LAB70	918.0	-0.09	-1.4
LAB71	923.5	0.27	4.1
LAB72	880.5*	-2.55	-38.9
LAB73	922.0	0.17	2.6
LAB74	928.8	0.62	9.4
LAB75	928.2	0.58	8.8
LAB76	918.0	-0.09	-1.4
结果数	46		
平均值	917.64		
中位值	919.40		
标准化 IQR	15.252		
稳健 CV (%)	1.6589		
最大 值	958.20		
最小值	875.60		
极差	82.6		

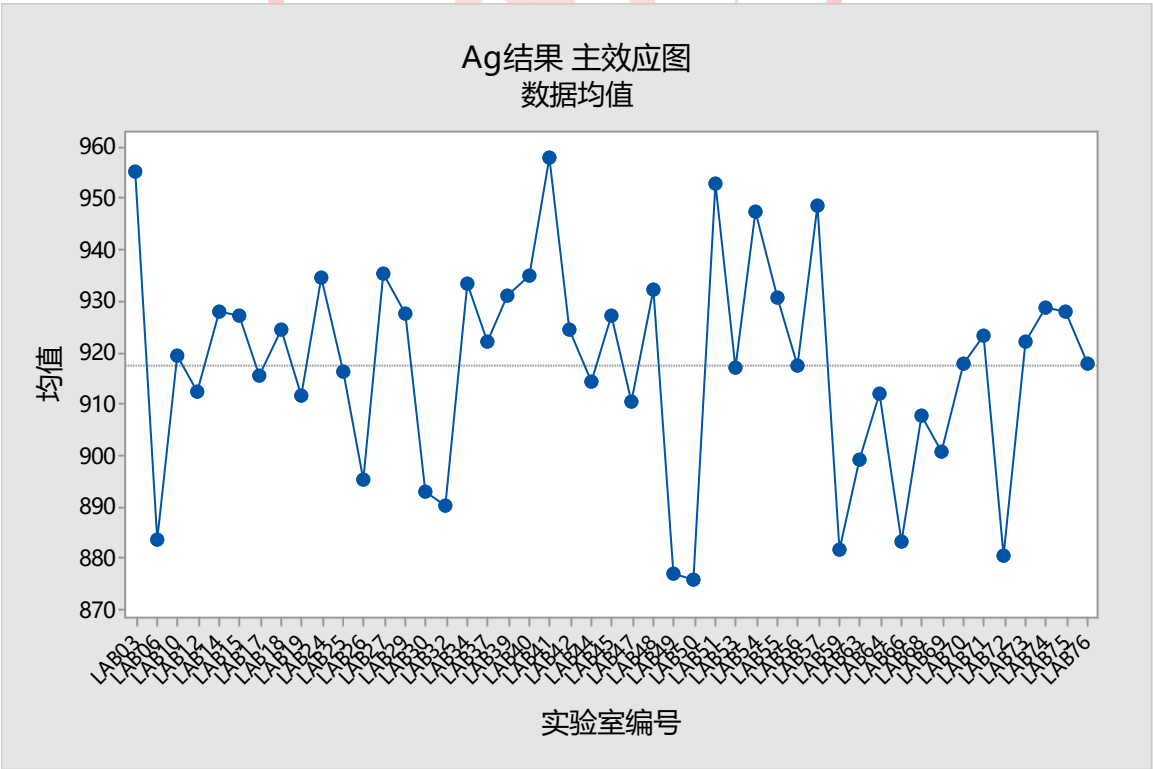
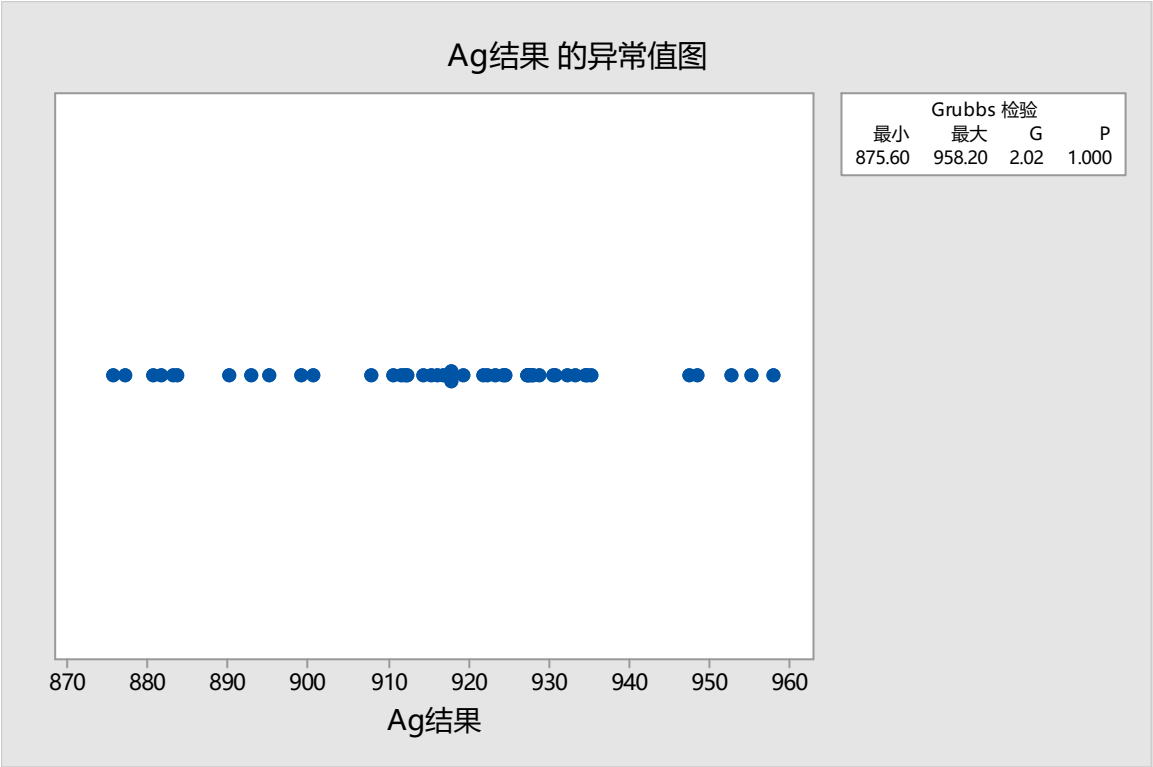
注：加 § 号的数值为离群值，即 $|Z| \geq 3$ ；加*号的数值为可疑值，即 $2 < |Z| < 3$

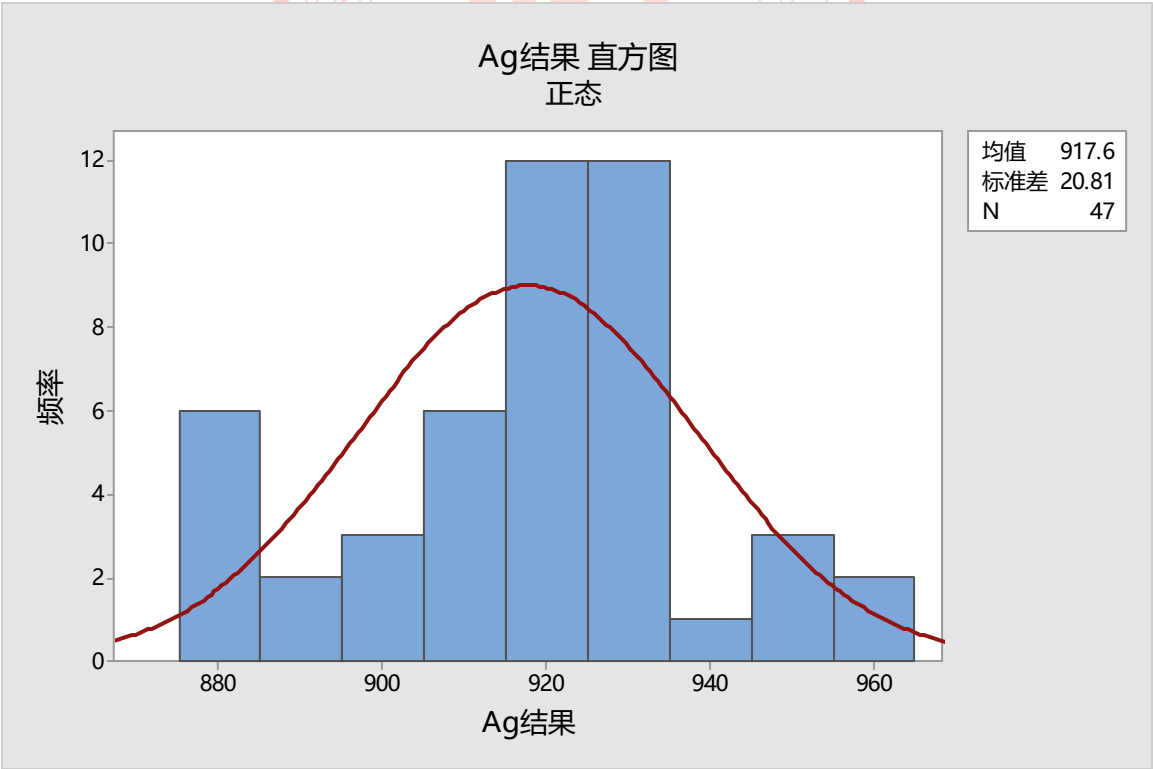
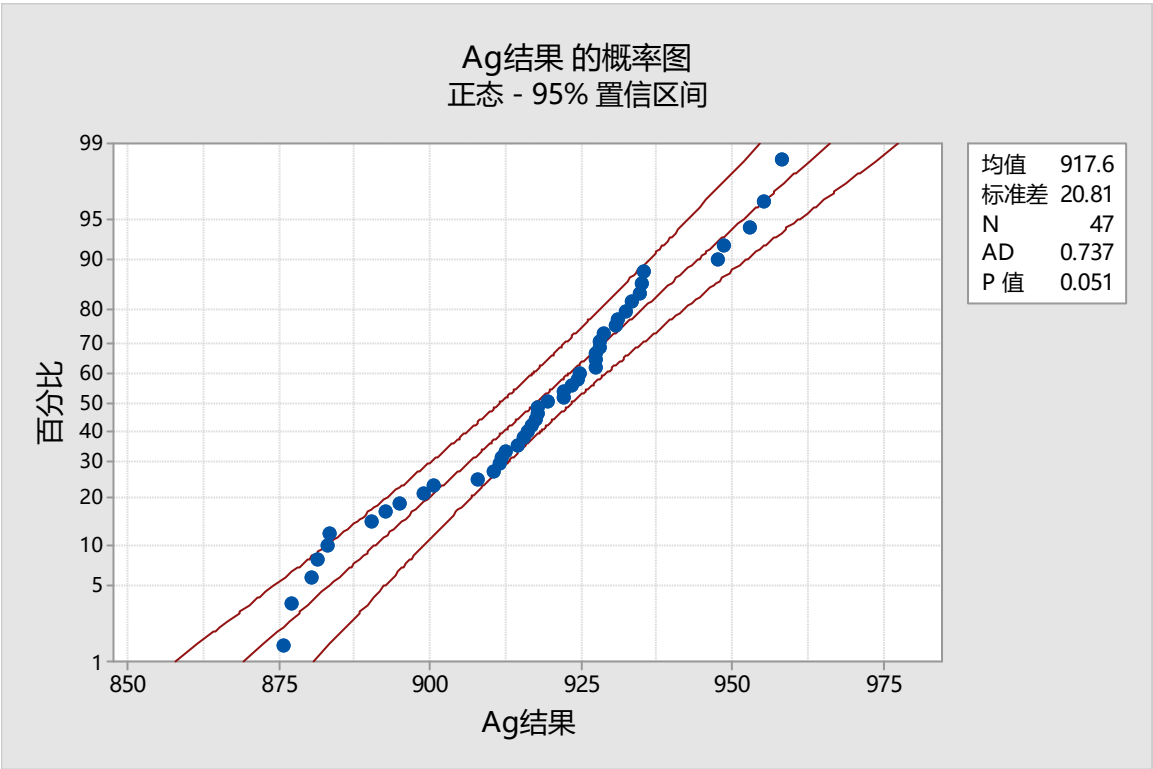
根据 GB/T8152.10-2006 中实验室间 A_g 的绝对误差公式为：

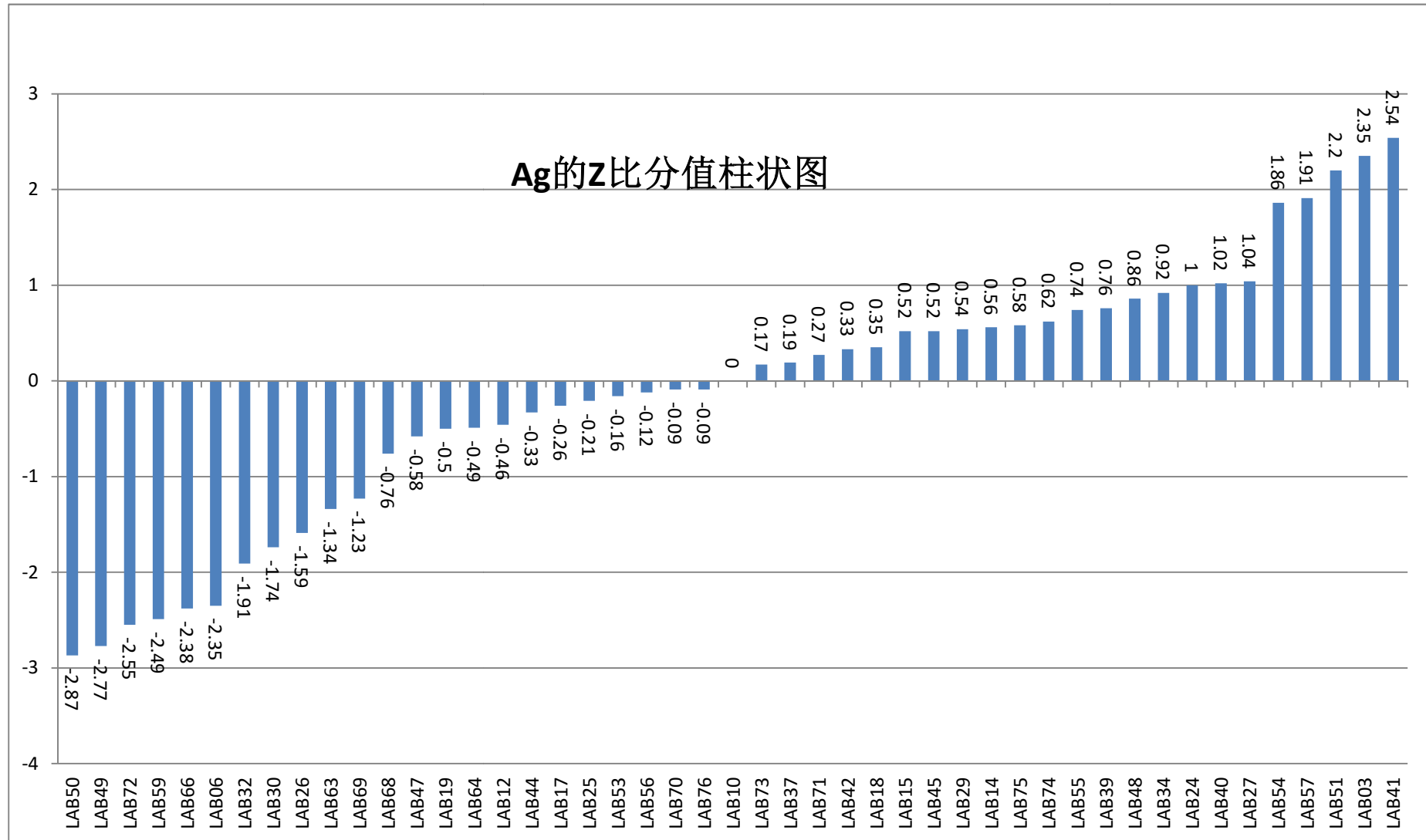
$P=0.0378X+24.457=59\text{g/t}$, $x=919.4$ 。各实验室根据采用的方法判断是



否超差偏离。









Ag 量分析参与实验室有 47 家， $|Z| \leq 2$ 的有 38 家， $2 < |Z| < 3$ 的有 9 家。

40 家采用《GB/T 8152.10-2006 铅精矿化学分析方法 银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法》分析，1 家采用 GB/T 20899.2-2007，1 家采用 YS/T 461.9-2013，1 家采用 GB/T 7739.1-2007，3 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	安阳市岷山有色金属有限责任公司化验室
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	赤峰山金银铅有限公司
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	赣州飞尔测试科技有限公司
11	广西河池市南方有色金属集团有限公司
12	广西冶金研究院有限公司
13	贵研检测科技（云南）有限公司
14	国家金银及制品质量监督检验中心（长春）
15	汉中锌业有限责任公司
16	河北华澳矿业开发有限公司
17	河南金利金铅集团有限公司
18	河南豫光金铅股份有限公司检测中心
19	河南志成金铅股份有限公司
20	湖南金旺铋业股份有限公司产品质量检测中心
21	湖南省桂阳银星有色冶炼有限公司
22	湖南有色金属研究院
23	济源市万洋冶炼（集团）有限公司
24	江铜集团铅锌金属有限公司
25	金贵银业股份有限公司
26	连云港出入境检验检疫局化矿实验室



27	内蒙古乌拉特后旗紫金矿业有限公司
28	山东国大黄金股份有限公司
29	山东恒邦冶炼股份有限公司中心化验室
30	陕西东岭冶炼有限公司
31	上海英斯贝克商品检验有限公司金属矿产实验室
32	韶关冶炼厂质控车间
33	水口山有色金属有限责任公司
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	营口盛海化工有限公司
38	云南驰宏资源综合利用有限公司技术监督部
39	云南锡业集团（控股）有限责任公司检测中心
40	中钢集团天津地质研究院有限公司
41	中国检验认证集团广西有限公司综合实验室
42	中国物流与采购联合会稀贵金属质量监督检验测试中心
43	中国冶金地质总局一局测试中心
44	中矿（天津）岩矿检测有限公司
45	中冶葫芦岛有色金属集团有限公司检测中心
46	株冶集团股份有限公司
47	国家重有色金属质量监督检验中心（北矿测试）



附录 B 铅精矿循环比对样品均匀性检验报告

循环比对铅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。

铅含量数据统计（X 荧光测试）：

水平 j	pb 测定值 x_{ij}		\bar{x}_i	$\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	\bar{x}	$n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$
1	59.22	58.66	59.22	0.1568	59.02	0.0064
2	58.98	59.16	58.98	0.0162		0.0025
3	59.14	58.98	59.14	0.0128		0.0016
4	59.08	59.16	59.08	0.0032		0.01
5	59.05	58.74	59.05	0.0480		0.015625
6	59.16	59.00	59.16	0.0128		0.0036
7	59.34	58.94	59.34	0.0800		0.0144
8	58.75	58.86	58.75	0.0060		0.046225
9	58.97	58.98	58.97	0.0000		0.002025
10	58.92	59.24	58.92	0.0512		0.0036

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.212$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.023$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.387$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.0387$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.61$$



F 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$ 。计算的 F 值为 0.61，该值 $< F$ 临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，样品中的 pb 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	906	896	901.0	50.0000	918.15	588.245
2	931	913	922.0	162.0000		29.645
3	911	935	923.0	288.0000		47.045
4	915	918	916.5	4.5000		5.445
5	921	913	917.0	32.0000		2.645
6	961	890	925.5	2520.5000		108.045
7	913	930	921.5	144.5000		22.445
8	922	934	928.0	72.0000		194.045
9	911	906	908.5	12.5000		186.245
10	910	927	918.5	144.5000		0.245

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 1184$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 131.6$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 3430$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 343$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.38$$

F 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$ 。计算的 F 值为 0.38，该值 $< F$ 临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，样品中的 Ag 是均匀的。



金含量数据统计（试金测试）：

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	4.50	4.10	4.3	0.0800	4.2	0.02
2	4.40	4.10	4.3	0.0450		0.005
3	4.00	3.80	3.9	0.0200		0.18
4	3.80	4.50	4.2	0.2450		0.005
5	4.00	3.90	4.0	0.0050		0.125
6	4.40	4.20	4.3	0.0200		0.02
7	4.00	3.90	4.0	0.0050		0.125
8	4.90	4.10	4.5	0.3200		0.18
9	4.30	4.40	4.4	0.0050		0.045
10	4.20	4.50	4.4	0.0450		0.045

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

自由度 $f_1=m-1=9$, $f_2=N-m=20-10=10$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.75$$

$$\text{均方 } MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.083$$

$$\text{样品内平方和 } SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.79$$

$$\text{均方 } MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.079$$

$$\text{统计量: } F = \frac{MS_1}{MS_2} = 1.06$$

F 临界值 $F_{0.05}(9,10) = 3.02$ 。计算的 F 值为 1.06，该值 < F 临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，样品中的 Au 是均匀的。

株洲冶炼集团股份有限公司

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