

文章编号: 0254-5357(2015)01-0111-07

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.01.015

钨矿石和锡矿石化学成分分析能力验证结果评价和离群值原因

甘露, 罗代洪, 吴淑琪

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 金属矿产的勘查、评价、开发与综合利用要求对不同矿石品位与精矿的完整系列品质进行评价检测和仲裁测试。钨矿石和锡矿石作为金属矿的重要矿种, 在客观上要求相关实验室应具备不同含量品级钨矿石和锡矿石组分的检测能力。本文按照国家认证认可监督管理委员会(CNCA)编号为CNCA-13-A14的钨矿石和锡矿石化学成分分析能力验证计划的要求, 对中国30个省市、自治区的58个实验室提供的8个元素(W、Sn、Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Bi)的测定结果进行能力验证分析, 采用稳健统计法, 根据 Z 比分数判定参加实验室的检测能力。根据 Z 比分数 ≤ 2 为满意结果的判定标准, 51个实验室全部结果的 Z 比分数 ≤ 2 , 总体结果满意率(各元素的 Z 比分数均 ≤ 2 的实验室占总实验室的比例)为88%, 出现可疑和离群结果的实验室占12%。总体上钨矿石和锡矿石中元素Sb、Pb、Zn的满意率较高(其中锡矿石的Zn测定结果全部满意), W、Bi稍差; 钨矿石各元素的检测水平差异小, 整体结果好于锡矿石。钨矿石和锡矿石分析能力验证结果产生离群值的原因, 一方面是实验室的测试水平存在差异; 另一方面是各实验室采用的检测方法分散, 有化学分析方法和仪器分析方法, 化学分析方法检测步骤多, 仪器分析方法方便快捷, 逐渐成为例行检测方法, 两类方法的影响因素都较多。本文提出, 提高实验室的检测水平和检测能力, 需要适当统一检测方法, 提高方法掌握的熟练程度, 避免仪器状态对分析结果的影响, 确保检测结果的一致性和准确性。

关键词: 钨矿石; 锡矿石; 分析实验室; 能力验证; 离群值原因分析

中图分类号: O213.1

文献标识码: B

金属矿产的勘查、评价、开发与综合利用要求对不同矿石品位与精矿的完整系列品质进行评价检测和仲裁测试。钨矿石、锡矿石作为金属矿的重要矿种, 在客观上要求相关实验室应具备不同含量品级钨矿石和锡矿石组分的检测能力。

实施国家认证认可监督管理委员会CNCA-13-A14能力验证计划, 是列入国家认监委2013年的实验室能力验证计划A类项目, 旨在了解我国相关实验室对钨矿石和锡矿石中钨、锡、铜、铅、锌、钼、铋等元素测定的整体水平和技术能力, 提高该领域检测数据的有效性和可比性, 为国家相关部门对该领域的实验室评估、资质认定和认可提供有效信息。同时, 本次能力验证计划也为参加实验室提供了一个评估和证明其分析结果可靠性的机会, 是参加实验室相应技术能力的有效证明。它不仅可以作为实验室认证、认可及管理机构判定实验室参加相

应技术能力比对验证的依据, 而且可以作为实验室通过外部措施对实验室内部质量控制程序的补充^[1]。本文对参加CNCA-13-A14能力验证计划的全国58个实验室的钨、锡矿石各元素的检测结果进行统计分析, 总结该能力验证计划所有检测结果及相关信息, 并简要分析了产生各实验室能力验证差异的主要因素。

1 能力验证计划设计和相关要求

本次能力验证计划由国家认证认可监督管理委员会(CNCA)组织, 国家地质实验测试中心协调并具体实施。

本次能力验证要求的检测项目是钨矿石、锡矿石化学成分中的钨、锡、铜、铅、锌、钼、铋元素, 不限制参加实验室对验证项目检测标准和检测方法的使用, 建议参加实验室选择日常检测方法, 采样的检

收稿日期: 2014-04-04; 修回日期: 2014-06-09; 接受日期: 2014-07-12

基金项目: 国家认证认可监督管理委员会2013年实验室能力验证项目(CNCA-13-A14)

作者简介: 甘露, 研究员, 从事信息技术在分析化学中的应用研究。E-mail: ganlu@cags.ac.cn。

测方法要求在结果报告中注明。如:GB/T 14352—2010《钨矿石、钼矿石化学分析方法》、GB/T 15924—2010《锡矿石化学分析方法》、DZG93-01~DZG93-12《岩石和矿石分析规程》、《岩石矿物分析(第一分册)》和北京矿冶研究总院分析室编著的《矿石及有色金属分析手册》^[2-3]等。实验室可根据检测项目资质情况选择部分项目参加,报出相关项目的检测结果。第一次检测结果离群或可疑的实验室,可以进行一次补测,但需进行原因分析,整改后上报给计划组织方,补测结果根据第一次总体统计参数进行结果评价,并设标记以示区别,但不纳入第一次总体统计参数。

本次能力验证计划,报名参加钨矿石、锡矿石两种矿石化学成分分析能力验证的实验室提供钨矿石、锡矿石样品各1份;参加一种矿石化学成分分析的实验室只发放其中相应的一个样品。样品发送前统一进行均匀性、稳定性检验。采用单因子方差分析法检验样品均匀性^[4],检验结果表明,钨矿石、锡矿石样品各元素的 F 值均小于临界值,能够满足本次能力验证样品均匀性的要求;样品稳定性采用 t 检验法检验^[5],检验结果表明钨、锡矿石样品在整个计划实施过程中无显著性差异,具有足够稳定性。

2 稳健统计评价方法和判定标准

2.1 方法概述

稳健统计技术是使极端结果(extreme results,是指离群值以及与数据中别的量值极不一致的值)对平均值估计值的影响减至最小的技术,该技术给予极端结果较小的权,而不是将其从数据集合中剔除。稳健统计技术与通常使用的经典统计方法相比不易受到极端值的影响,在近年来能力验证统计方法^[6-9]中得到广泛的应用^[10-17]。在稳健统计方法中,使用中位值和标准四分位间距分别代替平均值和标准偏差作为总体特性的估计,即对检测结果总体参数的估计。

本次稳健统计技术的统计参数主要有:结果数量(N),中位值(Median),标准四分位间距(Norm IQR,以下简称标准IQR),稳健变异系数(Robust CV,以下简称稳健CV)^[1],最小值(Minimum),最大值(Maximum)和极差(Range)。其中中位值和Norm IQR是最主要的统计参数,它们表征数据的离散程度。

2.2 稳健 Z 比分数的判定标准

稳健 Z 比分数是评价实验室能力的技术参数,公式如下:

$$Z = \frac{X - \text{中位值}}{\text{标准 IQR}}$$

利用 Z 比分数对参加实验室的能力进行判定,判定的标准分为以下3种情况。

- (1) $|Z| \leq 2$, 满意结果。
- (2) $2 < |Z| < 3$, 有问题的结果(可疑值)。
- (3) $|Z| \geq 3$, 不满意结果(离群值)。

在总结多次组织能力验证工作经验的基础上,基本形成了综合评价的思路,即在采用国际通用的能力验证稳健统计参数 Z 比分数进行判定的同时,也要考虑检测结果是否满足了被测目的物相应的应用技术要求,其合理性在于兼顾了统计因素和技术要求^[17]。

Z 比分数是以参加比对的实验室提交的分析数据为依据得出的统计结果,它所反映的是实验室数据之间的可比性,强调的是实验室间能力的比较,是目前国际上进行实验室能力验证常用的统计方法。但统计方法的结果有时与应用的要求并不完全一致,例如当参加实验室提交的数据离散程度较低时,就有可能出现个别实验室的数据从目的物的应用技术要求角度评判是合格的,而依据 Z 比分数却被判为不满意结果的情况;反之,当数据的离散程度较大时,又可能出现虽然某实验室数据从目的物的应用技术要求角度评判是不合格的,但依据 Z 比分数却被判为满意结果的情况。

当然,上述情形都是特例,一般来说,开展能力验证活动能够在一定程度上反映参加实验室的总体水平,促进实验室提高技术能力和管理水平。

3 钨矿石和锡矿石能力验证结果分析

报名参加本次能力验证计划共有58个实验室。其中,国土资源部要求必须参加的部矿产资源监督检测中心39个,自愿参加的实验室19个。计划实施参照CNAS的相关规定^[18],按照CNCA的具体要求和程序进行。

3.1 初测参数分析

本次能力验证第一次测试向报名参加的58个实验室发放样品(钨矿石样品57个,锡矿石样品56个),58个实验室均在规定日期报送了检测结果,根据实验室的报名情况,对检测结果进行单项元素结果评价。统计参数详见表1和表2。

表 4 锡矿石各项目初测的评价结果汇总

Table 4 Statistics of proficiency testing results in preliminary survey for individual element of tine ores

检测项目	上报结果 实验室数量	单项结果 评价	实验室数量	占全部实验室 的比例(%)
W	35	$ Z \leq 2$	32	91.4
		$2 < Z < 3$	3	8.6
		$ Z \geq 3$	0	0
Sn	55	$ Z \leq 2$	52	94.5
		$2 < Z < 3$	3	5.5
		$ Z \geq 3$	0	0
Cu	40	$ Z \leq 2$	38	95.0
		$2 < Z < 3$	1	2.5
		$ Z \geq 3$	1	2.5
Pb	40	$ Z \leq 2$	39	97.5
		$2 < Z < 3$	0	0
		$ Z \geq 3$	1	2.5
Zn	40	$ Z \leq 2$	40	100
		$2 < Z < 3$	0	0
		$ Z \geq 3$	0	0
Mo	36	$ Z \leq 2$	27	75.0
		$2 < Z < 3$	0	0
		$ Z \geq 3$	9	25.0
Sb	37	$ Z \leq 2$	35	94.6
		$2 < Z < 3$	0	0
		$ Z \geq 3$	2	5.4
Bi	36	$ Z \leq 2$	30	83.3
		$2 < Z < 3$	1	2.8
		$ Z \geq 3$	5	13.9

由表 4 可见:锡矿石 8 个检测项目的满意率平均值尽管为 91.41%,但满意率在 75.0% ~ 100%,满意率范围较大,表明参加实验室对锡矿石 8 个常规项目的测试水平差距较大,特别是元素 Mo, $|Z| \geq 3$ 为 25.0%。锡矿石 8 个检测项目的 Z 比分数满意率顺序为:Zn > Pb > Cu > Sb > Sn > W > Bi > Mo。

综合分析表明,钨矿石、锡矿石中元素 Sb、Pb、Zn 的满意率较高(其中锡矿石的 Zn 测定结果全部满意),W、Bi 稍差;钨矿石的整体结果好于锡矿石。

3.4 补测结果统计分析

本次能力验证在第一次结果统计后,21 个实验室参加补测。补测之后,全部结果满意的实验室占 88%,出现可疑和离群结果的实验室下降到 7 个,占 12%,详见表 5。

4 钨矿石和锡矿石离群值原因分析

本次能力验证计划,为了能准确评价参加实验室日常工作的实际能力,不限制参加实验室对分析方法的使用,建议采用例行检测方法。参加实验室采用的样品前处理方法及检测方法代码见表 6。样

表 5 补测后全部实验室结果统计(N = 58)

Table 5 Statistics of proficiency testing results in patch test for individual laboratory (N = 58)

结果综合评价	实验室代码	实验室数量	比例(%)
全部结果 $ Z \leq 2$ (满意)	01,02,03,04,05,06, 07,08,09,10,11,12, 13,14,15,16,17,18, 19,20,21,22,23,24, 25,28,29,31,33,34, 35,36,37,38,40,42, 43,44,45,46,47,48, 49,50,51,52,54,55, 56,57,58	51	88
	无离群结果 但含有 $2 < Z < 3$ (可疑)	30,53	2 3.4
	结果含有 $ Z \geq 3$ (离群)	26,27,32,39,41	5 8.6

表 6 样品前处理和检测方法代码

Table 6 Code table of sample preparation and analysis method

样品前处理代码	代码说明	分析方法代码	代码说明
PP	粉末压片	EDXRF	能量色散 X 射线荧光光谱
FD	熔融制片	WDXRF	波长色散 X 射线荧光光谱
AD	酸溶	ICP - MS	电感耦合等离子体质谱
FM	碱熔	ICP - AES	电感耦合等离子体发射光谱
FM + AD	碱熔 + 酸溶	FLAAS	火焰原子吸收光谱
AD + FM	酸溶 + 碱熔	ETAAS	电热原子吸收光谱
		AFS	原子荧光光谱
		GFAAS	石墨炉原子吸收光谱
		COL	分光光度法
		IRS	红外分光光度法
		UVS	紫外分光光度法
		INAA	中子活化分析
		GRAV	重量法
		VOL	容量法
		GRAV + VOL	重量法 + 容量法
		EA	元素分析仪
		ISE	离子选择电极
		POL	极谱法

品处理包括:粉末压片、熔融制片、酸溶、碱熔等。主要的检测方法有:X 射线荧光光谱、电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体发射光谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱、分光光度法、重量法、容量法、离子选择电极、极谱法等。

各实验室各项目采用检测方法和评判结果汇总见表 7,检测方法的特点和有问题及不满意结果汇总见表 8。由表 7 和表 8 分析可见,钨矿石、锡矿石分析能力验证结果产生离群值的原因,一方面是实验室测试水平存在差异,另一方面是各实验室采用

表 7 参加实验室采用检测方法和评判结果汇总

Table 7 Analytical methods and evaluated results in tungsten and tinc ore determined by all laboratories

样品类型	项目	主要分析方法	主要方法中结果			有问题和不满意数占该法总数的比例
			$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$	
钨矿石	W	FM-COL	32	5	1	15.8%
		AD-AFS	2			
	Sn	AD-ICP-MS	1			
		AD-ICP-AES	1			
		FM-AFS	5		1	
		FM-COL	4			方法较分散, 总体上占 16.2%
		FM-ICP-AES	6			
		FM-ICP-MS	3	1		
		FM-POL	8	2	2	
		FM-UVS	1			
FM + AD-POL		1				
Cu	AD-FLAAS	18	1	1	10%	
	AD-ICP-AES	15	3		16.7%	
Pb	AD-FLAAS	20		1	4.8%	
	AD-ICP-AES	16	1	1	11.1%	
Zn	AD-FLAAS	18	2	1	14.3%	
	AD-ICP-AES	17	1		5.6%	
Mo	AD-ICP-AES	12			0	
	AD-ICP-MS	11			0	
Sb	AD-AFS	31	1	1	6.1%	
Bi	AD-AFS	23	1	1	8%	
锡矿石	W	FM-COL	12			0
		FM-VOL	21			0
	Cu	AD-FLAAS	12			0
		AD-ICP-AES	14		1	6.7%
	Pb	AD-FLAAS	13			0
		AD-ICP-AES	15			0
	Zn	AD-FLAAS	11			0
		AD-ICP-AES	15			0
	Mo	AD-ICP-MS	13		2	13.3%
	Sb	AD-AFS	28		1	3.4%
Bi	AD-AFS	18	1	2	14.3%	

的检测方法较为分散,有仪器分析方法和化学分析方法,化学分析方法检测步骤较多,仪器分析方法方便快速,逐渐成为实验室的例行检测方法,两类方法的影响因素都较多。尤其是钨矿石的元素 Sn,由于含量低,准确检测其含量有一定难度,采用的检测方法有碱熔极谱法(FM - POL)、碱熔电感耦合等离子体发射光谱法(FM - ICP - AES)、碱熔原子荧光光谱法(FM - AFS)、碱熔分光光度法(FM - COL)、碱熔电感耦合等离子体质谱法(FM - ICP - MS)等,报出有问题和不满意结果占方法总数的 16.2%。其 Z 比分数满意率排最后,一方面实验室测试水平存在一定差异,另一方面是各实验室采用的检测方法较分散因此,保证检测结果的一致性和准确性,需要提

表 8 参加实验室采用的检测方法特点和有问题和不满意结果汇总

Table 8 Analytical method review and suspect-outlier results in tungsten and tinc ores determined by all laboratories

样品类型	分析项目	方法特点、有问题和不满意结果
W	W	多数实验室采用 FM - COL 法,次多采用 FM - UVS 法。FM - COL 法报出有问题和不满意结果分别占该法报出结果总数的 13.2%、2.6%
		检测方法较分散,主要有 FM - POL、FM - ICP - AES、FM - AFS、FM - COL、FM - ICP - MS 等。这些方法总体上报出有问题和不满意结果占该法报出结果总数的 16.2%
Sn	Sn	多数实验室采用 AD - FLAAS 和 AD - ICP - AES 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 和 AD - ETAAS 法。AD - FLAAS 和 AD - ICP - AES 两种方法报出有问题和不满意结果分别占该法报出结果总数的 10%、16.7%
		多数实验室采用 AD - FLAAS 和 AD - ICP - AES 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 和 AD - ETAAS 法。AD - FLAAS 和 AD - ICP - AES 两种方法报出有问题和不满意结果分别占该法报出结果总数的 4.8%、11.1%
Cu	Cu	多数实验室采用 AD - FLAAS 和 AD - ICP - AES 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 和 AD - ETAAS 法。AD - FLAAS 法和 AD - ICP - AES 法两种方法报出有问题和不满意结果分别占该法报出结果总数的 14.3%、5.6%
		多数实验室采用 AD - ICP - AES 和 AD - ICP - MS 法,少数实验室采用 FM - UVS 和 FM - POL 法。AD - ICP - AES 和 AD - ICP - MS 两种方法报出有问题和不满意结果数均是 0
Pb	Pb	多数实验室采用 AD - AFS 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 法。AD - AFS 法报出有问题和不满意结果占该法报出结果总数的 6.1%
		多数实验室采用 AD - AFS 法,少数实验室采用 AD - FLAAS 和 AD - ICP - MS 法。AD - AFS 法报出有问题和不满意结果占该法报出结果总数的 8%
Zn	Zn	多数实验室采用 FM - COL 法,次多采用 FM - ICP - MS、FM - POL、AD - ICP - AES、FM - ICP - AES、FM - UVS 法。FM - COL 法报出有问题和不满意结果数是 0
		多数实验室采用 FM - VOL 法,次多采用 FM - POL、FM - ICP - AES 法。FM - VOL 法报出有问题和不满意结果数是 0
Mo	Mo	多数实验室采用 AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 法。AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 两种方法报出有问题和不满意结果分别占该法报出结果总数的 6.7%、0
		多数实验室采用 AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 法。AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 两种方法报出有问题和不满意结果数均是 0
Sb	Sb	多数实验室采用 AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 法。AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 两种方法报出有问题和不满意结果数均是 0
		多数实验室采用 AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 法。AD - ICP - AES 和 AD - FLAAS 两种方法报出有问题和不满意结果数均是 0
Bi	Bi	多数实验室采用 AD - ICP - MS 法,少数实验室采用 FM - ICP - MS、FM - POL、AD - ICP - AES、FM - UVS 法。AD - ICP - MS 法报出有问题和不满意结果占该法报出结果总数的 13.3%
		多数实验室采用 AD - AFS 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS、AD - ICP - AES 法。AD - AFS 法报出有问题和不满意结果占该法报出结果总数的 3.4%
Zn	Zn	多数实验室采用 AD - AFS 法,少数实验室采用 AD - ICP - MS 和 AD - FLAAS 法。AD - AFS 法报出有问题和不满意结果占该法报出结果总数的 14.3%

高实验室自身的检测水平和检测能力,还要适当统一检测方法,有利于更为准确、有效地评价实验室的能力验证结果。

5 结语

CNCA-13-A14 能力验证选题满足国家对能源、资源需求急剧增加的需要、方案设计合理,参加实验室范围广,检测项目多,且严格按照能力验证计划^[19]的要求运作,有效地评价了参加实验室钨矿石和锡矿石中钨、锡、铜、铅、锌、钼、铋等元素的技术水平和能力。通过开展钨矿石和锡矿石能力验证计划,可以确定参加实验室采用的绝大部分检测方法是成熟可靠的,出现有问题和不满意结果主要是由于方法选择和方法掌握的熟练程度、仪器状态及相关因素所致。因此,定期组织能力验证,有利于提高检测水平和检测能力,保证检测结果的一致性和准确性。

6 参考文献

[1] 甘露,王苏明,吴晓军.砂质土壤组分检测能力验证结果分析[J].岩矿测试,2007,26(5):65-68.
Gan L, Wang S M, Wu X J. Evaluation on the Analytical Results of Sandy Soils in the Proficiency Testing Program[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(5):65-68.

[2] 岩石矿物分析编委会编著.岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M].北京:地质出版社,2011.
The Editorial Commission of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition: Volume I) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.

[3] 北京矿冶研究总院分析室编著.矿石及有色金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社,1990.
The Analysis Center, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy. Manual of Iron Ore and Non-ferrous Metals Analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.

[4] CNAS GL 03: 2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].
CNAS GL 03: 2006, Guidance on Evaluating the Homogeneity and Stability of Samples Used for Proficiency Testing[S].

[5] 王承忠.实验室间比对的能力验证及稳健统计技术(第五讲)稳健统计技术(一)[J].理化检验(物理分册),2004,40(11):589-593.
Wang C Z. The Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons and Robust Statistical Techniques-Lecture

No. 5: The Robust Statistical Techniques (1) [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2004, 40(11):589-593.

[6] 王承忠.实验室间比对的能力验证及稳健统计技术(第四讲)能力验证试样的均匀性和稳定性检验[J].理化检验(物理分册),2004,40(10):533-538.
Wang C Z. The Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons and Robust Statistical Techniques—Lecture No. 4: The Homogeneity Testing and Stability Testing of Specimens for Proficiency Testing [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2004, 40(10):533-538.

[7] CNAS-GL 02:2006 能力验证结果的统计处理和评价指南[S].
CNAS-GL 02: 2006, Guidance on Evaluating the Homogeneity and Stability of Samples Used for Proficiency Testing[S].

[8] 王承忠.实验室间比对的能力验证及稳健统计技术(第六讲)稳健统计技术(二)[J].理化检验(物理分册),2004,40(12):641-644.
Wang C Z. The Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons and Robust Statistical Techniques—Lecture No. 6: The Robust Statistical Techniques (2) [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2004, 40(12):641-644.

[9] 王承忠.实验室间比对的能力验证及稳健统计技术(第七讲)稳健统计技术(三)[J].理化检验(物理分册),2005,41(1):48-51.
Wang C Z. The Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons and Robust Statistical Techniques-Lecture No. 7: The Robust Statistical Techniques (3) [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2005, 41(1):48-51.

[10] 刘俊保,汤妍雯,李淑萍,等.丁基橡胶门尼粘度实验室间比对结果分析[J].当代化工,2013,42(6):720-724.
Liu J B, Tang Y W, Li S P, et al. Interlaboratory Comparison of Analysis Data of Butyl Rubber Mooney Viscosity and Result Analysis [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(6):720-724.

[11] 李淑萍,张元寿,豆怀鹏,等.乙丙橡胶门尼粘度实验室间比对结果分析[J].化学工程师,2013(4):22-25.
Li S P, Zhang Y S, Dou H P, et al. Results Analysis of Ethylene Propylene Rubber Mooney Viscosity between Laboratories[J]. Chemical Engineer, 2013 (4):22-25.

[12] 曹帅英,魏玉丽,汤妍雯,等.苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)1502 实验室间数据比对结果分析[J].当代化工,2013,42(3):268-271.

- Cao S Y, Wei Y L, Tang Y W, et al. Interlaboratories Comparison of Analysis Data of Styrene Butadiene Rubber (SBR) 1502 and Result Analysis [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(3): 268–271.
- [13] 刘俊保, 笄敏峰, 吴毅, 等. 合成橡胶生胶门尼粘度比对结果对比分析[J]. 当代化工, 2012, 41(6): 562–565.
- Liu J B, Da M F, Wu Y, et al. Comparative Analysis of Contractive Results of the Mooney Viscosity of Raw Synthetic Rubber [J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 41(6): 562–565.
- [14] 王静, 赵珊红, 王强, 等. 纺织品中4-氨基偶氮苯的测定能力验证分析[J]. 化学分析计量, 2012, 21(5): 82–84.
- Wang J, Zhao S H, Wang Q, et al. Analysis of Proficiency Testing for Determination of 4-Aminoazobenzene in Textile [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2012, 21(5): 82–84.
- [15] 曹帅英, 笄敏峰, 李淑萍, 等. 聚乙烯树脂熔体质量流动速率测试比对结果分析[J]. 化学工程师, 2012, 197(2): 74–76.
- Cao S Y, Da M F, Li S P, et al. Analysis the Result of Test Contrastive on the Melt Mass-flow Rate of Polyethylene Resin [J]. Chemical Engineer, 2012, 197(2): 74–76.
- [16] 陶健, 蒋炜丽, 冯波, 等. 饮料中铜含量检测能力验证计划结果的稳健统计分析[J]. 食品科技, 2011, 36(5): 301–304.
- Tao J, Jiang Y L, Feng B, et al. Testing Results of the Determination of Copper in Drinks Analyzed by the Robust Statistical Techniques [J]. Food Science and Technology, 2011, 36(5): 301–304.
- [17] 甘露, 王苏明. 生态地球化学调查评价形态分析实验室间比对试验结果分[J]. 中国环境监测, 2011, 27(4): 12–18.
- Gan L, Wang S M. Evaluation on the Analytical Results of Speciation Analysis in Interlaboratory Comparisons for Ecosystem Geochemistry Study [J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(4): 12–18.
- [18] CNAS RL 02: 2010, 能力验证规则[S].
- CNAS RL 02: 2010, Rules for Proficiency Testing[S].
- [19] GB/T 15483. 1—1999, 利用实验室间比对的能力验证 第1部分: 能力验证计划的建立和运作[S].
- GB/T 15483. 1—1999, Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons—Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes[S].

Evaluation of the Analytical Results of Tungsten and Tine Ores in the Proficiency Testing Program

GAN Lu, LUO Dai-hong, WU Shu-qi

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: According to the proficiency testing program (CNCA-13-A14) held by the National Certification and Accreditation Committee of China (CNCA), analytical data for W, Sn, Cu, Pb, Zn, Mo, Sb and Bi in tungsten and tin ores provided by 58 analytical laboratories in 30 provinces and autonomous regions were evaluated. Robust statistics, an international general statistical method, and Z-scores were used for evaluating the testing ability of the laboratories. According to the criteria for satisfactory results (Z -scores ≤ 2), the overall satisfaction rate for 58 laboratories was 88% (51 laboratories) and 12% of laboratories had suspect and outlier results. As a whole, the satisfaction rate for Sb, Pb and Zn in tungsten and tin ores was high, among which all of the analytical results of Zn in Tin Ores were satisfactory; results of W, Bi were slightly worse. Results of tungsten were better than those for tin ores. Moreover, the determination methods in all laboratories and the reasons for the outlier results were analyzed. The results of proficiency testing were objectively reflected for the testing ability and technical levels of the geoanalytical laboratory. Due to the determined gap among different laboratories, it was suggested that proficiency testing should be held periodically to improve the analytical ability and ensure the reliability of analytical data.

Key words: tungsten ore; tine ore; analysis laboratory; proficiency testing; the reasons for the outlier analysis