

2020 年土壤中铜、锌的测定 能力验证技术分析报告

新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院

二〇二〇年十月

组织单位：新疆维吾尔自治区市场监督管理局

实施单位：新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院

项目计划实施负责人：阳 胜

技术专家： 李茂华、姚海军

计划联络人：田雪

目 录

一、前言.....	2
二、能力验证的概况.....	2
(一) 目的及意义.....	2
(二) 参加能力验证实验室概况.....	3
(三) 方案设计.....	4
1.样品设计.....	4
2.样品包装、标识和发放.....	4
3.样品均匀性和稳定性.....	5
4.检测方法.....	5
5.统计设计与评价方法.....	5
6.补测工作.....	6
7.保密性要求.....	6
8.时间进度.....	7
三、检测结果统计和能力评定.....	7
(一) 初测结果评价.....	7
(二) 统计图表.....	9
(三) 复测结果统计.....	10
(四) 结果评价.....	10
四、技术分析和建议.....	11
五、附录.....	14
附录 A: 实验室的检测结果和统计处理.....	14
附录 B: 实验室 Z 值柱状图.....	17
六、附件.....	20
附件 1: 土壤中铜、锌的测定能力验证技术方案.....	20
附件 2: 土壤中铜、锌的测定能力验证测试作业指导书.....	26
附件 3: 被测样品接收状态确认表.....	30
附件 4: 土壤中铜、锌的测定能力验证测试结果报告单.....	31

一、前言

土壤中铜、锌的测定能力验证是由新疆维吾尔自治区市场监督管理局（以下简称自治区局）组织，新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院（以下简称自治区质检院）负责协调并具体实施。本次能力验证，旨在了解自治区境内环境检验检测实验室土壤中铜、锌检测能力的整体水平，通过识别检验检测实验室间存在的差异采取相应纠正措施，不断提升全区检验检测实验室能力和水平，保证获证检验检测实验室检测数据的准确、可靠，督促其持续保持该项目的检测能力。

本次能力验证是我区环境检验检测实验室土壤中铜、锌检测能力的客观反映。在“自治区市场监督管理局关于组织开展2020年检验检测实验室能力验证工作的通知”中指出：已获得本《通知》所列能力验证项目资质的自治区境内环境检验检测实验室必须参加本次能力验证。对于第一次测试结果为可疑或不满意结果的实验室，可以自愿申请补测一次，补测结果仍为可疑或不满意的，实验室应认真查找原因。

二、能力验证的概况

（一）目的及意义

铜、锌是土壤中自然存在的金属元素，主要来源于大气沉降、工业污染、施肥带入等。一般情况下，因人为活动进入土壤中的铜和锌有一个缓慢积累的过程，达到一定含量后，可对作物生长、土壤微生物等产生负面影响，铜、锌含

量过高后，也可能造成部分农产品中铜、锌含量异常，导致作物生长障碍、减产或绝收。因此，土壤中铜、锌等微量元素的测定具与研究具有重要意义。

目前测定土壤中铜、锌常用的方法有：火焰原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法等。土壤中的铜、锌是环境类检验检测实验室技术能力中基本参数，其结果的准确与否可以反映检验检测实验室金属元素含量的基本能力，因此，开展此次能力验证计划十分必要。

（二）参加能力验证实验室概况

本次能力验证向自治区范围内的 83 家实验室发放了能力验证样品，83 家实验室均按期提交了结果。参加实验室按所属辖区分布情况见表 1。

表 1 参加能力验证检验实验室的所属辖区分布情况

所属辖区	参加实验室数量	所占比例%	所属辖区	参加实验室数量	所占比例
乌鲁木齐市	47	56.63	巴州	7	8.43
克拉玛依市	4	4.82	伊犁州	6	7.23
昌吉州	2	2.41	喀什地区	2	2.41
吐鲁番地区	2	2.41	克州	1	1.20
阿克苏地区	5	6.02	和田地区	1	1.20
塔城地区	2	2.41	哈密地区	3	3.61
阿勒泰地区	1	1.20	/	/	/

由表 1 可见，参加本次能力验证的实验室主要分布在乌鲁木齐市，其次，巴州、伊犁州实验室数量相对占比较大。

上报结果的 83 家实验室中，行业检测实验室 11 家、检

测院、所（中心）10家、社会实验室62家，具体情况见表2。

表2 参加实验室的行业分布

系统	参加实验室数量	所占比例%
行业检测实验室	11	13.25
检测院、所（中心）	10	12.05
社会检验实验室	62	74.70

（三）方案设计

按照《自治区市场监督管理局关于组织开展2020年检验检测实验室能力验证工作的通知》要求，本次能力验证计划重点考查检验检测实验室对于土壤中铜、锌的测定能力。方案设计遵循GB/T 27043-2012《合格评定 能力验证的通用要求》、GB/T28043-2011《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》、CNAS-GL002:2018《能力验证结果的统计处理和评价指南》、CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》。

1.样品设计

本次能力验证采用的样品为购买的有证标准物质，选取了3个不同浓度水平土壤铜、锌测试样品，不同浓度水平的土壤样品编号分别设置为A组、B组、C组。对这些样品加贴标签，注明样品随机编号，样品编号不直接体现A、B、C组别，每个实验室无法从样品编号辨别样品组别。给28家实验室分发了A组样品，28家实验室分发了B组样品，27家实验室分发了C组样品。

2.样品包装、标识和发放

本次能力验证样品为购买的有证标准物质，样品密封于洁净、干燥的聚乙烯塑料瓶，于干燥器中室温、阴凉处避光保存。样品的均匀性、稳定性均已经过验证，样品均匀性、稳定性良好。实施机构将 A、B、C 三组样品随机编码，将样品随机派发，以快递邮寄至各实验室作为初测试样，样品编号为实验室代码。实验室在收到样品后，填写“能力验证样品接受状态确认表”，并将此表反馈给实施机构。实验室在规定时间内将“土壤中铜、锌检测能力验证结果报告单”提交至实施机构。

3.样品均匀性和稳定性

本次能力验证样品为购买的有证标准物质，标准物质证书显示，该能力验证样品的均匀性已采用电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等方法对所测元素进行测试，测试分析数据表明，该样品均匀性良好；在 21 个月内对该能力验证样品的稳定性在不同时间段进行测试分析，分析结果显示，未发现统计学意义上差异，表明该能力验证样品稳定性良好。

4.检测方法

推荐使用：HJ491-2019《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》、GB/T17138-1997《土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》。

实验室可选用其他适用的标准方法测试，并按作业指导书要求提交检测结果。

5.统计设计与评价方法

本次能力验证计划依据 CNAS-GL002:2018《能力验证结果的统计处理和评价指南》，采用稳健（Robust）统计技术处理检测结果。用中位值（Med）估计样本的均值，用标准化四分位距（NIQR）度量样本数据的分散程度，因而减少了极端结果对平均值和标准偏差的影响。

本次能力验证设计为使用单一样品，对每个检验项目计算样本统计量：结果总数（N）、中位值（Median）、标准化四分位距（NIQR）、最小值（Min）、最大值（Max）、实验室的稳健 Z 比分数（Z），以 Z 比分数评价每个参加实验室的检测结果，该 Z 值为实验室间 Z 比分数，反映实验室间变异（主要为系统误差）。

各统计量的意义及相关计算方法参见 CNAS-GL002:2018《能力验证结果的统计处理和评价指南》。

结果评价方法如下：

- $|Z| \leq 2$ 为满意结果；
- $2 < |Z| < 3$ 为可疑结果（或称有问题结果）；
- $|Z| \geq 3$ 为离群结果（或称不满意结果）。

6.补测工作

按照《自治区市场监督管理局关于组织开展 2020 年检验检测实验室能力验证工作的通知》要求，对第一次测试结果可疑或不满意的实验室，可允许其在提交整改报告后，自愿参加一次补测，以补测结果为最终结果，补测结果用第一次结果统计量来统计处理，按照结果评价方法判定补测结果。

7.保密性要求

为了保护参加实验室的权益，对参加本次能力验证的每个实验室均赋予了一个代码，发放的样品编号均以实验室代码形式标明。本报告在说明实验室有关检测结果和能力评价时均以实验室代码表示，补测实验室代码与初测给定的实验室代码一致。

8.时间进度

本次能力验证从2020年5月开始设计方案，6月初开始向参加实验室分发样品，10月31日前收回所有实验室初测和补测结果，并对结果进行汇总、分析和编制本报告。

三、检测结果统计和能力评定

共83家实验室提交了检测结果，按照3.5规定的方式计算实验室间Z比分数，并判断出满意、可疑和离群结果。本次能力验证结果统计和评定中，铜、锌中任何一个结果出现离群，则判断该实验室结果离群；任何一个结果出现可疑，但无离群结果，则判断该实验室结果为可疑。

（一）初测结果评价

表3 第一次测试结果总体分布表

结果满意的实验室		结果可疑的实验室		结果不满意的实验室	
个数	占全部实验室比例	个数	占全部实验室比例	个数	占全部实验室比例
57	68.67%	8	9.64%	18	21.69%
注：铜、锌中任何一个结果出现离群，则判断该实验室结果离群；任何一个结果出现可疑，但无离群结果，则判断该实验室结果为可疑。					

表4 第一次测试结果评价表

结果评价	样品组分类	实验室编号
可疑 (8 个)	A 组	43、21
	B 组	6、30
	C 组	80、25、75、12
不满意 (18 个)	A 组	86、54、46、65、62、9
	B 组	26、28、36、2、44、39
	C 组	7、49、22、58、68、64

注：铜、锌中任何一个结果出现离群，则判断该实验室结果离群；任何一个结果出现可疑，但无离群结果，则判断该实验室结果为可疑。

本次能力验证第一次测试结果显示，83 家实验室反馈测试结果，其中 57 家结果为满意，占参加实验室总数的 68.67%，8 家结果为可疑，占参加实验室总数的 9.64%；18 家结果为不满意，占参加实验室总数的 21.69%。

1、A 组测试样品：

参加测试的 28 家实验室，满意结果 20 家，占参加实验室的 71.43%；可疑结果 2 家，占参加实验室的 7.14%；不满意结果 6 家，占参加实验室的 21.43%。A 组测试样品结果统计量见表 5。

表 5 A 组样品统计量汇总表

检测项目	结果数目	中位数	标准 IQR	稳健 CV%	最大值	最小值	极差
铜/mg/kg	28	20.10	1.15	5.72	29.0	14.6	14.4
锌/mg/kg	28	60.10	1.48	2.47	67.8	57.3	10.5

2、B 组测试样品：

参加测试的 28 家实验室，满意结果 20 家，占参加实验室的 71.43%；可疑结果 2 家，占参加实验室的 7.14%；不满意结果 6 家，占参加实验室的 21.43%。B 组测试样品结果统计量见表 6。

表 6 B 组样品统计量汇总表

检测项目	结果数目	中位数	标准 IQR	稳健 CV%	最大值	最小值	极差
铜/mg/kg	28	12.65	0.89	7.03	13.7	10.8	2.9
锌/mg/kg	28	39.45	1.65	4.18	53.6	31.0	22.6

3、C 组测试样品：

参加测试的 27 家实验室，满意结果 17 家，占参加实验室的 62.96%；可疑结果 4 家，占参加实验室的 14.81%；不满意结果 6 家，占参加实验室的 22.22%。C 组测试样品结果统计量见表 7。

表 7 C 组样品统计量汇总表

检测项目	结果数目	中位数	标准 IQR	稳健 CV%	最大值	最小值	极差
铜/mg/kg	27	43.0	0.93	2.15	49.0	38.3	10.7
锌/mg/kg	27	91.6	4.11	4.49	103.0	51.2	51.8

第一次测试结果可疑和不满意数据实验室情况见表 8。

表 8 第一次结果可疑和离群实验室情况一览表

测试项目	不满意	可疑
	实验室编号	
铜	46、86、26、 <u>28</u> 、 <u>36</u> 、49、 <u>7</u> 、58、68、64	<u>43</u> 、 <u>28</u> 、6、25、75、
锌	54、65、9、62、 <u>36</u> 、2、44、39、22、	<u>43</u> 、21、30、80、 <u>7</u> 、12、

注：1) 铜、锌中任何一个结果出现离群，则判断该实验室结果离群；任何一个结果出现可疑，但无离群结果，则判断该实验室结果为可疑。
 2) 实验室编号下有“_”表示该实验室结果存在 1 个项目可疑值和 1 个项目不满意值。
 3) 实验室编号下有“__”表示该实验室结果存在 2 个项目不满意值。
 4) 实验室编号下有“...”表示该实验室结果存在 2 个项目可疑值。

(二) 统计图表

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（见附录 B），每一个柱条标有该实验室的代码，参加复测实验室仍使用初次测定实验室编码

表示。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。

（三）复测结果统计

本次能力验证在第一次结果统计后，对存在可疑或离群结果的实验室寄发补测样品。

本次能力验证中，初测结果中，共有 26 个实验室的结果为可疑或不满意，其中，18 家实验室初测结果为不满意，8 家测试结果为可疑。2 家实验室放弃补测，有 24 家实验室参加了补测，并提交了结果。统计方法及评价见 3.6。补测结果统计情况见表 9、表 10、表 11。

表 9 补测结果总体分布情况

结果满意的实验室		结果可疑的实验室		结果离群的实验室	
个数	占补测实验室总数比例	个数	占补测实验室总数比例	个数	占补测实验室总数比例
18	75.00%	1	4.17%	5	20.83%

表 10 补测结果评价

结果评价	实验室编号
可疑（1）	7
离群（5 个）	25、28、30、65、44

表 11 补测样品结果可疑和离群实验室一览表

测试项目	离群	可疑
	实验室编号	
铜	25、28	/
锌	30、65、44	7

（四）结果评价

结合初测结果、复测结果后，本次能力验证共有 83 家实验室反馈了数据，其中：有 57 家实验室的初测结果为满意，8 家实验室的结果为可疑，18 家实验室的结果为不满意。24 家测试结果不满意或可疑的实验室均自愿参加了补测，2 家实验室放弃补测。补测后有 18 家实验室的结果为满意，1 家结果为可疑，5 家结果不满意。

四、技术分析和建议

本次能力验证有效评价了参加实验室的土壤中铜、锌元素检测技术水平。针对本次能力验证中可疑及不满意结果，结合参加的检验检测实验室提供的相关记录信息，对检测结果进行分析总结，归纳出以下建议，由于土壤中元素测定程序较复杂，因此，导致结果不满意或可疑的原因可能未在本报告中全部列出，以下几个方面因素供实验室参考：

1、检测方法的选择

本次计划未限定检测方法，但建议选用实验室常用的检测方法，其目的主要是希望能力验证计划的结果能客观反映参加实验室的实际检测能力。选用不同方法标准的主要差异在于检测设备或消解方法的差异。本次能力验证中，使用较为普遍的方法是火焰原子吸收分光光度法，该设备在各实验室应用较为普遍，易于操作和维护。本次能力验证中，仅有 3 家实验室选用了电感耦合等离子体质谱法，1 家实验室选用了电感耦合等离子体发射光谱法，这两种方法检出限相对较低，可同时测多种元素，稳定性好，受基底影响较小，但设备昂贵，使用和维护要求较高。

在选择检测方法时，需要根据样品实际含量选择具有与

之相匹配的仪器和方法检出范围。在实验过程中，应根据试样的基体，同时结合所采用标准方法的要求，对仪器的参数进行优化，也要考虑本底干扰的影响。

2、实验室用水、分析用试剂及标准物质

实验过程中，样品空白值与检测用水、分析用试剂的纯度以及容器的洁净度有关。

在进行实验前，应对实验用水、试剂、标准物质进行验收，确认符合要求后，才可使用。如：光谱用水通常应至少能够满足 GB/T 6682 标准二级水的要求。ICP-MS 对试剂、实验室用水要求更高。实验所用试剂纯度应能达到方法标准要求，并通过空白试验，对所用试剂进行验收，确保对待测元素无干扰，试剂、水的空白试验结果均应小于方法检出限或测定下限（针对不同元素（如锌）不同方法标准，要求略有差异）。此外，对实验所用的标准溶液及质控标准样品的有效期等相关信息进行确认，避免因使用过期的标准溶液或质控样品而导致检测结果偏离。

实验所用玻璃器皿应使用硝酸溶液浸泡，依次用自来水、实验室用水洗净后才可使用。光谱用玻璃器皿应与其他分析用器皿分区存放，避免混用造成污染。

3、检测过程中质量控制和质量保证措施

实验过程中采取有效的质控措施是保证检测结果准确性、可靠性的必要手段。参加本次能力验证的绝大多数实验室在检测过程中都采用了相关的质量控制措施，如：使用有证标准物质、做加标回收、空白试验等。当质控结果出现不符合时，应查找原因，重新进行实验。

4、实验操作过程中其他注意事项

样品消解时，严格按照标准要求的加酸顺序操作；空白试样制备时的加酸量要与试样制备时的加酸量保持一致，避免试剂中带入待测元素未被合理扣除，造成结果偏离；对于基体复杂的样品，测定时需要采用仪器背景校正功能；样品消解过程中，应注意加热时间、温度及升温速率的控制，避免消解不完全，或出现挥发损失的情况；当使用微波消解时，应注意消解罐的使用温度和压力限制，消解前后检查消解罐的密封性；此外，还应定期对仪器做好维护。

5、检测人员及其他因素

检测人员对所用标准方法不熟悉、理解不透彻；操作不规范；计算错误、抄写错误等也是导致检测结果偏离的可能原因。

由于影响检测结果的因素很多，要取得满意的检测结果，实验室需要对检测的人、机、料、法、环、测等全过程进行控制和管理，才能确保检测结果的准确可靠，因此，建议各检验检测实验室加强质量管理，不断提升自身能力和水平，增强持续提供准确可靠的检测结果的技术能力。

五、附录

附录 A：实验室的检测结果和统计处理

表 A.1 铜、锌含量检测结果和评价 (A 组)

A 组测试样品				
实验室代码	铜 (mg/kg)	Z 值	锌 (mg/kg)	Z 值
71	19.8	-0.26	61.6	1.01
15	19.5	-0.52	59.1	-0.67
3	19.6	-0.44	58.6	-1.01
54	22.3	1.91	66.1	4.05 §
51	19.0	-0.96	60.0	-0.07
59	20.0	-0.09	58.5	-1.08
46	14.6	-4.79 §	59.6	-0.34
16	20.2	0.09	60.2	0.07
76	21.2	0.96	57.8	-1.55
82	20.0	-0.09	59.6	-0.34
29	19.4	-0.61	59.0	-0.74
56	20.9	0.70	59.0	-0.74
43	22.6	2.18*	63.2	2.09*
86	29.0	7.75 §	59.8	-0.20
1	20.7	0.52	60.6	0.34
65	21.1	0.87	67.8	5.19 §
63	20.5	0.35	60.2	0.07
31	20.4	0.26	59.0	-0.74
70	19.4	-0.61	58.8	-0.88
34	20.0	-0.09	59.1	-0.67
9	21.8	1.48	67.3	4.86 §
21	19.9	-0.17	63.1	2.02*
72	19.2	-0.78	60.2	0.07
83	19.5	-0.52	60.5	0.27
62	22.2	1.83	66.3	4.18 §
50	19.8	-0.26	60.8	0.47
88	21.8	1.48	57.3	-1.89
90	20.5	0.35	60.8	0.47
结果数目 (家)	28		结果数目 (家)	28
中位数 (mg/kg)	20.10		中位数 (mg/kg)	60.10
标准化 IQR	1.15		标准化 IQR	1.48
稳健 CV (%)	5.72		稳健 CV (%)	2.47
最大值 (mg/kg)	29.0		最大值 (mg/kg)	67.8
最小值 (mg/kg)	14.6		最小值 (mg/kg)	57.3
极差 (mg/kg)	14.4		极差 (mg/kg)	10.5

注：*表示 $2 < |Z| < 3$ ，为有问题结果；§表示 $|Z| \geq 3$ 为不满意结果。

表 A.2 铜、锌含量检测结果和评价 (B 组)

B 组测试样品				
实验室代码	铜 (mg/kg)	Z 值	锌 (mg/kg)	Z 值
26	16.1	3.88 §	40.0	0.33
61	12.4	-0.28	41.3	1.12
8	14.0	1.52	40.1	0.39
23	12.6	-0.06	40.1	0.39
28	15.9	3.65 §	53.6	8.58 §
6	10.8	-2.08*	40.8	0.82
53	12.2	-0.51	39.5	0.03
73	12.9	0.28	39.4	-0.03
30	12.6	-0.06	36.0	-2.09*
27	11.3	-1.52	40.6	0.70
36	16.5	4.33 §	52.0	7.61 §
47	12.7	0.06	40.8	0.82
10	12.4	-0.28	37.3	-1.30
87	12.9	0.28	39.8	0.21
2	11.8	-0.96	34.0	-3.30 §
81	13.6	1.07	38.0	-0.88
52	12.8	0.17	39.5	0.03
20	11.5	-1.29	37.9	-0.94
18	11.9	-0.84	39.4	-0.03
74	11.5	-1.29	38.0	-0.88
85	12.2	-0.51	38.0	-0.88
11	13.4	0.84	38.7	-0.45
4	13.7	1.18	39.8	0.21
55	12.8	0.17	41.1	1.00
44	12.8	0.17	33.7	-3.49 §
45	13.7	1.18	38.7	-0.45
41	12.2	-0.51	39.1	-0.21
39	12.0	-0.73	31.0	-5.12 §
结果数目 (家)	28		结果数目 (家)	28
中位数 (mg/kg)	12.65		中位数 (mg/kg)	39.45
标准化 IQR	0.89		标准化 IQR	1.65
稳健 CV (%)	7.03		稳健 CV (%)	4.18
最大值 (mg/kg)	13.7		最大值 (mg/kg)	53.6
最小值 (mg/kg)	10.8		最小值 (mg/kg)	31.0
极差 (mg/kg)	2.9		极差 (mg/kg)	22.6

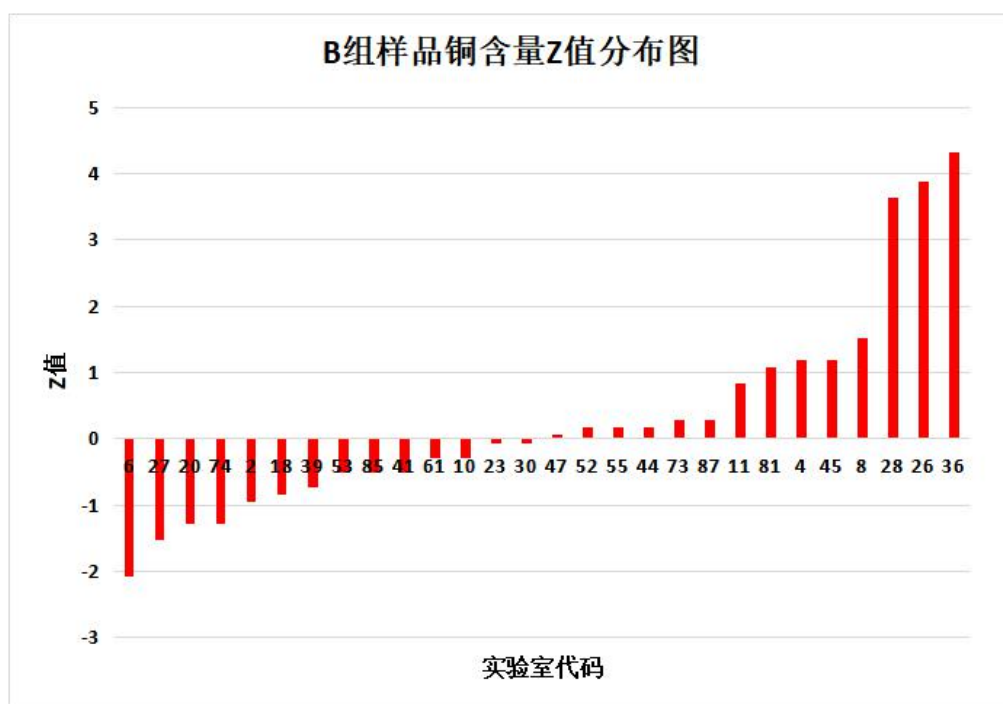
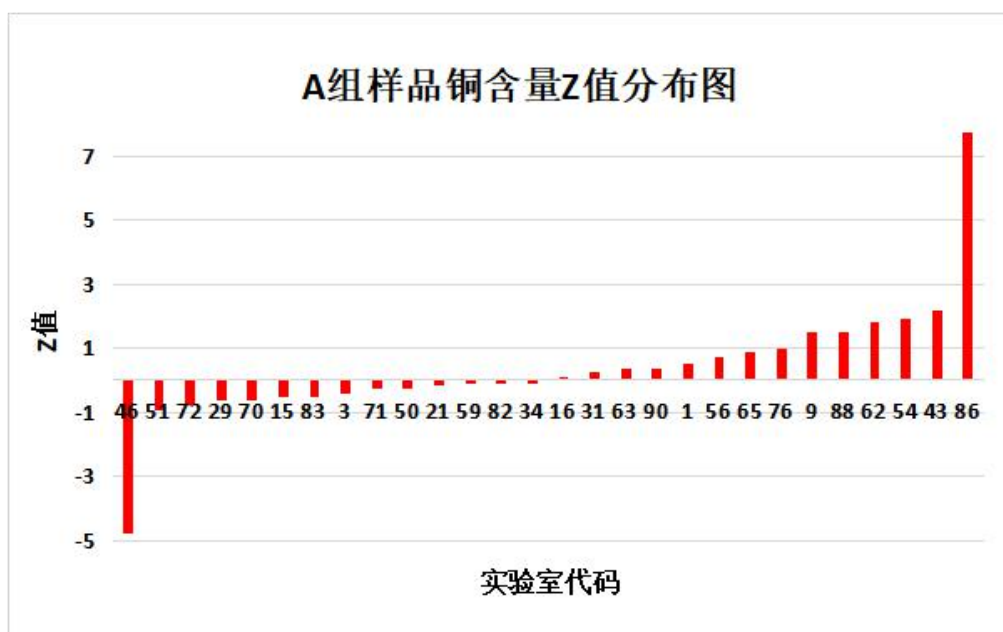
注：*表示 $2 < |Z| < 3$ ，为有问题结果；§表示 $|Z| \geq 3$ 为不满意结果。

表 A.3 铜、锌含量检测结果和评价 (C 组)

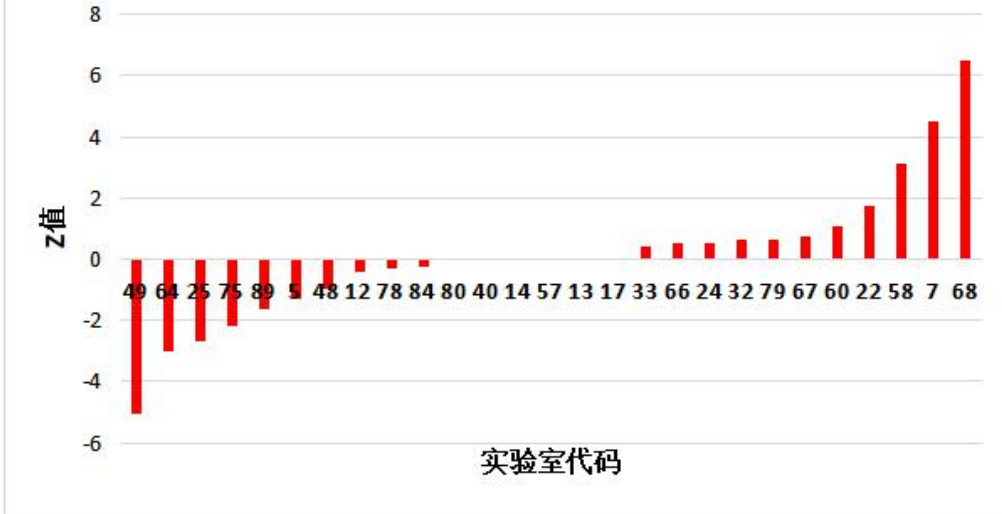
C 组测试样品				
实验室代码	铜 (mg/kg)	Z 值	锌 (mg/kg)	Z 值
49	38.3	-5.07 §	92.9	0.32
60	44.0	1.08	96.4	1.17
80	43.0	0.00	81.6	-2.43*
7	47.2	4.53 §	103	2.77*
25	40.5	-2.70*	90.2	-0.34
75	41.0	-2.16*	90.2	-0.34
5	41.8	-1.30	89.5	-0.51
78	42.7	-0.32	88.4	-0.78
22	44.6	1.73	51.2	-9.82 §
40	43.0	0.00	94.8	0.78
32	43.6	0.65	89	-0.63
58	45.9	3.13 §	94.8	0.78
12	42.6	-0.43	99.9	2.02*
68	49.0	6.48 §	99.6	1.94
89	41.5	-1.62	86.1	-1.34
66	43.5	0.54	91.3	-0.07
84	42.8	-0.22	95.2	0.88
14	43.0	0.00	89.6	-0.49
57	43.0	0.00	93	0.34
13	43.0	0.00	93	0.34
67	43.7	0.76	90.1	-0.36
24	43.5	0.54	92.6	0.24
17	43.0	0.00	91.6	0.00
33	43.4	0.43	95	0.83
64	40.2	-3.02 §	87.6	-0.97
79	43.6	0.65	92.8	0.29
48	42.1	-0.97	86.6	-1.22
结果数目 (家)	27		结果数目 (家)	27
中位数 (mg/kg)	43.0		中位数 (mg/kg)	91.6
标准化 IQR	0.93		标准化 IQR	4.11
稳健 CV (%)	2.15		稳健 CV (%)	4.49
最大值 (mg/kg)	49.0		最大值 (mg/kg)	103.0
最小值 (mg/kg)	38.3		最小值 (mg/kg)	51.2
极差 (mg/kg)	10.7		极差 (mg/kg)	51.8

注：*表示 $2 < |Z| < 3$ ，为有问题结果；§表示 $|Z| \geq 3$ 为不满意结果。

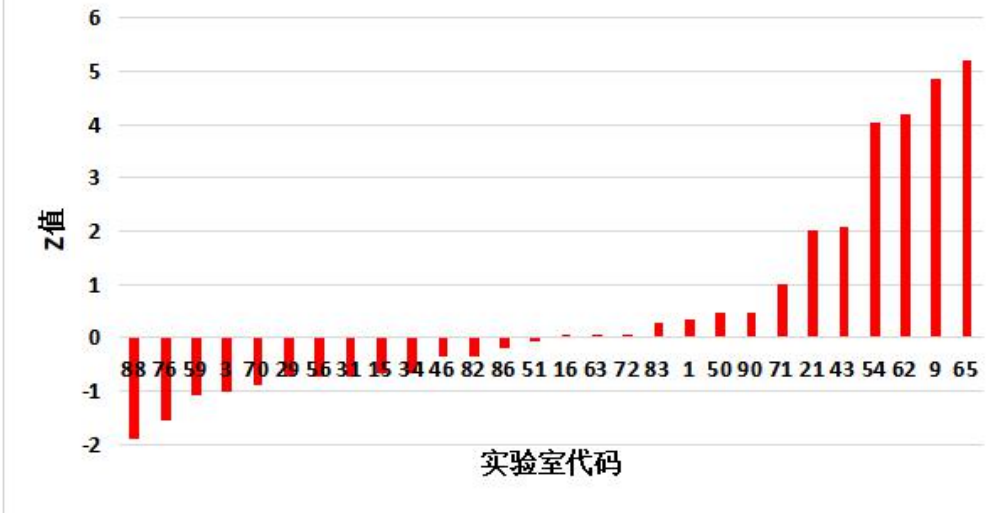
附录 B: 实验室 Z 值柱状图



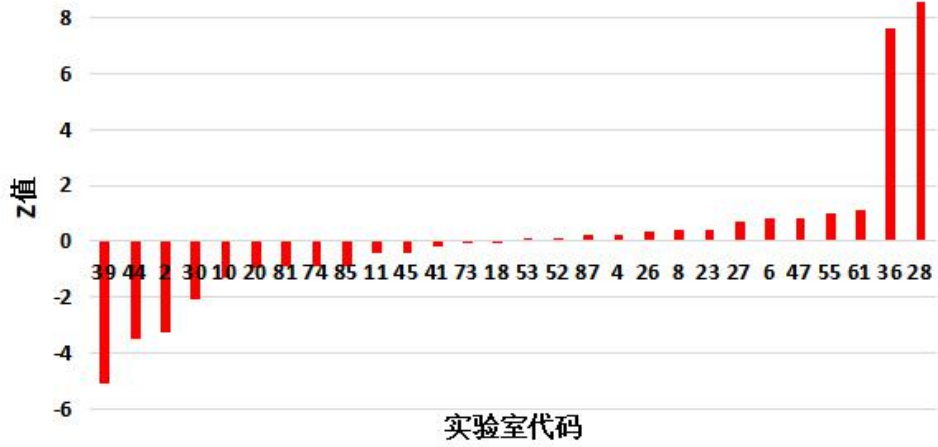
C组样品铜含量Z值分布图



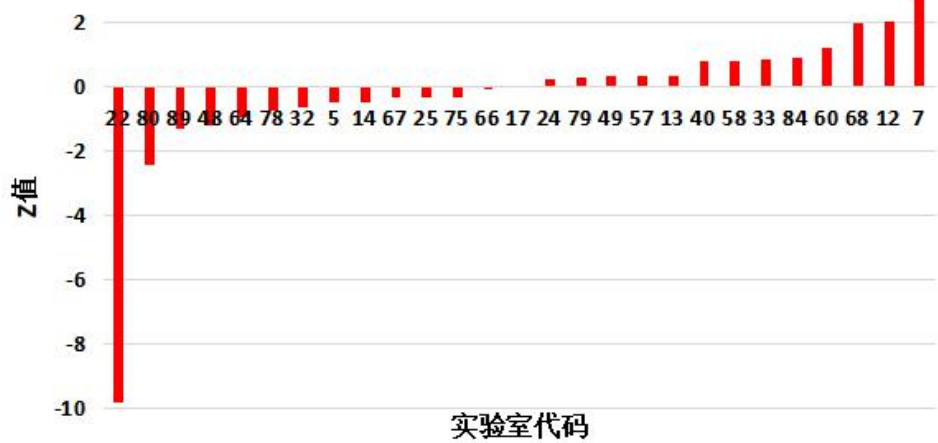
A组样品锌含量Z值分布图



B组样品锌含量Z值分布图



C组样品锌含量Z值分布图



六、附件

附件 1：土壤中铜、锌的测定能力验证技术方案

土壤中铜、锌的测定能力验证技术方案

项目名称：土壤中铜、锌的测定

组织单位：新疆维吾尔自治区市场监督管理局

承担单位：新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院

实施日期：2020 年 4~7 月

土壤中铜、锌的测定能力验证技术方案

一、目的

1. 加强对检验检测机构资质认定周期内的监督管理，督促检验检测机构持续保持和提升检验检测技术能力。

2. 确保已获资质检验检测机构出具的数据准确、可靠。

二、依据

1. 工作依据

GB/T 27043-2012 《合格评定 能力验证的通用要求》

GB/T28043-2011 《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》

CNAS-GL002：2018 《能力验证结果的统计处理和评价指南》

CNAS-GL003：2018 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》

2. 检验依据

GB/T17138-1997 《土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》或其他适用的方法标准进行检测。

HJ491-2019 《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》

三、程序

1. 参加单位的确定

具备本次能力验证项目检测能力并通过自治区级资质认定的检验检测机构必须参加。

未取得上述项目资质认定的检验检测机构，可自愿报名参加本次能力验证。

2. 样品的选择、均一性及稳定性

能力验证样品由新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院提供，本次能力验证提供3种不同浓度的土壤样品，编号分别为试样A1、试样A2、试样A3。随机派发试样A1或试样A2作为初测试样；对于初测结果为不满意的检测机构，自愿申请复测的单位将派发试样A3进行复测。通过快递向每个参加单位分发样品。

3. 样品的均一性及稳定性

本次能力验证选用的样品为有证标准物质，样品的均一性及稳定性已通过验证。

4. 试样的发放

本次能力验证所发放的样品为聚乙烯塑料瓶装的土壤样品，样品净重约15g，其中含有铜、锌被测组分。本次计划向每个参加实验室提供检测样品1瓶，外包装贴有样品的唯一性编号，样品编号即为实验室代码。参加实验室在收到样品后，可将样品在室温保存，并于收到样品之日起3个工作日完成测试。

5. 检验项目和参考检验方法

检测项目为土壤中铜、锌含量，检测方法可采GB/T 17138-1997《土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》、HJ491-2019《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》、

或其他已通过资质认定的适用的方法标准。同时严格执行附件 1《土壤中铜、锌的检测能力验证测试作业指导书》和附件 2《土壤中铜、锌的检测能力验证测试结果报告单》。

6. 统计方法及评价原则

6.1 统计方法

本次能力验证统计分析采用稳健 (Robust) 技术处理, 即采用稳健统计的中位值作为指定值, 标准化 IQR 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)。

本次能力验证中, 对实验室的检测结果按下式计算 Z 值:

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

式中: x-实验室检测结果;

X-指定值;

σ -变动性度量值 (目标标准偏差)。

本次能力验证涉及的统计量有结果数、中位值、标准化 IQR 等。

6.2 评价原则

1) 以 Z 比分数评价每个参加单位的检验结果, 即:

$|Z| \leq 2$ 为满意结果

$2 < |Z| < 3$ 为有疑问结果 (可疑值)

$|Z| \geq 3$ 为不满意结果 (离群值)

2) 对本次能力验证初测结果为可疑、不满意的检验检测机构, 由检测机构自行分析原因, 采取预防措施并形成整改报告报自治区市场监督管理局备案, 可允许在其完成整改的基础上自愿参加一次补

测。最终结果以补测结果为准。未参加补测的，最终结果以初测结果为准。

参加能力验证项目的检验检测机构的初测费用由自治区市场监管局承担，初测不满意，自愿申请复测的需向项目承担单位交纳复测成本费用。

7. 结果处理

承担单位负责结果的统计汇总，编制能力验证评价报告，报自治区市场监督管理局审批后发布。

四、费用

本次能力验证初测费用由自治区市场监督管理局承担，各参加机构无需缴费。初测结果为可疑、不满意，自愿申请补测的机构需要缴纳费用 300 元，请各参加单位在领取补测样品时缴纳。

收款人全称：新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院

开户行：招行乌鲁木齐西虹东路支行

行号：308881029083

账号：991903366510903

汇入地点：新疆乌鲁木齐市

附加信息用途：环境技术服务费

五、工作进度安排

工作阶段	工作内容	时间
一、准备阶段	1、确定能力验证项目技术方案；完成作业指导书编写。 承担单位：自治区产品质量监督检验研究院。	4月10日前
	2、准备能力验证样品 承担单位：自治区产品质量监督检验研究院	4月25日前
	3、发文通知 自治区市场监督管理局向参加单位发文，通知能力验证实验有关工作，要求其做好能力验证实验准备。	4月30日前
二、初测阶段	1、自治区产品质量监督检验研究院按区局文件要求分发检验样品或检测机构来承担机构领取试样。 承担单位：自治区产品质量监督检验研究院	5月10日前完成样品发放和寄送

工作阶段	工作内容	时间
	2、参加单位检测，上报检测结果及记录。	5月15日前
	3、初次检测结果收集、统计及评价。 承担单位：自治区产品质量监督检验研究院	5月30日前
三、补测阶段	1、补测样品的发放和寄送。	6月15日前
	2、参加补测单位进行检测，上报检验结果。	6月20日前
	3、补测结果的收集、统计及评价。	6月30日前
四、总结反馈阶段	1 分析误差原因，提出解决措施，编制能力验证结果分析评价报告。	7月31日前
	2、自治区市场监督管理局通报本次能力验证实验工作情况，提出后处理措施。	
自治区局对技术方案的审批意见	年 月 日	

附件 2： 土壤中铜、锌的测定能力验证测试作业指导书

本此能力验证工作由新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院承担，检测样品为土壤样品，需提供土壤中铜、锌检测项目的能力验证结果。现就有关问题说明如下：

一、参试实验室编号

按照保护参加实验室机密的规则，每个参加实验室均有一个唯一的代码，贵实验室的代码为_____，在以后的结果报告等文件中均使用该代码代表贵参试实验室。

二、样品描述、分发与接收要求

1. 本次能力验证实验样品均为聚乙烯塑料瓶装的土壤样品，样品净重约 15g，其中含铜和锌被测组分。本次计划向每个参加实验室提供检测样品 1 瓶，样品瓶外包装贴有样品唯一性编号，样品编号即为实验室代码。

2. 样品到达参加实验室后，请首先对样品状态进行确认，及时填写《样品接收状态确认函》，并于当日发 E-mail 到指定邮箱（XJZJY2020PT@163.com）。如发现包装破损或者泄露等状况，请尽快与承担单位联系。

3. 依据 CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》，能力验证样品已通过均匀性、稳定性检验。

4. 本次能力验证样品可在室温保存，并于收到样品之日起 3 个工作日完成测试，样品打开测定过程中应严格防止玷污。

5. 要求参加实验室对土壤中铜、锌分别进行总量检测，测定结果应注意扣除水分影响。

三、检测方法

1. 本计划不限定检测方法，各检测实验室按照日常程序处理和检测样品，在重复性条件下测试两次。

本计划推荐的检测方法：

GB/T17138-1997《土壤质量铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》或其他适用的方法标准进行检测。

HJ491-2019《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》

2. 参加单位请在结果报告单中注明所采用的标准方法的标准号及所使用的主要仪器，并提供必要的前处理信息。

四、检测结果报告

1. 请各实验室在收到样品后3个工作日内提交检测结果。检测结果要求附原始记录。

2. 本次能力验证铜、锌的测定结果按照测定结果的平均值计，单位为mg/kg，保留3位有效数字。如果参试实验室所报的检测结果的位数不符合本参试指导书的要求，本计划组织方有权作以下处理：对检测结果位数少于本参试指导书要求位数的，按照“添零”方法处理；对检测结果位数多于本参试指导书要求位数的，按照“四舍六入”方法处理。因增加或减少结果位数对统计所带来的风险，参试实验室自己承担。

3. 检测结束后，请按照给出的格式填写《检测结果报告单》，并经实验室负责人签字、加盖公章。

4、在检测结果报告中，采用的检测方法为现行有效标准的，直接填写标准号，如果所用标准中涉及多种检测方法时应注明是第几法。采用非标方法时，需提供详细的方法文本。报送本结果报告单需同时报送原始数据及计算过程，仪器自动计算的也需提供自动计算结果报告。

5. 实验完毕后请于将《样品接收状态确认函》、《检测结果报告单》、《原始记录》以传真或扫描件、照片的形式 E-mail 至承担单位。并将纸质版原件及测试原始记录邮寄至承担单位，以确认其可追溯性。对上报结果不符合要求及过期不报的单位，其能力验证的结果将视为不满意。

五、保密

1、严禁实验室相互串通检验结果，或上报其他实验室的检验结果。对弄虚作假的实验室，经查证属实的，其提交的检验结果按不满意结果处理。

2、承担单位对参加实验室的上报结果严格保密，所有结果信息由自治区市场监督管理局批准发布。

六、费用

能力验证实验初测费用由自治区市场监督管理局承担，各参加单位无需缴费。初测可疑或不满意，申请复测的单位需要缴纳费用 300 元，请各参加单位在领取复测样品时缴纳。

收款人全称：新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院

开 户 行：招行乌鲁木齐西虹东路支行

行 号：308881029083

账 号：991903366510903

汇入地点：新疆乌鲁木齐市

附加信息用途：环境技术服务费

七、联系方式

承担单位：新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院

地 址：乌鲁木齐市河北东路 188 号

邮 编：830011

联 系 人：李茂华 姚海军

电 话：0991-3191241

邮箱：XJZJY2020PT@163.com

领样联系人：田雪 申磊

电 话：0991-3191200、0991-3191299

注意：收到样品后，请仔细填写样品检查确认记录，如有疑问请与样品发放人联系，电话 0991-3191200。

附件 3：被测样品接收状态确认表

被测样品接收状态确认表

实验室名称：	
实验室代码：	接收样品日期：
样品个数：	样品编号：
样品状态（是否有破损）： <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 无	
如有破损或其他情况，请描述：	
收到相关说明（请逐一核对后划√）	
1. 样品接收状态确认函 <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 无	
2. 测试作业指导书 <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 无	
3. 测试结果报告单 <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 无	
样品接收人：（签字）	
联系人：	联系电话：
日期： 年 月 日	
注：请于接到样品后 2 个工作日内将该表反馈回承担单位邮箱：XJZJY2020PT@163.com，逾期回传或不回传，默认样品无问题。	

附件 4：土壤中铜、锌的测定能力验证测试结果报告单

土壤中铜、锌的测定能力验证测试结果报告单 (实验室代码：)

实验室名称： _____ (实验室盖章处)

资质认定证书批准号： _____ 有效期： _____

样品收到日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日

样品检测日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日 - _____ 年 _____ 月 _____ 日

项目名称	土壤中铜、锌的测定		
测试结果(单位: mg/kg)			
检测项目及结果	平行试验 1#	平行试验 2#	平均值
铜 (mg/kg)			
锌 (mg/kg)			
注：平均值结果保留三位有效数字。		样品编号： _____	
检测方法名称及所依据的标准	检测参数：铜 方法名称及标准编号： _____ 样品预处理方式：处理用试剂： _____ 处理方式： _____；处理用仪器： _____ 检测参数：锌 方法名称及标准编号： _____ 样品预处理方式： _____ 处理方式： _____；处理用仪器： _____		
主要分析仪器设备名称与型号及标准物质的使用情况	检测参数：铜 仪器名称： _____ 型号： _____；制造机构： _____；检定日期： _____ 使用标准物质编号： _____；使用标准物质标准值： _____ 检测参数：锌 仪器名称： _____ 型号： _____；制造机构： _____；检定日期： _____ 使用标准物质编号： _____；使用标准物质标准值： _____		
备注：1、务必将电子版结果报告单发送至 XJZJY2020PT@163.com，并将纸质版结果报告单及测试原始记录用快件寄至承办单位 2、发送的电子版结果报告单文件名：实验室代码-样品编号-结果报告单。			

实验室声明：上述测试结果是由本实验室独立试验取得的，检测结果真实有效，本实验室没有进行任何串通和作假行为。

检测人员（签字）： _____

日期： _____

检验检测机构负责人（签字）： _____

日期： _____