

2017 年茶叶中镉、铁含量的测定 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

2017 年 12 月

组织单位：新疆维吾尔自治区质量技术监督局

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：薛海燕

统计专家：王磊

计划联络人：王磊、刘凤霞

目 录

一、前言	2
二、能力验证的概况	2
(一) 目的及意义	2
(二) 参加检验检测实验室概述	3
(三) 方案设计	4
(四) 测试项目和要求	5
(五) 样品均匀性和稳定性	5
(六) 补测工作	5
(七) 保密性要求	6
(八) 时间进度	6
三、统计分析及能力评价原则	6
(一) 初测结果评价	6
(二) 补测、迟交结果评价	7
四、检测结果统计和能力评价	7
(一) 初测结果统计	7
(二) 统计图表	9
(三) 补测结果统计	9
(四) 结果评价	10
五、技术分析和建议	10
六、附录	14
附录 A: 实验室的检测结果和结果评价	14
附录 B: 实验室 Z 值柱状图	16
附录 C 样品均匀性和稳定性检验	20
附录 D 相关文件	26

一、前言

茶叶中镉、铁含量的测定能力验证是由新疆维吾尔自治区质量技术监督局（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）承担并实施。本计划旨在了解自治区疆内检验检测实验室在该领域的整体水平，特别是对涉及食品安全的重金属含量的检测能力，识别检验检测实验室间存在的差异，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，督促其保持和提高该项目的检测能力。

自治区局在“自治区质量技术监督局关于组织开展 2017 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检验检测实验室必须参加本次能力验证。取得满意结果的检验检测实验室可在 2017 年至 2018 年检验检测实验室资质认定评审中免除对相应项目的现场实验，对于首次申请检验检测机构资质认定的，计入检验检测机构参加能力验证记录。对报送的能力验证结果不符合要求、过期不报或应当参加而未参加能力验证的检验检测机构，其结果均视为不满意。

本次能力验证的结果较客观地反映了我区食品安全检测中重金属含量测定能力的状况。

本报告由自治区质检院编制，报告的“技术分析和建议”向检验检测实验室提供有益的信息，希望对提高技术水平有所帮助。

二、能力验证的概况

（一）能力验证目的及意义

大气和土壤污染加重，影响食品中重金属铅、镉含量超标，直接危及人们的身体健康。目前，全疆各检测技术实验室原子吸收分光光度计等设备已装配到县级，茶叶中的镉、铁是食品检验检测实验室技术能力中最基本的参数，其结果的准确与否可以反映检验检测实验室重金属含量的基本能力，因此，开展这一较高风险的能力验证计划十分必要。

(二)、参加检验检测实验室概述

本次向 54 个具备资质的检验检测实验室发放了样品，有 33 家实验室按期报告了结果，5 家实验室推迟报告了结果，有 16 家未反馈结果。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	9	23.68	伊犁	4	10.53
阿克苏	2	5.26	和田	1	2.63
阿拉尔	1	2.63	喀什	3	7.89
巴州	2	5.26	克拉玛依	2	5.26
博州	3	7.89	石河子	3	7.89
昌吉州	3	7.89	塔城	3	7.89
哈密	1	2.63	吐鲁番	1	2.63

上报结果的 38 家实验室中，质量监督系统 9 家、食品药品系统 5 家、疾病预防控制中心 17 家、其它行业检测实验室 5 家、社会检验实验室 2 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%
质量监督系统	9	23.68
食品药品系统	5	13.16
疾病预防控制中心	17	44.74
其它行业检测实验室	5	13.16
社会检验实验室	2	5.26

(三)、能力验证方案的设计

按照自治区局《关于组织开展 2017 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机构对于食品中金属元素的测定能力；我们在设计方案时综合考虑了拟用样品的均匀性、稳定性特性、待测元素本底含量的要求，以及目前自治区域内已获检测资质范围等多方因素，最终选用茶叶（茯砖茶）作为能力验证样品，镉、铁作为测定项目。

方案设计遵循 GB/T28043-2011《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》、CNAS-GL02《能力验证结果的统计处理和评价指南》、CNAS-GL03《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》、

采用市售 3 种不同产地的茯砖茶，每种分别经粉碎，过 100 目筛后烘干混匀，分装于样品瓶中，每份样品重约 12g。制得的 3 组试样分别为试样 A、试样 B、试样 C，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。

选取 3 组样品中的 A 样、B 样作为初测试样，每个实验室随机分发一个样品；对于初测结果为不满意的检测实验

室，派发 C 样进行复测。

样品均匀性、稳定性验证后，于 2017 年 10 月 14 日以 EMS 快递的方式邮寄至各检测实验室，并同时附上作业指导书、样品接受状态确认表、结果报告单等文件。

（四）、测试项目和要求

本次能力验证实验室参照 GB5009.15-2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》、GB5009.90-2016《食品安全国家标准 食品中铁的测定》测试，并按作业指导书要求提交检测结果。

（五）、样品均匀性和稳定性

样品的均匀性、稳定性按照 CNAS-GL03《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》的要求进行。

样品的均匀性检验：从分装完成的样品中按间隔取样的方式分别从 A 样、B 样、C 样抽取 20 份样品用于均匀性检验，对于抽取的每份样品按照标准 GB5009.15-2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》、GB5009.90-2016《食品安全国家标准 食品中铁的测定》。为了减小测量中的定向变化的影响，样品所有测试按照随机次序进行，采用单因子方差分析检验样品的均匀性，经检验，其结果显示该样品是均匀的，均匀性检验详见附录 C。

样品的稳定性检验：本次能力验证采用采用 t 检验法评定样品的稳定性，以均匀性检验结果为参比数据，考察样品的稳定性，分别随机抽取 A 样、B 样、C 样中的 6 份样品，按照与均匀性相同的测试条件进行测试，经检验，其结果显示该样品是稳定的，稳定性检验详见附录 C。

（六）、不满意机构的补测工作

按照《自治区质量技术监督局关于组织开展 2017 年检验检测实验室能力验证工作的通知》要求，对初测结果不满意的实验室，可允许其自愿参加一次补测。5 家迟报实验室随补测实验室进行了统计评价，补测、迟报结果不影响第一次总体统计参数。

本次能力验证活动中，我们向第一次测试结果不满意的 2 家实验室发出了补测通知，1 家自愿参加了补测，另 1 家未过资质，未进行补测。由于补测实验室较少，为便于仍然采用四分位数稳健统计方法处理补测结果，随机抽取了 B 样派发至补测实验室。

（七）、保密性要求

出于保密需要，本次能力验证中对每个参加实验室赋予了一个代码。在本报告中，凡说明实验室的检测结果和能力评价时均以代码表示。

（八）、工作进度

本次能力验证从 2017 年 9 月开始设计方案，10 月 14 日开始向参加实验室分发样品，由于客观原因，11 月 27 日前回收实验室检测结果，随后对结果进行汇总、分析和编制本报告。

三、统计分析能力评价原则

（一）、初测结果评价

本次能力验证对检验结果采用四分位数稳健统计方法（Robust）统计技术处理。对每个检验项目将计算样本统计量：结果总数（N）、中位值（Median）、标准化四分位距（Norm IQR）、极小值（minimum）、极大值（maximum）、实验室的稳

健 Z 比分数 (Z)。

本次能力验证涉及的统计量有结果数、中位值、N IQR、最小值、最大值。各统计量的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》。

本次能力验证以 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;

$|Z| \geq 3$ 为不满意结果。

(二)、补测、迟交结果评价

按照自治区局要求, 对初测样品检验结果为不满意的实验室可进行补测。本次能力验证的补测样品与初测样品取自同一样本, 补测结果、迟交结果的评价利用初测样品检测结果的中位数及 NIQR 进行, 当该样品 Z 比分数有问题或不满意时, 则本次样品结果为有问题或不满意。

四、检测结果统计和能力评价

(一) 初测结果统计

1、A 样品, 参加的全部 17 家实验室中:

提交了 16 家符合要求的镉测试结果(1 家不具备资质), 以 Z 比分数评价, 全部满意, 占参加实验室总数的 100%;

提交了 15 家符合要求的铁测试结果(2 家不具备资质), 以 Z 比分数评价, 有 1 个不满意结果, 占参加实验室的 6.7%, 有 2 个有问题结果, 占参加实验室总数的 13.3%。涉及的 A 样统计量见表 3。满意结果 12 家, 占参加实验室总数的 80%;

表 3 A 样统计量汇总表

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
镉(mg/kg)	16	0.154	0.0143	9.29	0.182	0.131	0.051
铁(mg/kg)	15	604.0	21.8684	3.62	674	562	112

A 样初测不满意或有问题实验室结果统计表见表 4

表 4 A 样初测有问题和不满意结果结果统计

结果判别	实验室代码	实验室代码
	镉	铁
$2 < Z < 3$ (有问题结果)	无	L06、L17
$ Z \geq 3$ (不满意结果)	无	L08
有问题实验室总计	2	
不满意实验室总计	1	

2、B 样品，参加的全部 16 家实验室中（实验室代码为 L44 为现场检测，仅参加能力评价，不列入本次统计）：

提交了 15 家符合要求的镉测试结果（1 家不具备资质），以 Z 比分数评价，有 4 个有问题结果，占参加实验室总数的 27%；满意结果 11 家，占参加实验室总数的 73%；

提交了 13 家符合要求的铁测试结果，以 Z 比分数评价，有 1 个不满意结果，占参加实验室的 7.7%。满意结果 12 家，占参加实验室总数的 92%；

涉及的 B 样统计量见表 5，

表 5 B 样统计量汇总表

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
镉	15	0.154	0.0183	11.88	0.208	0.082	0.126

mg/kg							
铁	13	635	79.3191	12.49	782	198	584
mg/kg							

B 样初测不满意或有问题实验室结果统计表见表 6。

表 6 B 样初测有问题和不满意结果结果统计

结果判别	镉	铁
	实验室代码	实验室代码
$2 < Z < 3$ (有问题结果)	L31、L32、L34、L41	无
$ Z \geq 3$ (不满意结果)	无	L40 (该实验室无资质)
有问题实验室总计	4 家	
不满意实验室总计	1 家	
注：代码为 40 实验室无铁资质，不参加补测		

(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。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) 补测结果统计

本次能力验证共有 1 家参加补测并提交了结果，5 家迟交了结果。结果统计见表 7：

表 7 补测结果统计

结果判别	镉	铁
	实验室代码	实验室代码
$ Z \leq 2$ (满意结果)	L18、L19、L20、L47、 L49	L18、L20、L47、L08-b
$2 < Z < 3$ (有问题结果)	无	L19
$ Z \geq 3$ (不满意结果)	无	无

有问题实验室总计	1家
不满意实验室总计	无
备注：L08-b 为 08 号机构的补测结果	

(四) 结果评价

结合初测结果、迟交结果、补测结果后，本次能力验证共有 38 家实验室反馈了数据，其中：镉项目满意实验室 32 家，占反馈实验室总数的 89%；有问题实验室 4 家，占反馈实验室总数的 11%，无不满意实验室，2 家无镉项目资质。铁项目满意实验室 29 家，占反馈实验室 88%、有问题实验室 3 家，占反馈实验室 9%；不满意实验室 1 家（该实验室无铁资质，初测不满意，未参加复测），占反馈实验室 3%、无铁项目资质实验室 5 家。统计结果见表 8。

表 8 最终结果有问题和不满意实验室统计

结果判别	镉	铁
	实验室代码	实验室代码
$2 < Z < 3$ （有问题结果）	L31、L32、L34、L41	L06、L17、L19
$ Z \geq 3$ （不满意结果）	无	L40
有问题实验室总计	7 家	
不满意实验室总计	1 家	
备注：代码 40 实验室无铁资质，初测不满意，未参加补测		

五、技术分析和建议

在本次能力验证作业指导书中，要求各参加检验检测机构在报送结果的同时，寄送相应的检测原始记录，我们结合这些检测原始记录和其他相关信息，对检测结果进行了技术分析；由于总体信息有限，我们仅能做一定程度的有限技术分析，供参加的检验检测机构参考。

我们在本次能力验证的方案设计时，考虑了控制项目难

度为适中：样品处理方式多样且无需特殊要求，待测元素为常测项目且含量远高于方法检出限浓度，因此，检验检测机构如具备资质认定的相关能力，顺利完成测试应该没有太大问题。

1 检测方法和仪器设备使用

本次能力验证测试方法采用 GB5009.15-2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》测定镉，使用的是石墨炉原子吸收光谱仪；用 GB5009.90-2016《食品安全国家标准 食品中铁的测定》测定铁，主要使用的是火焰原子吸收光谱仪，还在第二法和第三法推荐使用 ICP 发射光谱仪和 ICP 质谱仪。从反馈的记录看，各机构都按作业指导书要求使用标准方法中的原子吸收光谱法，L02 号机构使用 ICP 质谱仪测定铁，结果满意。

仪器测定条件的优化很重要，采用石墨炉原子吸收法，如果设置的灰化温度和原子化温度过高，易造成待测组分的损失，从而造成检测结果偏差。有些实验室仪器设备存在问题，如：仪器设备陈旧老化，石墨管老化，从而造成检测结果偏差。

2、实验操作环节影响因素分析

通过参加实验室汇总的原始记录等信息看到：部分实验室选择采用干灰化前处理方法，操作过程中容易污染或损失，随机误差较大，造成结果偏差较大。因此建议在样品前处理过程中，宜采用不同前处理方法，相互比较优缺点，

3、检测用水、试剂及标准物质的影响分析

检测过程中，检测用水和试剂的纯度，直接影响到检测

样品的空白。对于本次能力验证，属于无机痕量检测，要求所使用的纯水要达到实验室二级水以上要求，使用的试剂应采用优级纯。

标准溶液的配制是原子吸收光谱分析的一个重要环节，样品的浓度含量是由标准溶液赋值的；如果标准溶液的标称值不准确，其他所有分析条件控制到位，样品的浓度含量也不会准确。有些实验室配制标准溶液时存在问题，如：标准系列溶液过有效期、标准曲线线性过窄、待测样品溶液浓度落在标准曲线最低点或最高点附近等，这些都将引起测试结果偏差。

4、检测过程中质量控制手段的使用

通过质控手段减少测定结果的偏差已成为当前检测检验机构普遍采用的做法。本次参加机构在检测过程中绝大多数都使用质量控制手段，有的使用有证标准物质，有的实验室做加标回收，。本次能力验证中，结果有问题的 7 个机构中，5 个机构都未采用过程质控手段。

5、检测人员影响因素

检测人员的影响因素主要体现在人员专业基础知识和操作能力欠缺和不扎实，以及对能力验证作业指导书的理解不清晰。

此次能力验证活动出现部分实验室对作业指导书理解不到位的现象，如：有的实验室报送的结果有效位数不符合要求，信息不全，无法了解详细检测情况，取样量少；待测溶液稀释倍数太多，配制标准曲线浓度范围不当，实验人员操作过程中的不当。

出现这些问题体现相关人员专业基础知识不够扎实、责

任心不强等原因造成，建议实验室应加强人员的相关技术技能培训。

6、建议

建议各检验检测实验室严格按照资质认定准则和管理体系文件的要求执行；加强检测人员专业基础知识和操作能力培训；加强检测工作中过程质量控制手段运用。

六、附录

附录 A: 实验室的检测结果和结果评价

表 A-1 镉项目检测结果和评价

实验室代码	结果 (mg/kg)	Z 值	实验室代码	结果 (mg/kg)	Z 值
A 样			B 样		
L01	0.182	2.00	L30	0.168	0.76
L02	0.131	-1.58	L31	0.208	2.94 *
L03	0.174	1.44	L32	0.191	2.02 *
L04	0.134	-1.37	L33	0.151	-0.16
L05	0.159	0.39	L34	0.205	2.78 *
L06	0.155	0.11	L35	0.146	-0.44
L07	0.139	-1.02	L36	0.152	-0.11
L08	0.155	0.11	L37	0.156	0.11
L09	0.171	1.23	L39	0.150	-0.22
L10	0.174	1.44	L40	0.127	-1.47
L11	0.133	-1.44	L41	0.196	2.29*
L12	0.144	-0.67	L42	0.122	-1.74
L13	0.151	-0.18	L43	0.156	0.11
L14	0.156	0.18	L45	0.158	0.22
L15	0.148	-0.39	L46	0.152	-0.11
L16	0.152	-0.11	/	/	/
结果数目		16	结果数目		15
中位数 (mg/kg)		0.154	中位数 (mg/kg)		0.154
标准化 IQR		0.0143	标准化 IQR		0.0183
稳健 CV (%)		9.29	稳健 CV (%)		11.88
最大值 (mg/kg)		0.182	最大值 (mg/kg)		0.208
最小值 (mg/kg)		0.131	最小值 (mg/kg)		0.082
极差 (mg/kg)		0.051	极差 (mg/kg)		0.126

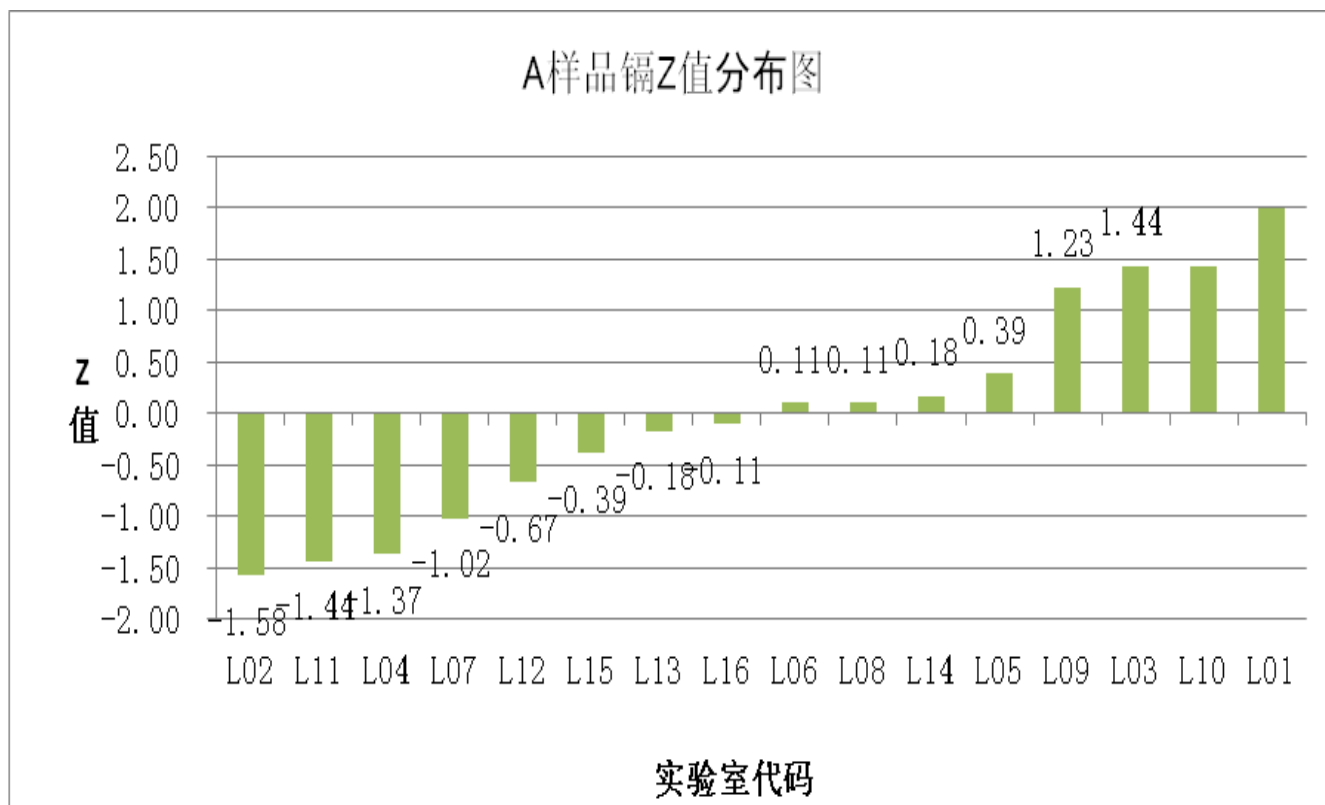
注: *表示 $2 < |Z| < 3$, 为有问题结果; § 表示 $|Z| \geq 3$ 为不满意结果

表 A-2 铁项目检测结果和评价

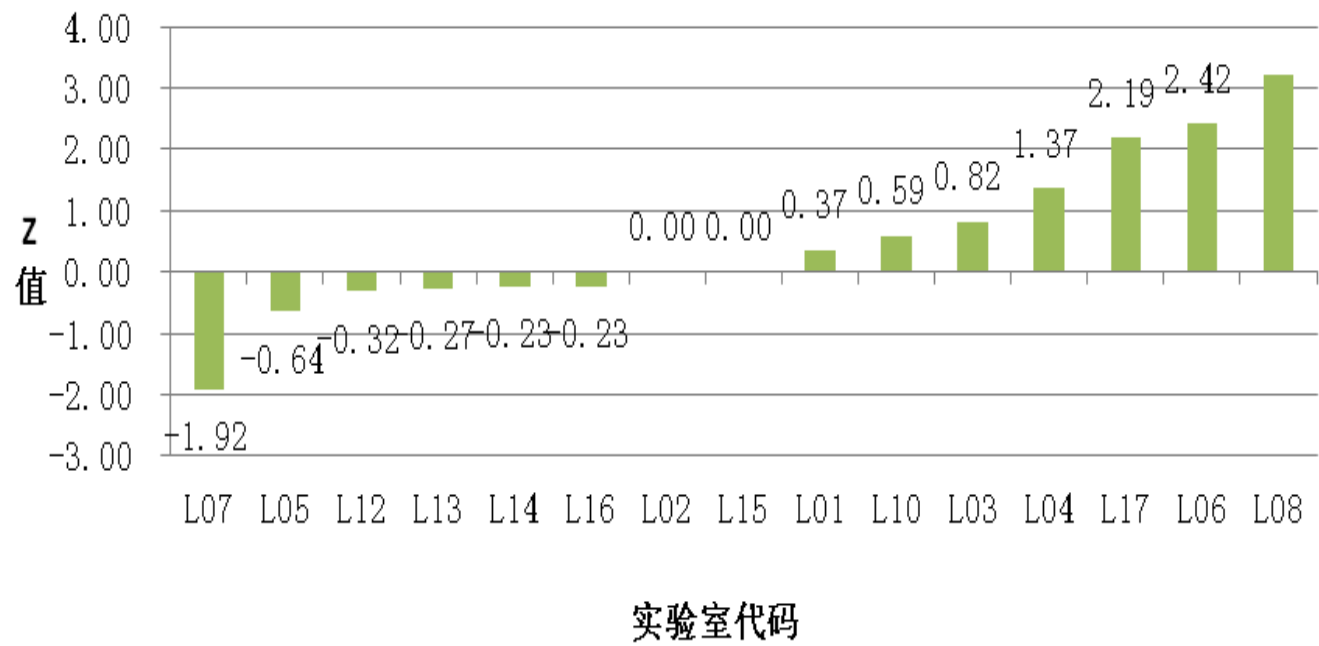
代码	结果 (mg/kg)	Z值	代码	结果 (mg/kg)	Z值
A 样			B 样		
L01	612.00	0.37	L30	629.00	-0.08
L02	604.00	0.00	L33	684.00	0.62
L03	622.00	0.82	L34	768.00	1.68
L04	634.00	1.37	L36	581.00	-0.68
L05	590.00	-0.64	L37	643.00	0.10
L06	657.00	2.42 *	L38	698.00	0.79
L07	562.00	-1.92	L39	624.00	-0.14
L08	674.00	3.20 §	L40	198.00	-5.51 §
L10	617.00	0.59	L41	517.00	-1.49
L12	597.00	-0.32	L42	782.00	1.85
L13	598.00	-0.27	L43	583.00	-0.66
L14	599.00	-0.23	L45	710.00	0.95
L15	604.00	0.00	L46	601.00	-0.43
L16	599.00	-0.23	/	/	/
L17	652.00	2.19 *	/	/	/
结果数目		15	结果数目		13
中位数 (mg/kg)		604.0	中位数 (mg/kg)		635.0
标准化 IQR		21.8684	标准化 IQR		79.3137
稳健 CV (%)		3.62	稳健 CV (%)		12.49
最大值 (mg/kg)		674	最大值 (mg/kg)		782
最小值 (mg/kg)		562	最小值 (mg/kg)		198
极差 (mg/kg)		112	极差 (mg/kg)		584

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

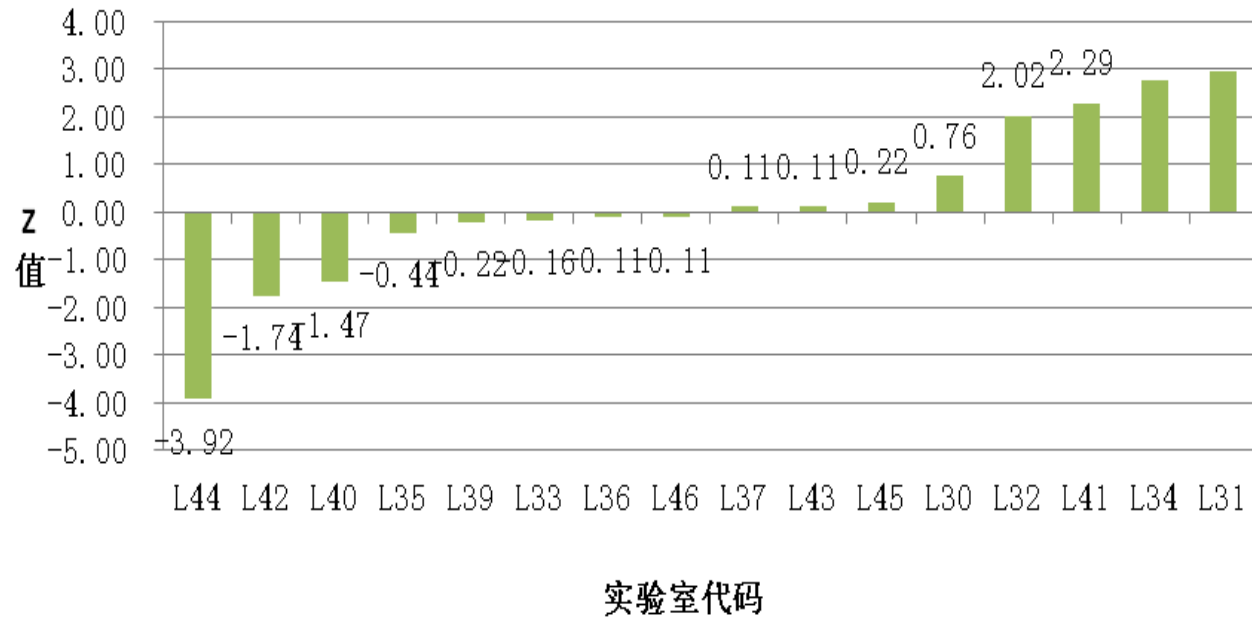
附录 B: 实验室 Z 值柱状图



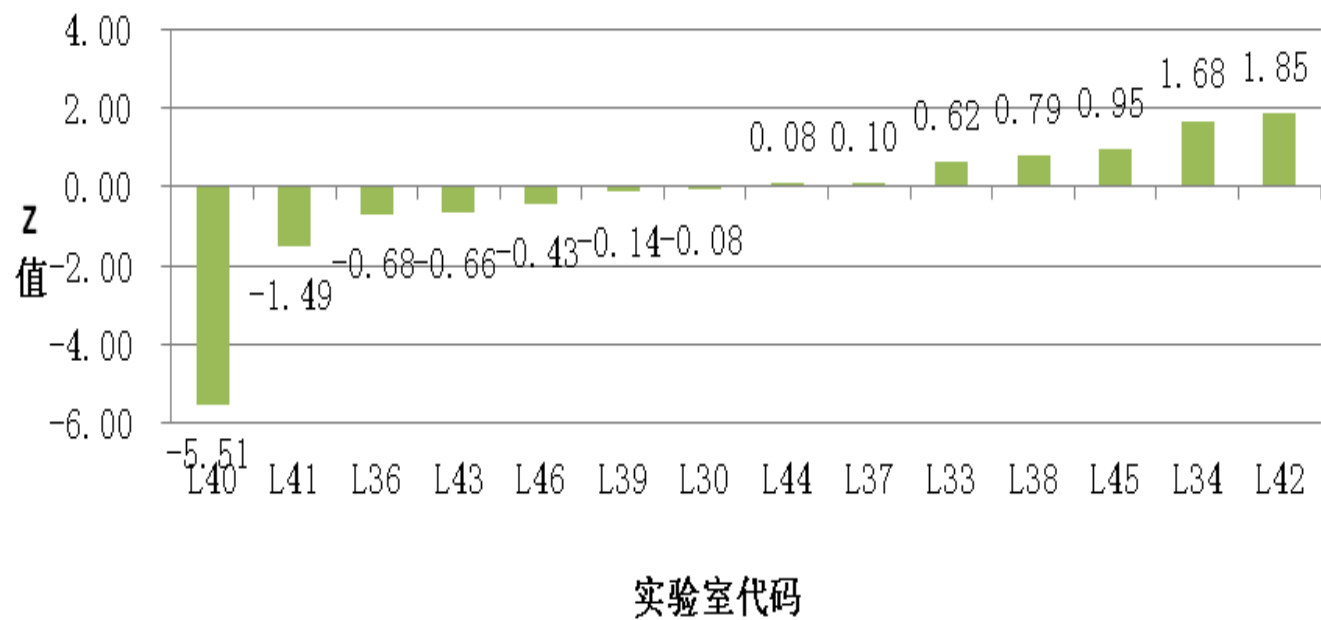
A样品铁Z值分布图



B样品镉Z值分布图



B样品铁Z值分布图



附录 C 样品均匀性和稳定性检验

C.1 均匀性评价报告 (A 组)

从制备的 3 组中分别随机抽取 10 个样品进行均匀性检验，镉依据 GB5009.15-2014 进行检验，铁依据 GB5009.90-2016 进行检验，每个样品在相同条件下平行测试 2 次。根据 CNAS-GL03:2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》单因子方差分析检验样品的均匀性。样品的均匀性数据见下表，样品的均匀性评价结果见下表。

A 组均匀性检测结果及评价

样品编号	铁 (mg/kg)		镉 (mg/kg)	
	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次
A01	555	553	0.171	0.160
A02	556	554	0.164	0.166
A03	575	537	0.162	0.167
A04	538	553	0.158	0.161
A05	560	555	0.165	0.161
A06	544	541	0.167	0.161
A07	549	539	0.162	0.156
A08	574	566	0.163	0.166
A09	529	537	0.168	0.163
A10	563	540	0.154	0.162
方差来源	样品间	样品内	样品间	样品内
平方和 (SS ₁ , SS ₂)	1857.8	1234.0	1.501E-04	1.725E-04
自由度 (f ₁ , f ₂)	9	10	9	10
均方 (MS ₁ , MS ₂)	206.4	123.4	1.668E-05	1.725E-05
F _{实测}	1.62		0.97	
F _{0.05}	3.02		3.02	
结果判定: $F_{\text{实测}} < F_{0.05} = 3.02$, A 组样品均匀性合格				

B 组均匀性检测结果及评价

样品编号	铁 (mg/kg)		镉 (mg/kg)	
	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次
B01	598	611	0.189	0.160
B02	617	625	0.165	0.174
B03	657	602	0.174	0.173
B04	602	655	0.174	0.157
B05	630	618	0.167	0.179
B06	619	608	0.184	0.178
B07	627	634	0.165	0.176
B08	583	601	0.176	0.167
B09	589	613	0.166	0.164
B10	619	607	0.162	0.173
方差来源	样品间	样品内	样品间	样品内
平方和 (SS ₁ , SS ₂)	3171.2	3712.5	4.0701E-04	8.595E-04
自由度 (f ₁ , f ₂)	9	10	9	10
均方 (MS ₁ , MS ₂)	352.3	371.2	4.523E-05	8.595E-05
F	0.95		0.53	
F _{0.05}	3.02		3.02	
结果判定: $F_{\text{实测}} < F_{0.05} = 3.02$, B 组样品均匀性合格				

C 组均匀性检测结果及评价

样品编号	铁 (mg/kg)		镉 (mg/kg)	
	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次
C01	584	615	0.164	0.150
C02	586	560	0.17	0.156
C03	614	592	0.171	0.156
C04	592	615	0.167	0.181
C05	563	573	0.153	0.157
C06	577	598	0.175	0.153
C07	612	587	0.154	0.173
C08	576	603	0.15	0.155
C09	601	571	0.154	0.162
C10	615	607	0.154	0.155
方差来源	样品间	样品内	样品间	样品内
平方和 (SS ₁ , SS ₂)	3452.4	2754.5	7.35E-04	8.82E-04
自由度 (f ₁ , f ₂)	9	10	9	10
均方 (MS ₁ , MS ₂)	383.6	275.4	8.17E-05	8.82E-05
F	1.39		0.93	
F _{0.05}	3.02		3.02	
结果判定: $F_{\text{实测}} < F_{0.05} = 3.02$, C 组样品均匀性合格				

C.2 稳定性评价报告

在进行样品稳定性检验时，从用于均匀性检验的 10 份样品抽取 6 份样品进行 MFR 的稳定性检验。实验室、检验人员、测试方法、仪器等都与均匀性检验一致。按照 CNAS-GL03: 2006 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》的规定，采用 t 检验法评定样品的稳定性。样品的稳定性数据见下表，样品的评价结果见下表。

A 组稳定性检测结果及评价

样品编号	铁 (mg/kg)	镉 (mg/kg)
A01	559	0.170
A03	535	0.166
A05	565	0.171
A07	559	0.174
A09	559	0.178
A10	545	0.162
平均值	553.7	0.1665
S	11.290	4.46E-03
t	0.48	1.84
结果判定: $t < t_{0.05} (24) = 2.064$, A 组样品稳定		

B 组稳定性检测结果及评价

样品编号	铁 (mg/kg)	镉 (mg/kg)
B01	617	0.166
B03	601	0.172
B05	617	0.185
B07	583	0.176
B09	650	0.163
B10	581	0.178
平均值	608.2	0.1733
S	25.802	8.09E-03
t	0.79	0.56
结果判定: $t < t_{0.05} (24) = 2.064$, B 组样品稳定		

C 组均匀性检测结果及评价

样品编号	铁 (mg/kg)	镉 (mg/kg)
C01	590	0.167
C03	584	0.152
C05	602	0.168
C07	589	0.164
C09	606	0.16
C10	601	0.173
平均值	595.3	0.1645
S	8.802	7.287E-03
t	0.43	0.97
结果判定: $t < t_{0.05} (24) = 2.064$, C 组样品稳定		

茶叶中镉、铁含量的测定

能力验证技术方案

一、目的

1. 加强实验室资质认定证后监管，维护检验市场秩序。

2. 识别取证实验室的检验能力，促进取证实验室不断提高检验技术水平。

二、依据

1. 工作依据

CNAS-GL02 《能力验证结果的统计处理和评价指南》

CNAS-GL03 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》

GB/T28043-2011 《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》

2. 检验依据

GB5009.15-2014 《食品安全国家标准 食品中镉的测定》

GB5009.90-2016 《食品安全国家标准 食品中铁的测定》

三、程序

1、参加单位的确定

自治区境内取得食品检验计量认证资质的实验室，总计约 80 家。

2、样品的选择与制备

采用市售 3 种不同产地的茯砖茶，每种分别经粉碎，过 100 目筛后烘干混匀，分装于样品瓶中，每份样品重约 12g。制得的 3 组试样分别为试样 1、试样 2、试样 3，对这些样品加贴标签，注明样品随机编号。

选取 3 组样品中的 2 组作为初测试样，每个参加单位分发一个样品；对于初测结果为不满意的检测机构，将派发另一组试样进行复测。

3、样品均匀性检验

试样的均匀性、稳定性测定，从制备的 3 组中分别抽取，制备的测试样品在发放前置于干燥器内，室温条件下储存。随机从抽取 3 组样品各 10 份，镉依据 GB5009.15-2014 进行检验，每个样品在相同条件下平行测试 2 次，铁依据 GB5009.90-2016 进行检验。

采用单因子方差分析法对检验结果进行统计处理，若 $F <$ 显著性水平为 5% 的临界值 $F_{0.05}(9, 10)$ ，则样品均匀。

4、样品的稳定性检验

在进行样品稳定性检测时，从用于均匀性检测的样品中抽出 6 份样品进行稳定性检验，采用 t 检验法评定样品稳定性，将稳定性检验结果分别与均匀性检验数据进行比较，若 $t <$ 显著性水平为 5% 的临界值 $t_{0.05}$ ，则样品稳定。

5、试样的发放和确认

承担单位向参加能力验证的机构随机发放试样 1 或试样 2（数量大致相同）。样品编号粘贴于瓶身。样品到达参加实验室后，将其于室温避光保存，并于收到样品之日起规定时间内完成测试，一旦打开样品，应立即测试，以免影响检测结果。

参加机构收到样品时，应首先对样品状态进行确认，填写《被测样品接收状态确认表》，并立即发送至项目承担单位。如发现包装破损或有泄漏污染等无法测试的情况，应立即与项目承担单位联系。

6、检验项目和检验方法

序号	检验项目	检验方法
1	镉	GB5009.15-2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》
2	铁	GB5009.90-2016《食品安全国家标准 食品中铁的测定》

7、统计方法及评价原则

7.1 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、稳健的变异系数（ C_v ）、最小值、最大值和极差等。

7.2 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) 对本次能力验证结果评价中出现的有疑问结果（可疑值），由检测机构自行分析原因、制定纠正措施、留存整

改材料。出现不满意结果的实验室需查找原因，采取纠正措施，进行整改，并将整改材料报项目承担单位。

8、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，报自治区质量技术监督局认监处审批后发布。

四、工作进度安排

工作阶段	工作内容	时间
一、准备阶段	1、确定验证实验工作方案 参加单位：自治区质量技术监督局认监处、自治区产品质量监督检验研究院等。	8月20日前
	2、制备检验样品 承担单位：自治区产品质量监督检验研究院	9月10日前
	3、样品的均匀性检验	9月20日前
	4、样品的稳定性检验	9月25日前
二、布署阶段	1、发文通知 自治区质量技术监督局认监处向参加单位发文，通知验证实验有关工作，要求其做好验证实验准备。	9月30日前
	2、样品发放和确认 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。	10月9-12日前发放试样
三、检验阶段	参加单位进行检测，上报检验结果。	10月23日前上报结果
四、样品复测	对上报检测结果不满意（可疑）数据的参加单位，进行样品复测。	10月30日前完成复测样品发放，11月12日上报复检结果
五、统计汇总阶段	对上报检测结果进行统计分析，并进行评价。	11月20日前
六、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。	11月30日前
	2、自治区质量技术监督局认监处通报本次能力验证实验工作情况，提出后处理措施。	
区局认监处 审批意见		年 月 日

五、项目组联系方式

计划负责人：阳胜 联系电话：0991-3191175/13699993100

传真：0991-3191175 Email: 1622393963@qq.com

技术专家：薛海燕 联系电话：0991-3171217/13999916219

传真：0991-3191175 Email: 1654104309@qq.com

统计专家：王磊 联系电话：0991-3191171/13609910889

传真：0991-3191175 Email: wangleimoon@163.com

计划联络人：王磊刘凤霞 联系电话：0991-3191171/15899106707

传真：0991-3191175 Email: 2291906171@qq.com

附件 1:

茶叶中镉、铁含量的测定 能力验证作业指导书

为茶叶中镉、铁含量的测定能力验证实验工作的一致性，请各实验室按以下要求开展工作。

一、样品接收及保存

1、本次能力验证实验样品均用样品瓶封装，每份样品重约 12g，样品瓶粘贴有样品编号。

2、根据有关准则和评价要求，样品已通过均匀性和稳定性检验。

3、实验室在接收样品时，请务必做好相应检查，填写《被测样品接收状态确认表》。如发现包装破损等情况时，请及时与承担单位联系。

4、样品常温运输，实验室开封后请立即进行测试，避免样品变质影响最终测试结果。

二、检验项目及检验方法

1、镉 GB5009.15-2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》

2、铁 GB5009.90-2016《食品安全国家标准 食品中铁的测定》

三、结果上报

1、请严格按《茶叶中镉、铁能力验证实验结果报告单》格式和要求填报检测结果，以便于承担单位及时对结果进行统计分析。

2、请各参加单位在收到样品后规定时间内完成检测并将《茶叶中镉、铁含量测定能力验证结果报告单》以电子邮件发至承担单位，并将纸质版原件及**测试原始记录**邮寄至承担单位。对未按时上报结果和上报结果不符合要求的单位，其能力验证结果将视为不满意。

3 对未按时上报结果和上报结果不符合要求的单位，其能力验证结果将视为不满意。

四、统计方法及评价原则

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、稳健的变异系数（ C_v ）、最小值、最大值和极差等。

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) 对本次能力验证结果评价中出现的有疑问结果(可疑值), 由检测机构自行分析原因、制定纠正措施、留存整改材料。出现不满意结果的实验室需查找原因, 采取纠正措施, 进行整改, 并将整改材料报项目承担单位。

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质量技术监督局认监处批准发布。

六、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

联系人及邮寄人: 王磊 阳胜

邮 箱: XJZJY2017PT@163.com

电 话: 0991-3191171, 0991-319175

项目技术人员: 薛海燕

电 话: 0991-3191219

邮寄地址: 乌鲁木齐市河北东路 188 号新疆质检院

邮政编码: 830011

注意:

1、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,

2、参加机构务必在规定时间内(11月27日), 将电子版结果报告单发送至邮箱 XJZJY2017PT@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担单位

附件 2

茶叶能力验证项目测试结果报告单

实验室名称：

(实验室盖章处)

测试时间：

项目名称		茶叶中镉、铁含量的测定	
样品编号			
测试结果		平行试验 1#	平行试验 2#
	镉	结果, mg/kg	
		均值, mg/kg (结果保留三位有效数字)	
	铁	结果, mg/kg	
均值, mg/kg (结果保留三位有效数字)			
测试方法	项目	镉	铁
	本次使用的测试方法名称		
	检测方法是否为实验室常用方法	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否
	使用的仪器设备名称		
	使用质控标准物质情况(如使用)标物编号/提供者		
测试过程中出现的问题或异常现象：实验室负责人(签字)： <div style="text-align: right; margin-top: 10px;"> 实验室(盖章)： 年 月 日 </div>			
备注：1、务必将电子版结果报告单发送至 XJZJY2017PT@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：茶叶-样品编号-结果报告单。			

附件 3

被测样品接收状态确认表

项目名称	茶叶中镉、铁含量的测定	样品编号	
电话	0991-3191171/ 3191175	Ema11	XJZJY2017PT@163.com
收到日期	2017年 月 日	联系人	王磊/刘凤霞
收到样品状态	完好 <input type="checkbox"/> 不完好 <input type="checkbox"/>	发送人	王磊/刘凤霞
接收实验室名称: 联系地址: 邮编: 联系电话/手机/Ema11: 联系人:			
		接收人签名:	
接收日期: 接收时, 被测物品状态是否良好: <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否			
如需要, 对接收状态的详细说明:			
注: 1、请实验室于收到样品当日完将本确认表发送至 XJZJY2017PT@163.com。若收到邮件自动回复, 则无需电话确认。 2、发送 Ema11 电子文件名: 茶叶-样品编号-样品确认表			