

项目编号：P00012-2011-T01

纺织品中游离水解甲醛含量的测定  
能力验证报告

北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心

二〇一一年十月

实施机构：北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心

计划负责人：王强

联系人：王静、唐晓萍

联系地址：北京市朝阳区甜水园街6号

邮政编码：100026

联系电话：010-58648737/58648740

传 真：010-58619213

技术专家:王强、唐晓萍、周建

(北京出入境检验检疫局技术中心,电话：010-58619250，58648740)

统计专家：周征宇、王静

(北京出入境检验检疫局技术中心,电话：010-58619218，58648737)

批准人：



批准日期：2011-10-17

## 目 录

1 前 言.....	1
2 计划概述.....	1
3 统计分析的设计及能力评价原则.....	4
4 统计处理结果及能力评价.....	5
5 结果有问题或不满意实验室的补测.....	6
6 技术分析和建议.....	8
附录 A 实验室检测结果和统计处理.....	10
附录 B 样品制备、均匀性检验和稳定性检验.....	23
附录 C 相关文件.....	28
附录 D 参考文献.....	32

## 1 前 言

本报告是对 P00012-2011-T01 纺织品中游离水解甲醛含量的测定能力验证计划结果的总结,由北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心纺织品实验室编写。

P00012-2011-T01 纺织品中游离水解甲醛含量的测定是由北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心作为能力验证提供者(PTP,PT0012)实施的能力验证项目。该项目旨在帮助各参加实验室了解、保持和提高自身检测水平。

关于选择能力验证计划以及能力验证结果利用(含对不满意结果的纠正措施)等相关要求和政策见 CNAS RL02:2010《能力验证规则》。

## 2 计划概述

本次能力验证计划按照据 ISO/IEC 17043: 2010 和 CNAS 对实施能力验证计划的相关要求进行运作。在本次能力验证报告中,给出了检测结果的技术分析和技术建议,方便参加实验室能够获得有益的信息,有利于提高实验室的检测水平。

### 2.1 计划的目的是和意义

在纺织品后整理过程中使用的甲醛整理剂对人体健康有害、对环境造成污染,因此,世界上很国家已制定了相关的法律法规以限制纺织品中甲醛的残留量,并严格对进入本国的纺织产品进行监督及检验,明令禁止不合格产品入境。我国强制性检测标准 GB 18401《国家纺织产品基本安全技术规范》中对纺织品中甲醛含量也有明确的限定界限及规定,检测结果不合格的纺织品不允许上市销售。因此,加强纺

纺织品中游离水解甲醛含量的测定对于保护环境，保护消费者的健康具有重要意义。

为了识别实验室检测结果间存在的差异，增加各实验室间检测结果的可比性，提高实验室的检测水平，开展纺织品中游离水解甲醛含量的测定的能力验证计划十分必要。通过此次计划，可促进实验室进一步提高检测技术能力和实验室管理水平，同时便于 CNAS 对该领域获认可实验室的监管。

## 2.2 参加实验室统计

本次能力验证计划共有 19 个省(自治区)、直辖市的 124 家实验室报名参加，参加实验室按地域分布情况见表 2-1。参加本次能力验证计划的 124 家实验室中，91 家实验室在该项目上获得 CNAS 认可，占报名总数的 73.4%，28 家实验室未获认可，占报名总数的 22.6%，5 家实验室的认可状态未知，占报名总数的 4.0%。

表 2-1 参加实验室的地区分布表

地区	实验室/家	地区	实验室/家	地区	实验室/家
澳门	1	河南	3	上海	15
北京	6	湖南	1	天津	5
福建	7	江苏	6	香港	4
广东	37	江西	1	新疆	1
广西	1	辽宁	2	浙江	17
海南	1	宁夏	1		
河北	6	山东	9		
共计	124				

## 2.3 测试项目及要求

本次能力验证计划的测试项目为纺织品中游离水解甲醛含量的

测定，测试方法为水萃取法，测试依据为 ISO 14184.1:1998 Textiles-Determination of formaldehyde-Part1: Free and hydrolized formaldehyde (water extraction method)、GB/T 2912.1-2009 纺织品 甲醛的测定 第1部分:游离和水解的甲醛(水萃取法)或与其等效的方法。

随样品一同发放的作业指导书(附录 C.1)中对本次能力验证具体要求做了详细说明。

## 2.4 计划日程

本次能力验证计划从 2011 年 1 月份开始设计方案，5 月 19 日、20 日向参加实验室分发样品，5 月 31 日回收实验室检测结果，随后对结果进行汇总、分析，7 月 26 日向参加实验室发送了电子版中期报告，8 月 5 日向参加补测的实验室分发了补测样品，8 月 16 日回收补测结果，9 月 30 日完成了结果报告。本次能力验证结果的统计分析和技术分析由计划小组的技术专家和统计专家完成。

## 2.5 样品情况描述

本次能力验证计划向各实验室发送 1 块紫色纺织品测试样，样品约重 2.5g。测试样品用聚乙烯自封带封装，自封袋外加包锡纸，锡纸上贴有样品编号，样品编号与各实验室代码相同。测试样品通过快递公司邮寄至各实验室。

本次能力验证计划在样品制备完成后进行了均匀性检验，样品邮寄之前、测试期间和测试之后进行了稳定性检验，检验结果(附录 B)表明，样品制备、分装均匀，在邮寄和测试期间稳定，能够满足能力验证计划的要求。

## 2.6 保密性

为了保护参加实验室的权益，本次能力验证计划对正式报名参加

的每个实验室均赋予一个独立且唯一的代码，本报告在说明与实验室有关的检测结果、能力状况等时，均以代码表示参加实验室。

北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心作为受CNAS认可的能力验证提供者(PTP, PT0012)，有义务向CNAS报送此次能力验证计划的各项信息，报送内容包括实验室名称、检测结果及能力评定等信息。

### 3 统计分析的设计及能力评价原则

对本次能力验证计划实验室的检测结果，按下式计算z值：

$$z = \frac{x - X}{\sigma}$$

式中：x-实验室测试结果；

X-指定值；

σ-能力评定标准差(变动性度量值、目标标准偏差)。

本次计划采用稳健(Robust)统计技术确定指定值和能力评定标准差，即采用稳健统计的中位值作为指定值，标准化四分位距(NIQR)作为能力评定标准差。

本次计划涉及的统计量有结果数、中位值、标准化四分位距、稳健变异系数、最小值、最大值和极差等。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评价指南》。

本次计划以z比分数评价实验室的结果，即：

$|z| \leq 2$  满意结果；

$2 < |z| < 3$  有问题结果；

$|z| \geq 3$  不满意(离群)结果。

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(附录 A2)，每一个柱条标有该实验室的代码。从该柱状图上，每个实验室很容易将其结果与其他参加实验室的结果进行比较，了解其结果在本计划中所处的水平。

## 4 统计处理结果及能力评价

参加本次计划的 124 家实验室均按期提交了检测结果。本次能力验证计划采用稳健(Robust)统计技术对参加实验室提交的数据进行了统计处理，实验室检测结果和结果评价见附录 A.1。统计结果表明，102 家实验室的检验结果为满意结果，占反馈结果总数的 82.3%；13 家实验室的检验结果为有问题结果，占反馈结果总数的 10.5%；9 家实验室的检验结果为不满意结果，占反馈结果总数的 7.2%。有关统计参数和能力评价结果分别见表 4.1 和表 4.2。

表 4.1 检测结果的统计参数汇总表

测试项目	结果数	中位值 mg/kg	标准化四分位距 (NIQR)mg/kg	最小值 mg/kg	最大值 mg/kg	极差 mg/kg	稳健 CV %
游离水解甲醛	124	143.5	6.8570	63	420	357	4.78

表 4.2 游离甲醛含量的测定能力验证结果汇总表

结果	结果判定依据	实验室代码	实验室数量/家	比例值
满意结果	$ z  \leq 2$	BM-002、BM-003、BM-004、BM-005、BM-006、BM-007、BM-008、BM-009、BM-010、BM-011、BM-012、BM-013、BM-014、BM-015、BM-016、BM-017、BM-018、BM-020、BM-021、BM-023、BM-024、BM-025、BM-027、BM-028、BM-029、BM-030、BM-031、BM-032、BM-033、BM-035、BM-036、BM-038、	102	82.3%



结果	结果判定依据	实验室代码	实验室数量/家	比例值
		BM-039、BM-040、BM-041、BM-046、 BM-047、BM-048、BM-049、BM-050、 BM-051、BM-052、BM-054、BM-055、 BM-056、BM-057、BM-058、BM-059、 BM-061、BM-062、BM-063、BM-064、 BM-065、BM-066、BM-067、BM-068、 BM-069、BM-070、BM-071、BM-073、 BM-074、BM-075、BM-076、BM-077、 BM-078、BM-079、BM-080、BM-082、 BM-083、BM-085、BM-086、BM-087、 BM-088、BM-089、BM-090、BM-092、 BM-093、BM-094、BM-096、BM-098、 BM-099、BM-100、BM-101、BM-102、 BM-103、BM-104、BM-105、BM-106、 BM-107、BM-108、BM-109、BM-110、 BM-111、BM-112、BM-115、BM-116、 BM-117、BM-118、BM-120、BM-121、 BM-122、BM-124		
有问题结果	$2 <  z  < 3$	BM-001、BM-019、BM-022、BM-042、 BM-053、BM-060、BM-072、BM-081、 BM-091、BM-097、BM-113、BM-119、 BM-123	13	10.5%
不满意结果	$ z  \geq 3$	BM-026、BM-034、BM-037、BM-043、 BM-044、BM-045、BM-084、BM-095、 BM-114	9	7.2%

## 5 结果有问题或不满意实验室的补测

### 5.1 补测样品的发放

本次能力验证计划设有补测过程，补测过程在中期报告发放之后进行。补测过程开始之前，同第一次测试结果为有问题、不满意的实验室进行了一一确认，有 16 家实验室进行补测。补测样品为本次能力验证计划剩余样品和测量审核用样品，其中 12 家实验室使用的样

品为本次能力验证计划剩余样品，另外 4 家实验室的样品为测量审核用样品。

## 5.2 补测结果统计设计及能力评价原则

对于补测样品为本次能力验证计划剩余样品的实验室，按下式计算  $z$  值：

$$z = \frac{x - X}{\sigma}$$

式中： $x$ -实验室测试结果；

$X$ -指定值；

$\sigma$ -能力评定标准差(变动性度量值、目标标准偏差)。

指定值和能力评定标准差由稳健(Robust)统计分析确定，在补测结果的统计分析时仍使用第一次测试时的指定值和能力评定标准差。并以 $z$ 比分数评价实验室的结果，即：

$|z| \leq 2$  满意结果；

$2 < |z| < 3$  有问题结果；

$|z| \geq 3$  不满意(离群)结果。

对于补测样品为测量审核用样品的实验室，按下式计算实验室的相对偏差：

$$D_{\%} = \frac{x - X}{X} \times 100$$

式中： $x$ -实验室测试结果；

$X$ -指定值。

并以实验室结果值与指定值的偏差大小评价实验室的结果，即：

$|D_{\%}| \leq 5$  满意结果；

$|D_{\%}| \geq 5$  不满意结果。

## 5.3 补测结果的统计处理及能力评价

参加补测的 16 家实验室均按期提交了检测结果，实验室检测结

果和结果评价见附录 A.3,16 家实验室结果均为满意。

## 6 技术分析和建议

在本次能力验证计划中，大部分参加实验室按照要求提供了相关的原始记录等资料，也有少部分参加实验室反馈的资料信息较少。因此，对于有问题及不满意结果，仅能根据部分反馈信息和组织者前期的研究工作，从总体上做有限的技术分析，仅供参加实验室参考。现将可能影响测试结果的各种主要因素归纳总结如下：

**标准物质：**标准物质是定量测定的标尺，标准物质不准确或标准物质失效都会影响定量结果的准确性，产生偏差。在甲醛检测过程中，可以使用从供应商处购买已知浓度的标准溶液，也可以使用实验室检测人员根据标准附录内容自行配制并标定浓度的标准溶液。在本次能力验证中，有 92 家采用购买的标准溶液，30 家采取自行配制、自行标定的标准溶液，有 2 家未注明标准溶液的来源，这两种来源的标准溶液均需有准确的浓度并在有效期内使用，否则将影响检测结果的准确性。

**标准校正曲线：**在现用标准中要求每星期绘制一次校正曲线，但在实际检测过程中实验室可能根据自己实验室情况灵活调整绘制标准校正曲线的时间间隔。凡是实验条件和仪器状况发生了变化都需要重新绘制标准校正曲线并注意校正曲线上各点之间的相关性以及曲线的斜率。在测试过程中，校准曲线的范围应与待测样液中的甲醛浓度相匹配，换言之，代表样液的坐标点应在校正曲线中间区域而不是曲线的延长线上；除此之外，还需注意，在绘制校正曲线时，标准溶液各点间浓度的差值不宜过大，尤其是靠近待测样液的浓度附近的两点，若校正曲线上各点间的浓度差值较大，则会引起结果值有较大偏

移。

操作过程：在依据 GB/T 2912.1-2009 和 ISO 14184.1:1998 进行测试时，萃取时间长短对结果有重要影响，一般情况下，萃取时间长，结果值较高，反之，结果值则较低；振荡频率对结果高低亦有影响，振荡频率快时的结果较振荡频率慢时的结果值高；过滤过程较为简单，但对结果有直接影响，过滤时应避免出现不溶物质随同滤液一同滤下的现象发生，否则会造成结果值偏高；整个操作过程应尽可能使用具塞的容器，否则会使样品及样液中的甲醛有所挥发，并使的测试出结果值较正常值偏低。

测试依据：甲醛的测试方法和测试标准有很多，不同测试方法的测试结果不同，可比性较差，不建议实验室在测试时依据多项标准对样品进行多次测试并将测试结果进行比较，即将样品分成几份，分别依据不同标准，比如 GB/T 2912.1-2009、ISO 17226、GBT18204 等进行测试；为保测试结果更接近于真值，各实验室可依据同一标准对样品进行多次测试，并将多次测试的结果取平均值即可。

结果报告单：在本次能力验证中，出现了结果修改之处无修改人员签名，实验室代码标记不正确，依据的检测标准标准号书写不齐全、不规范等问题，这些问题应引起各实验室的注意，进一步完善实验室管理及可持续发展能力。

## 附录 A 实验室检测结果和统计处理

### 附录A.1 实验室检测结果和统计处理

实验室检测结果和统计处理

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
1	BM-001	Y	GB/T 2912.1	自配	1.0	158	163	161	2.6 #
2	BM-002	--	GB/T 2912.1-2009	购买	1	149	149	149	0.8
3	BM-003	Y	ISO 141841-1	购买	1	133	126	130	-2.0
4	BM-004	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	127.91	131.84	129.9	-2.0
5	BM-005	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	150	149	150	0.9
6	BM-006	Y	ISO 14184-1-1998	购买	--	139	140	140	-0.5
7	BM-007	Y	GB/T 2912.1-2009	--	--	131.5	132.5	132	-1.7
8	BM-008	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	143	143	143	-0.1
9	BM-009	Y	GB/T 2912.1-2009	--	1	152	154	153	1.4
10	BM-010	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	148	150	149	0.8

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
11	BM-011	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	140.6	143.5	142	-0.2
12	BM-012	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	0.1	140	141	140	-0.5
13	BM-013	Y	ISO 14184.1-1998	购买	1	151	149	150	0.9
14	BM-014	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	138	145	142	-0.2
15	BM-015	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	134	136	135	-1.2
16	BM-016	N	GB/T 2912.1-2009	自配	1	140.6	139.4	140	-0.5
17	BM-017	N	ISO 14184-1	购买	1	136	139	138	-0.8
18	BM-018	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	136	135	136	-1.1
19	BM-019	--	GB/T 2912.1-2009	购买	1	123	131	127	-2.4#
20	BM-020	Y	ISO 14184-1-1998	自配	1	149	147	148	0.7
21	BM-021	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	140	140	140	-0.5
22	BM-022	Y	JIS L 1041	自配	--	125	126	126	-2.6#
23	BM-023	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	147	152	150	0.9
24	BM-024	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	156	156	156	1.8

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
25	BM-025	Y	ISO 14184-1-1998	购买	1	140	140	140	-0.5
26	BM-026	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	418.8	421.2	420	40.3§
27	BM-027	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	138	138	138	-0.8
28	BM-028	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	133	137	135	-1.2
29	BM-029	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	144.5	145.54	145	0.2
30	BM-030	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	134	134	134	-1.4
31	BM-031	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	144	140	142	-0.2
32	BM-032	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	143	143	143	-0.1
33	BM-033	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.2	142	143	142	-0.2
34	BM-034	N	ISO 14184.1-1998	自配	1.0	166	167	167	3.4§
35	BM-035	Y	GB 2912-1	购买	1	142	139	141	-0.4
36	BM-036	Y	ISO 14184.1:1999	购买	1	149	149	149	0.8
37	BM-037	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	118	117	118	-3.7§
38	BM-038	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	144.08	144.76	144	0.1

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
39	BM-039	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	146	145	146	0.4
40	BM-040	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	139.6204	143.4948	142	-0.2
41	BM-041	Y	ISO 14184.1-1998	购买	1	142	144	143	-0.1
42	BM-042	N	GB/T 2912.1-2009	购买	0.136	126	128	127	-2.4#
43	BM-043	N	GB/T 2912.1-2009	自配	1	254	249	252	15.8§
44	BM-044	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	186	187	186	6.2§
45	BM-045	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	183	184	184	5.9§
46	BM-046	Y	ISO 14184.1-1998	购买	1	140	140	140	-0.5
47	BM-047	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	143	143	143	-0.1
48	BM-048	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	0.1	140	140	140	-0.5
49	BM-049	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	146	146	146	0.4
50	BM-050	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	149	147	148	0.7
51	BM-051	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	136	136	136	-1.1
52	BM-052	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	149	149	149	0.8



序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
53	BM-053	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	161	161	161	2.6#
54	BM-054	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	145.3	146	146	0.4
55	BM-055	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	144.4	141.3	143	-0.1
56	BM-056	--	EN ISO 14184.1:1998	购买	1	131	138	135	-1.2
57	BM-057	--	ISO 14184.1-1999	自配	2	146.8	149.2	148.0	0.7
58	BM-058	N	GB/T 2912.1-2009	自配	0.12	145	145	145	0.2
59	BM-059	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	147.4	148.0	148	0.7
60	BM-060	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	161	158	160	2.4#
61	BM-061	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	140.4554	138.1508	139	-0.7
62	BM-062	--	ISO 14184.1-1998	自配	1	149	144	146	0.4
63	BM-063	Y	ISO 14184-1:1998	购买	1	156	149	152	1.2
64	BM-064	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	--	151.0	150.1	151	1.1
65	BM-065	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	0.1	150.3	149.2	150	0.9
66	BM-066	N	GB/T 2912.1-2009	自配	1	147.7	144.8	146	0.4

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
67	BM-067	N	GB/T 2912.1-2009	自配	1	148.3	147.5	148	0.7
68	BM-068	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	135	135	135	-1.2
69	BM-069	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	141.1	139.5	140	-0.5
70	BM-070	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	156	158	157	2.0
71	BM-071	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	--	138.31	136.27	137	-0.9
72	BM-072	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	159	159	159	2.3#
73	BM-073	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	141	143	142	-0.2
74	BM-074	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	148	148	148	0.7
75	BM-075	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	144.0	142.7	143	-0.1
76	BM-076	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	139	137	138	-0.8
77	BM-077	Y	JIS L 1041:2000	购买	1	140.5	141.3	145	0.2
78	BM-078	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	157	157	157	2.0
79	BM-079	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	151.9	147.7	150	0.9
80	BM-080	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	146	146	146	0.4

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
81	BM-081	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	161	159	160	2.4#
82	BM-082	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	150	148	149	0.8
83	BM-083	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	143.80	142.03	143	-0.1
84	BM-084	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	178.4	179.1	179	5.2§
85	BM-085	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	139	141	140	-0.5
86	BM-086	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	145	148	147	0.5
87	BM-087	Y	ISO 14184.1-1998	购买	1	143	145	144	0.1
88	BM-088	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	143.3	143.3	143	-0.1
89	BM-089	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	146	146	146	0.4
90	BM-090	--	GB/T 2912.1-2009	购买	0.13	145.2	148.2	147	0.5
91	BM-091	Y	ISO 14184.1-1998	购买	1	159.549	160.233	160	2.4#
92	BM-092	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	142	140	141	-0.4
93	BM-093	Y	ISO 14184-1	购买	1	148.9	146.5	147.7	0.6
94	BM-094	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	0.1	144	146	145	0.2

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
95	BM-095	Y	ISO 14184.1:1998	自配	1	62	65	63	-11.7§
96	BM-096	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	149	147	148	0.7
97	BM-097	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	160	159	160	2.4#
98	BM-098	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	146.36	143.52	145	0.2
99	BM-099	N	ISO 14184.1:1998	购买	1.0	146	146	146	0.4
100	BM-100	N	ISO 14184-1:1998	购买	1.0	142	143	142	-0.2
101	BM-101	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	147	148	148	0.7
102	BM-102	N	GB/T 2912.1-2009	自配	1	143.3	143.2	143	-0.1
103	BM-103	Y	ISO 14184-1	购买	1	133	131	132	-1.7
104	BM-104	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	137	137	137	-0.9
105	BM-105	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	135	137	136	-1.1
106	BM-106	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	134	135	134	-1.4
107	BM-107	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	142.6	143.9	143	-0.1
108	BM-108	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	144.94	145.11	145	0.2

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
109	BM-109	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	140.0	141.0	140	-0.5
110	BM-110	Y	ISO 14184.1-1998	购买	1	128	132	130	-2.0
111	BM-111	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	138.7	137.4	138	-0.8
112	BM-112	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	150.5	147.4	149	0.8
113	BM-113	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	128	121	124	-2.8#
114	BM-114	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	120.337	121.260	121	-3.3§
115	BM-115	N	GB/T 2912.1-2009	购买	1	133	133	133	-1.5
116	BM-116	N	ISO 14184-1:1998	购买	1.0	138	140	139	-0.7
117	BM-117	Y	ISO 14184.1-1998	购买	1	148	149	148	0.7
118	BM-118	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	142.8	146.1	144	0.1
119	BM-119	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	162	161	162	2.7#
120	BM-120	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1	140.3	142.6	141	-0.4
121	BM-121	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	140.3	139.5	140	-0.5
122	BM-122	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	159	155	157	2.0

序号	实验室代码	测试项目认可状态	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
123	BM-123	Y	GB/T 2912.1-2009	自配	1.00	164.1	158.7	161	2.6#
124	BM-124	Y	GB/T 2912.1-2009	购买	1	139	138	139	-0.7
测试项目		结果数	中位值mg/kg	标准化四分位距(NIQR)mg/kg		最小值 mg/kg	最大值 mg/kg	极差 mg/kg	稳健CV %
游离水解甲醛		124	143.5	6.8570		63	420	357	4.78

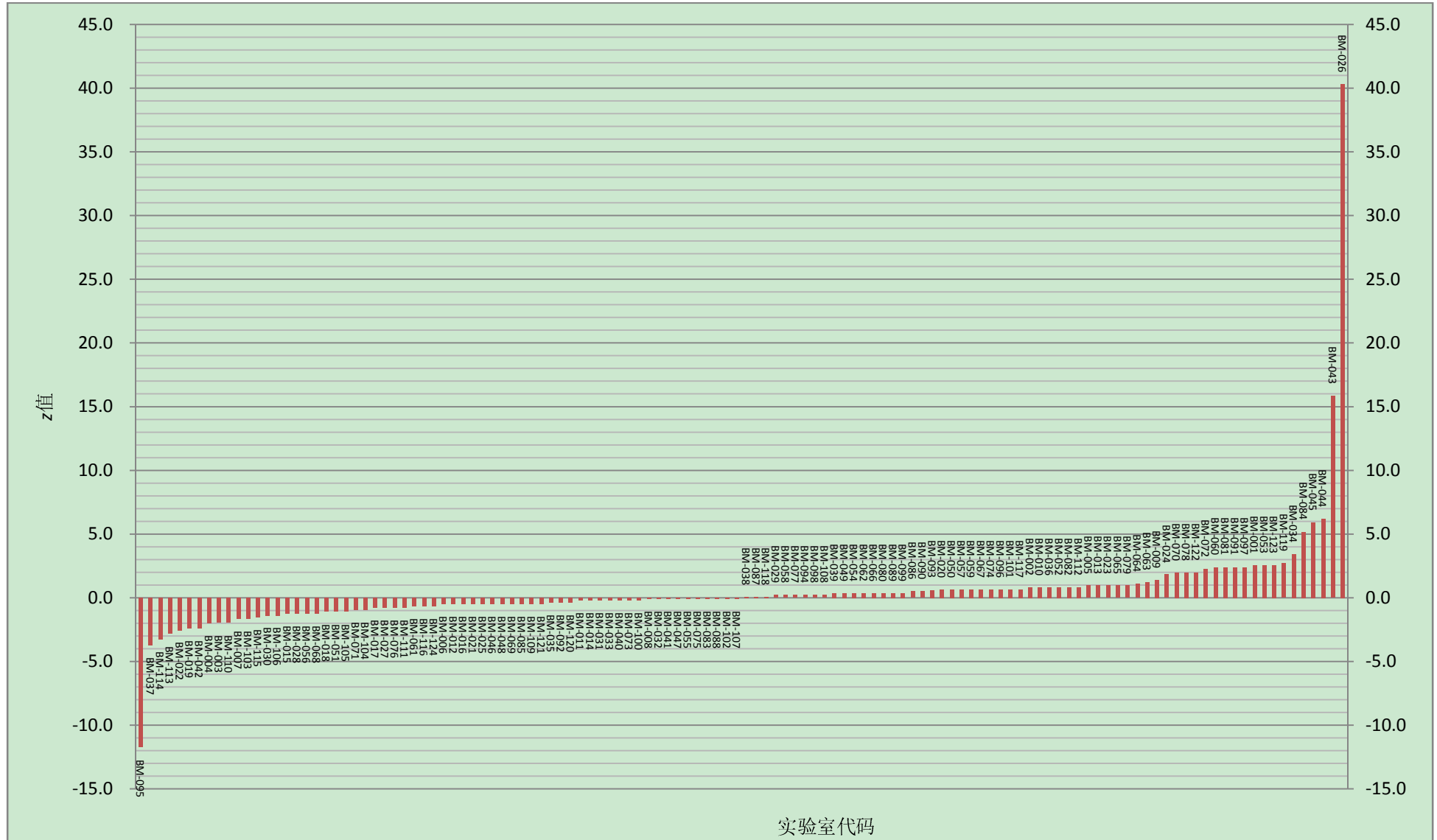
注：1.“-”表示未提交此项；Y代表 Yes，表明该项目已受 CNAS 认可，N 代表 No，表示该项目暂时未获 CNAS 认可。

2.表中 z 值及中位值、标准 IQR 等值均利用 Microsoft Office Excel 2007 计算而得。

3.#表明  $2 < |z| < 3$ ，为有问题结果；§表明  $|z| \geq 3$ ，为不满意(离群)结果。

附录 A.2 实验室测定数值z比分数 (z) 柱状图

实验室测定数值z比分数 (z) 柱状图



附录 A.3 补测检测结果和统计处理

补测检测结果和统计处理

序号	实验室代码	补测用样品	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
1	BM-019	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	142	144	143	-0.1
2	BM-026	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	150.2	143	147	0.5
3	BM-037	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	149	150	150	0.9
4	BM-044	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	153	155	154	1.5
5	BM-045	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	--	1	141	141	141	-0.4
6	BM-053	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	139	140	140	-0.5
7	BM-081	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	152	145	149	0.8
8	BM-084	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	146.6	146.8	147	0.5
9	BM-091	本次能力验证 剩余样品	ISO 14184.1-1998	购买	1	146.670	147.300	147	0.5
10	BM-097	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	138	139	139	-0.7
11	BM-114	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	143.239	142.701	143	-0.1



序号	实验室代码	补测用样品	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	z-score
12	BM-123	本次能力验证 剩余样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1.00	150.2	146.3	148	0.7
测试项目	结果数	中位值mg/kg	标准化四分位距(NIQR)mg/kg	最小值 mg/kg	最大值 mg/kg	极差 mg/kg	稳健CV %		
游离水解甲醛	124	143.5	6.8570	63	420	357	4.78		

注：1.“-”表示未提交此项；

2.表中 z 值及中位值、标准 IQR 等值均利用本次能力验证的初次统计结果，由 Microsoft Office Excel 2007 计算而得。

3.#表明  $2 < |z| < 3$ ，为有问题结果；§表明  $|z| \geq 3$ ，为不满意结果。

序号	实验室代码	补测用样品	测试依据	标准溶液来源	比色皿厚度 cm	data 1 mg/kg	data 2 mg/kg	平均值 mg/kg	D%	指定值 mg/kg
13	BM-060	测量审核用 样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1.0	167	168	168	-4	175
14	BM-072	测量审核用 样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	179	180	180	2.8	
15	BM-095	测量审核用 样品	ISO 14184.1:1998	自配	1	172	171	172	-1.7	
16	BM-119	测量审核用 样品	GB/T 2912.1-2009	购买	1	169.5	173.2	171	-1.7	

注：1.指定值由能力验证机构随机选取 10 份样品，每份样品测试 2 次后，所得的 20 个结果平均后而得，具体见附录 B 中表 B.2；

2.ID<sub>%</sub> ≤ 5 满意结果；ID<sub>%</sub> ≥ 5 不满意结果。

## 附录 B 样品制备、均匀性检验和稳定性检验

### 附录 B.1 样品制备

制备单位：北京出入境检验检疫局技术中心纺织品实验室。

制备方法：浸泡法。

制备过程：采用不含有甲醛的布料浸渍于一定浓度的甲醛溶液（37%-40%的甲醛溶液(福尔马林,分析纯)加增稠剂）一定时间取出干燥后而得。

样品保存：将裁好的样品(约 2.5g)装入密封袋，并用锡纸包裹；室温条件下避光保存。

## 附录B.2 均匀性检验

按 CNAS-GL03:2006 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》要求，从分装好的样品中随机选取 10 份试样，按照标准 GB/T2912.1-2009 测试其中游离和水解甲醛的含量，每份样品重复测试 2 次，采用单因子方差分析法对检验后的结果进行统计处理，通过 F 分布表查得  $F_{0.05}(9, 10)=3.02$ ，如果求得的  $F < 3.02$ ，表明样品之间无显著性差异，即样品是均匀的。测定结果及分析结果见表 B.1。

B.1 用于均匀性检验的测试数据及方差分析结果  
(能力验证计划样品)

测试日期：2011.4.25

样品号	测试数据 (mg/kg)			
	1	2	平均值	
1	138	135	136.5	
2	141	142	141.5	
3	139	138	138.5	
4	131	140	135.5	
5	134	136	135	
6	140	137	138.5	
7	142	140	141	
8	143	139	141	
9	136	141	138.5	
10	134	131	132.5	
总平均值	/	/	137.8	
方差统计分析结果				
方差来源	自由度	平方和	均方	F值
样品间	9	157.05	17.45	2.19
样品内	10	79.5	7.95	
F临界值 $F_{0.05}(9,10)=3.02$ ，F值结果小于3.02，表明在0.05显著性水平时，样品中的甲醛含量是均匀的。				

补测过程中部分实验室的样品为测量审核样品，其均匀性检验方法及过程同能力验证样品的均匀性检验的方法及过程。结果及分析见表B.2.

表B.2 用于均匀性检验的测试数据及方差分析结果  
(测量审核样品)

测试日期：2011.7.10

样品号	测试数据 (mg/kg)			
	1	2	平均值	
1	172	174	173	
2	178	177	177.5	
3	175	174	174.5	
4	175	173	174	
5	176	177	176.5	
6	172	177	174.5	
7	174	176	175	
8	173	175	174	
9	179	174	176.5	
10	173	179	176	
总平均值	/	/	175.2	
方差统计分析结果				
方差来源	自由度	平方和	均方	F值
样品间	9	36.05	4.00	0.76
样品内	10	52.5	5.25	
F临界值 $F_{0.05}(9,10)=3.02$ ，F值 结果小于3.02，表明在0.05显著性水平时，样品中的甲醛含量是均匀的。				

### 附录B.3 稳定性检验

#### (一) 稳定性检验依据及检验方法

按CNAS-GL 03:2006 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》中t检验法，计算两个平均值之间的一致性。按下式计算t 值：

$$t = \frac{|\bar{x}_2 - \bar{x}_1|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2} \times \frac{(n_1+n_2)}{n_1 \times n_2}}}, \text{自由度} f = n_1 + n_2 - 2$$

式中， $\bar{x}_1$ 表示第一次检测数据的平均值； $\bar{x}_2$  表示第二次检测数据的平均值；  
 $s_1$ 表示第一次检测数据的标准偏差； $s_2$ 表示第二次检测数据的标准偏差；  
 $n_1$ 表示第一次检测的测量次数； $n_2$ 表示第二次检测的测量次数。

#### (二) 稳定性检验结果统计

本次能力验证计划将均匀性检验所得结果为稳定性检验的第一次测定数据。本次能力验证的稳定性检验时间为样品寄出前、结果回收后、补测结果回收后。

稳定性检验样品抽取方法：在上述时间节点，从已分装好的样品中随机抽取三份，每份样品按照标准GB/T2912.1-2009重复测试2次，然后采用t检验公式计算t值。具体数据及分析结果见表B.3和表B.4。

B.3 用于稳定性检验的测试数据及分析结果  
(能力验证计划样品)

测试日期	Data 1 (mg/kg)	Data 1 (mg/kg)	总平均值 (mg/kg)	s	t
均匀性检验 (2011.4.25)	/	/	137.8	3.60	/
样品寄出前 (2011.5.10)	131	140	136.3	3.50	0.92
	134	136			
	137	140			
结果回收后 (2011.6.12)	141	140	137.8	3.76	0.21
	133	134			
	137	142			

测试日期	Data 1 (mg/kg)	Data 1 (mg/kg)	总平均值 (mg/kg)	s	t
补测结果 寄出前 (2011.7.26)	132	138	135.3	6.28	1.08
	133	147			
	131	131			
补测结果 回收后 (2011.8.19)	139	138	139.2	1.72	1.08
	139	142			
	137	140			
t <sub>0.05</sub> (24)=2.06, 样品与均匀性检验结果比较t<2.06,即t<t <sub>0.05</sub> (24),样品稳定					

B.4 用于稳定性检验的测试数据及分析结果  
(测量审核样品)

测试日期	Data 1 (mg/kg)	Data 1 (mg/kg)	总平均值 (mg/kg)	s	t
均匀性检验 (2011.7.10)	/	/	175.2	2.16	/
补测样品 寄出前 (2011.7.26)	177	172	174.2	2.56	0.93
	173	177			
	171	175			
补测结果 回收后 (2011.8.19)	177	172	173.3	2.34	1.80
	173	177			
	171	175			
t <sub>0.05</sub> (24)=2.06, 样品与均匀性检验结果比较t<2.06,即t<t <sub>0.05</sub> (24),样品稳定					

## 附录 C 相关文件

### 附录C.1 作业指导书

## 纺织品中游离水解甲醛含量的测定

### 作业指导书

纺织品中游离水解甲醛含量的测定(计划编号:P00012-2011-T01)是由北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心作为 CNAS 认可的能力验证提供者(PT0012)开展的能力验证计划。在本次能力验证计划中,贵实验室的代码为\_\_\_\_\_。

对样品进行测试之前,请仔细阅读以下内容。

#### 1.样品

(1) 每个参试实验室均会收到 1 块 咖啡色 测试样品,约 2.5g。

样品用聚乙烯自封带封装,自封袋外包有锡纸(以防甲醛通过袋子气孔散发)。锡纸上贴有样品编号(样品编号同实验室代码)。

(2) 参试实验室收到样品后应对样品外包装是否破损进行察看,并将察看结果填写在《样品接受确认表》中,《确认表》填写完毕后,可立即传真至我中心或随结果报告单一同邮寄回我中心均可;如若出现严重破损影响测试结果时,请及时与我中心工作人员联系,以便寄发包装完好的新样品。

(3) 对于收到样品后暂时不能或不便立即安排测试的实验室,不可将样品从包装袋中取出,更不可将其随意放置,需将样品存放于阴凉干燥处(温度需低于 30℃)直至测试开始。

#### 2.测试

(1) 此次能力验证计划的测试项目为纺织品中游离水解的甲醛测定,测试方法为水萃取法。

(2) 在此次能力验证计划中实施方要求各实验室在收到样品后先将样品(不拆开外包装)放于阴凉干燥处保存,待到样品温度与室内温度(不超过 30℃)接近后再将样品从包装袋中取出进行测试;建议各实验室将样品从其包装袋中取出后立即安排试验测试其中甲醛含量,以避免因环境不同而对结果有重大影响。

(3) 建议采用如下标准:

ISO 14184.1-1998 《Textiles-Determination of formaldehyde-Part1: Free and hydrolyzed formaldehyde (water extraction method)》或 GB/T 2912.1-2009 《纺织品甲醛的测定 第1部分: 游离和水解的甲醛(水萃取法)》

参试实验室如若使用其它标准或方法, 需在结果报告中注明。

(4) 试样按照所选定的检测标准进行前处理, 实验用试剂应按照标准要求进行配置及保存, 避免由于试剂过期或长期放置后性质有所变动而造成结果有误差或偏离的情况发生。

(5) **本次实验无需进行双甲酮确认试验; 无需扣除样品空白, 但需扣除试剂空白。**

### 3.结果报告

(1) 填写测定结果报告单时, 需将两次测试结果及其平均值同时填入结果报告单中; 测试结果要求保留至整数, 单位为 mg/kg; 结果报告单中测试结果不可用“<”或“>”或“未检出”表示。

(2) 请附上测试时所用标准物质的稀释过程、最终浓度、标准物质浓度的测试方法和结果(原始数据和记录)及相应的校正曲线; 所用标准物质若为实验室自行配制, 请附上操作步骤及所配浓度。

(3) 请尽可能地将报告单中要求内容填写完全, 以便于我们收到检测报告后的数据统计及分析, 试验过程中若存在报告单中未体现的其他的与试验有关的信息, 请在对结果进行反馈时一并提供。

(4) 请务必于 2011 年 月 号之前, 将结果报告单及相关试验数据(详细内容见上述(2)、(3)两条), 一并反馈至下列地址, 逾期将不再接受数据反馈。

单 位: 北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心  
地 址: 北京市朝阳区甜水园街 6 号 1810 室 100026  
联系人: 王 静  
Tel/Fax: 010-58648737/58619213  
Email: hi\_wangjing@163.com



附录 C.2 被测物品接收状态确认表

BJTC-PIV-js003-0-1

被测物品接收状态确认表

参试实验室指定代码:

能力验证计划名称	纺织品中游离水解甲醛含量的测定		
组 织 机 构	北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心 (BJCIQTC)		
发 送 机 构	北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心 (BJCIQTC)		
电 话 / 传 真	010-58648737 010-58619213	联 系 人	王 静
发 送 日 期		运输单据号码	
发 送 状 态	<input checked="" type="checkbox"/> 完好 <input type="checkbox"/> 不完好	发送人签名	
接收实验室名称:			
联系地址:			
邮编:			
联系电话/传真:			
联系人:		接收人签名:	
接收时, 被测物品状态是否良好:            是 <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/>			
如需要, 对接收状态的详细说明:			

附录 C.3 测定结果报告单

BJTC-PIV -js021-0-1

纺织品中游离和水解甲醛含量  
测定结果报告单

单位名称: \_\_\_\_\_

实验室代码: \_\_\_\_\_

样品名称		检测标准		样 品 粘 贴 处
仪器名称		检测日期		
仪器型号		检测波长		
标准溶液来源	购买 <input type="checkbox"/> 自配 <input type="checkbox"/>	比色皿厚度	_____ cm	
测 定 结 果				
	测定量(mg/kg)		回收率	备注
1			/	
2				
平均结果				
<p>请提供下列资料:</p> <p><input type="checkbox"/>如果偏离作业指导书中指定标准, 请提供此次能力验证活动试验所用标准号、标准名称及内容</p> <p><input type="checkbox"/>标准物质配制、标定、稀释过程</p> <p><input type="checkbox"/>校正曲线及校正方程式</p> <p><input type="checkbox"/>原始数据及计算过程(仪器自动计算需提供自动计算结果报告)</p> <p><input type="checkbox"/>其他与本次测定有关的数据</p>				
测试人:	日期:	复核人:	日期:	

实验室负责人签名:

实验室 (盖章)  
年 月 日

2008年03月01日实施

第一版

## 附录 D 参考文献

- [1] CNAS RL 02:2010 《能力验证规则》
- [2] CNAS GL 02:2006 《能力验证结果的统计处理和评价指南》
- [3] CNAS GL 03:2006 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》

-----以下无内容-----