

实验室间比对计划

结果报告

CTFPMTIC IC-202201

深圳市周大福珠宝制造有限公司

贵金属检测中心

2022年05月

比对计划及组织机构信息

比对计划名称：银合金中银含量的测定（滴定法）（800‰~999‰）

比对计划编号：CTFPMTC IC-202201

组织机构名称：深圳市周大福珠宝制造有限公司贵金属检测中心

负责人：易琳

联络人：陈小媚

电话：0755-25260776

E-mail: pmtc@ctf.com.cn

联系地址：深圳市盐田区北山道146号北山工业区二期周大福研发生产大楼9楼

计划组成员：易琳、罗志高、陈小媚

计划协调人：陈小媚

统计分析：罗志高

技术支持：易琳、罗志高

报告批准人：

单位公章：



目 录

一 前言.....	1
二 本次计划特点.....	1
三 统计分析的设计及能力的评价.....	2
四 统计处理结果.....	3
五 技术分析和技术建议.....	4
附录A 检测结果和统计处理数据表	5
附录B 实验室间Z值结果走势点状图.....	7
附录C 样品制备.....	10
附录D 相关文件.....	12
附录E 参考文献	15

一. 前 言

本报告总结了 CTFPMTC IC-202201 的银合金中银含量的测定(滴定法)(800%~999%)实验室间比对计划的结果。

本次比对活动由深圳市周大福珠宝制造有限公司贵金属检测中心主导实施,主要负责此次比对计划方案的制定与实施、比对样品制备与发放及对各实验室的检测结果进行客观、公正地汇总、分析等。若各实验室检测结果存在可疑,应仔细认真地检查报出偏离的原因;若结果离群,应查找原因,进行整改。

二. 本次计划特点

1. 目的和意义

本次计划的目的是帮助实验室发现日常检测中存在的问题,提高实验室的测试水平。通过此次实验室间比对,有助于实验室发现、分析并解决检测工作中存在的问题,以进一步提高检测技术和加强实验室管理,尤其是当实验室的检测结果显示出不满意状况时,更要从中查找原因,采取措施,保证日常检测结果的准确、可靠。

2. 参加实验室范围

参加本次实验室间比对的实验室共有24家,其中有18家经CNAS认可,占总数的75%。

3. 样品特点

每个参加实验室均收到银样品1件或2件,均为片状,含量范围在800%~950%之间,样品常温保存性能稳定。发送样品前,进行了均匀性检验,相关数据见附录C,检测结果显示样品均匀,本次实验室间比对结果报告中出现的离群值不是由样品的差异所致。

4. 计划测试项目和要求

本次比对测试项目为银合金中银含量的测定,推荐采用GB/T 17832-2021或GB/T 11886-2015测试方法。在向每个参加实验室发送检测样品的同时,将《实验室间比对计划指导书》、《试验结果报告表》、《样品接收状态确认表》等作业文件以邮件形式发至各联系人邮箱。要求各参加实验室根据计划指导书的要求结合各实验室的工作进行检测,并在规定期限内上报检测结果,所有材料见附录D。

5. 保密性要求

为了保护参加实验室的权益,每个参加实验室被随机分配一个代码。本报告中对每个参加实验室均以代码表示,不显现各实验室名称。

6. 日程安排

1. 2022.04成立工作小组,并制定“实验室间比对计划设计方案”。
2. 2022.04完成比对样品的制备后向参加单位发出比对样品、《样品接收状态确认表》、《实验室间比对计划指导书》、《试验结果报告表》,《样品接收状态确认表》要求各实验室收到后3日内返回工作组。
3. 2022.04报告截止日期。各实验室应在此日期前寄回“试验结果报告表”及测试样品。

- 2022.04汇总实验室数据，统计人员对比对结果进行统计分析。
- 2022.05提出“实验室间比对计划结果报告”。

三. 统计分析的设计及能力的评价

为了评定所参加实验室的结果，按照《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》(CNAS-GL002:2018)要求，本次实验室间比对以每个实验室报告的样品检测结果为基础，以Z比分数(Z值)来衡量各个实验室的检测结果在一组结果中的相对离散程度。

稳健 Z 比分数法

$$Z = \frac{x-X}{\text{标准 IQR}}$$

x 为参加者的测量结果；

X 为参加者的测量结果的中位值；

标准 IQR 所有结果稳健统计出的标准化四分位间距。标准 IQR=0.7413*(Q3-Q1)

本次实验室间比对计划以Z比分数评价实验室的结果，即：

$|Z| \leq 2$ 为满意结果

$2 < |Z| < 3$ 为有问题或可疑结果

$|Z| \geq 3$ 为不满意结果(离群值)

为了使参加实验室的结果明显、直观、便于比较，本报告给出了检测结果统计数据表(附录 A.1)和 Z 值点状图(附录 B)。通过检测结果统计处理表和 Z 比分数点状图可以清晰地看到实验室结果间的差异，了解其结果在本次计划中所处的水平。

四. 统计处理结果

1. 统计参数

本次实验室间比对共有24家实验室参与，其中有9家同时采用GB/T 17832-2021及GB/T 11886-2015测试方法提供了测试结果，结果及参数统计汇总情况如下表1：

表1：本次实验室间比对的结果及参数统计（单位：%）

检测项目	测试方法	结果数	平均值	标准偏差	最大值	最小值	极差
银含量	电位	18	851.4	0.63	852.8	850.1	2.7
	手工	15	852.0	2.16	857.0	848.8	8.2

2. 结果情况综述

参加此次比对实验的24家实验室共33个检测结果，具体情况如下表2：

表2：本次实验室间比对各实验室检测结果统计

检测项目	测试方法	$ Z \leq 2$ 满意	$2 < Z < 3$ 存疑	$ Z \geq 3$ 不满意	满意占比率 (%)
银含量	电位	15	09、16	02	83.33
	手工	12	18、20	12	80

注：实验室代码为09、16、18、20、12出现存疑及不满意，做了补测结果均为满意。

五. 技术分析和技术建议

1 技术分析

本次实验间比对各家实验室使用电位滴定法和手工滴定法测定首饰银含量。对于电位滴定法，实验室代码为02的比对结果为离群，实验室代码为09、16的比对结果为存疑，其余实验室均为满意值；手工滴定法的比对，实验室代码为12的比对结果为离群，实验室代码为18、20的比对结果为存疑，其余实验室均为满意值；在分析原因后，第二次检测均取得满意值，可能的原因包括以下几个方面：

(1) 仪器设备的影响

各家实验室所用仪器设备不尽相同，这些仪器的精度引入的不确定度会对检测结果产生一定的影响。

(2) 人员对终点判断的差异

有15家实验室采用GB/T 11886-2015伏尔哈特法检测，因为每个人对颜色的突变判断存在着一定的差异，所以导致结果也存在一定的偏差。

2 技术建议

选用合格的实验仪器，减少误差；确保仪器在使用前进行校准，并定期维护核查，使用时一定要严格按照实验步骤进行。

在终点判断方面，应专心、细心观察实验现象，减少终点判断的误差，避免肉眼判断造成的偏差。

选用合格的标准物质，确保标准物质的符合性；

定期对检测人员进行培训与考核，以保证具有实验室比对的能力，尽可能消除实验人员之间的操作误差引入的系统误差。

附录A.1

检测结果和统计处理数据表（电位）

测试项目	测试方法	实验室代码	平行结果1 (%)	平行结果2 (%)	平行结果3 (%)	平均值 (%)	Z 值	评价	
银含量	GB/T 17832-2021	02	852.2	853.2	852.9	852.8	3.40§	不满意	
		04	851.2	852.1	852.2	851.8	1.06	满意	
		05	851.4	851.1	851.8	851.4	0.12	满意	
		06	851.0	851.1	851.6	851.2	-0.35	满意	
		08	851.5	851.5	851.3	851.4	0.12	满意	
		09	850.1	850.6	849.5	850.1	-2.93*	存疑	
		10	850.9	851.1	851.5	851.2	-0.35	满意	
		11	851.4	851.8	852.0	851.7	0.82	满意	
		13	851.8	851.5	851.2	851.5	0.35	满意	
		14	851.7	851.3	852.0	851.7	0.82	满意	
		15	850.8	851.5	850.9	851.1	-0.59	满意	
		16	850.1	850.4	850.0	850.2	-2.70*	存疑	
		17	851.1	850.9	850.9	851.0	-0.82	满意	
		20	851.7	851.2	852.0	851.6	0.59	满意	
		GB/T 17832-2008	21	851.8	851.0	852.7	851.8	1.06	满意
		GB/T 17832-2021	22	851.0	850.9	850.0	850.6	-1.76	满意
23	851.2		851.3	851.3	851.3	-0.12	满意		
GB/T 18996-2003	24	850.5	850.6	851.2	850.8	-1.29	满意		
中位值		高四分位数		低四分位数		四分位间距 IQR		标准四分位间距	
851.4		851.7		851.0		0.7		0.5	
测试项目	测试方法	实验室代码	平行结果1 (%)	平行结果2 (%)	平行结果3 (%)	平均值 (%)	Z 值	评价	
银含量	GB/T 17832-2021	09	851.1	851.2	850.9	851.1	-0.59	满意	
		16	851.4	851.3	851.3	851.3	-0.12	满意	

注：实验室代码为02、09、16出现存疑及不满意，其中09、16做了补测结果均为满意。

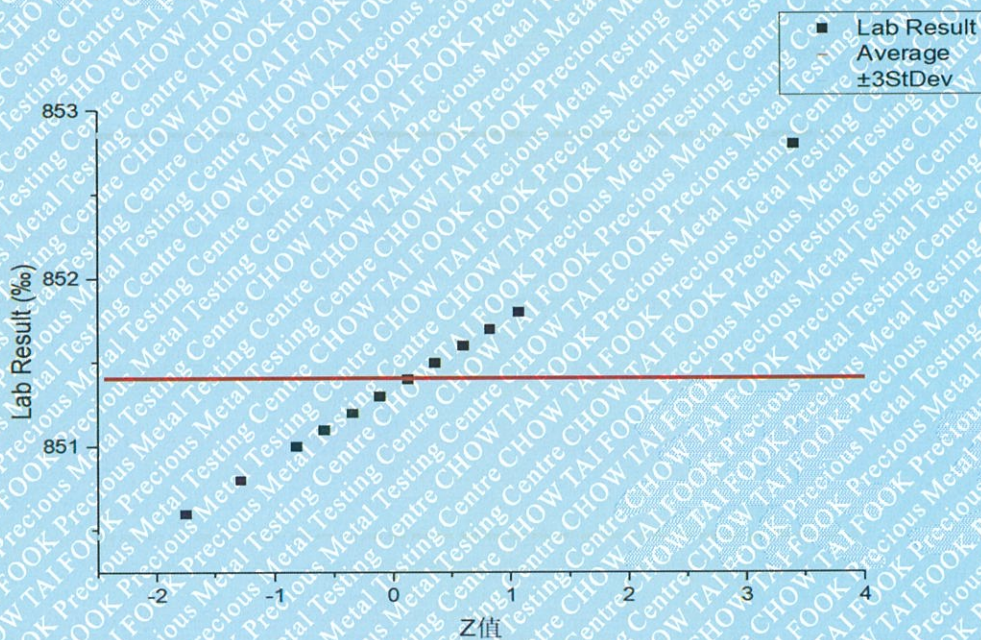
检测结果和统计处理数据表 (手工)

测试项目	测试方法	实验室代码	平行结果 1 (%)	平行结果 2 (%)	平行结果 3 (%)	平均值 (%)	Z 值	评价
银含量	GB/T 11886-2015	01	850.1	850.2	850.1	850.1	-1.59	满意
		02	850.6	850.8	850.7	850.7	-1.11	满意
		03	854.1	853.6	853.3	853.7	1.27	满意
		04	851.3	852.5	852.5	852.1	0.00	满意
		05	851.0	851.1	850.7	850.9	-0.95	满意
		06	852.3	853.1	852.2	852.2	0.08	满意
		07	853.1	851.8	852.2	852.4	0.24	满意
		09	850.8	851.5	850.8	851.0	-0.87	满意
		12	856.9	857.3	856.7	857.0	3.89§	不满意
		13	852.6	852.0	853.3	852.6	0.40	满意
		15	851.8	850.9	851.1	851.3	-0.63	满意
		17	849.6	849.6	849.9	849.7	-1.90	满意
		18	856.0	855.9	854.9	855.6	2.78*	存疑
19	852.6	852.3	852.5	852.4	0.24	满意		
20	848.0	848.8	849.5	848.8	-2.62*	存疑		
中位值		高四分位数		低四分位数		四分位间距 IQR		标准四分位间距
852.1		852.5		850.8		1.7		1.3
测试项目	测试方法	实验室代码	平行结果 1 (%)	平行结果 2 (%)	平行结果 3 (%)	平均值 (%)	Z 值	评价
银含量	GB/T 11886-2015	12	851.0	850.5	850.9	850.8	-1.03	满意
		18	852.7	851.9	851.3	852.0	-0.08	满意
		20	852.0	852.1	851.9	852.0	-0.08	满意

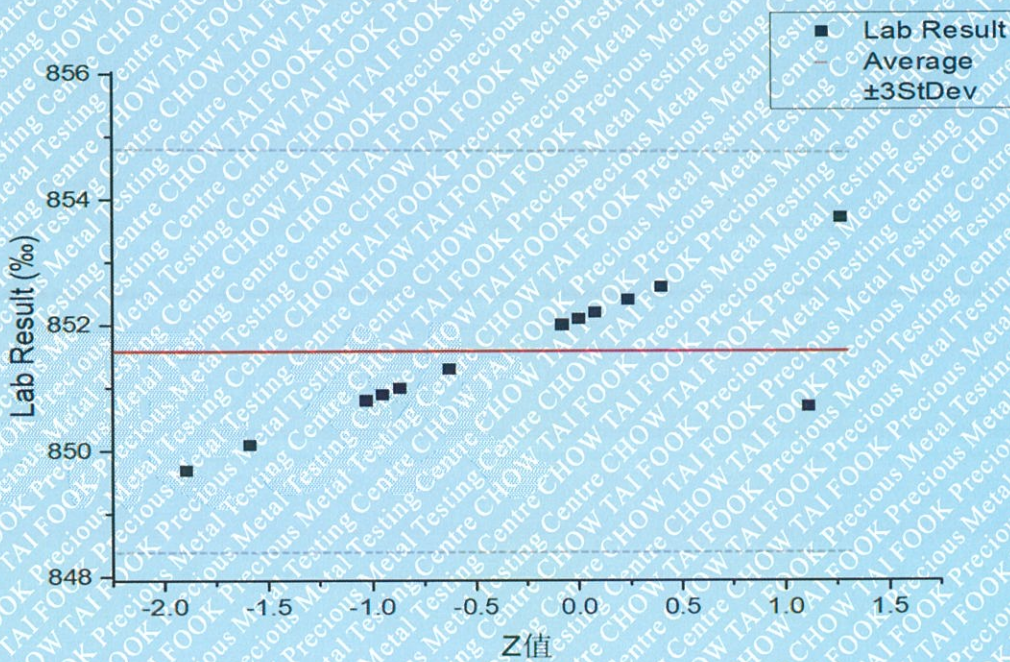
注：实验室代码为12、18、20出现存疑及不满意，做了补测结果均为满意。

附录B

实验室内Z值结果走势点状图（电位）



实验室内Z值结果走势点状图（手工）



参加此次比对的单位（随机排序）：

深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司 广东省深圳市龙岗区布澜路 31 号李朗珠宝园 B5 栋 101
国家珠宝玉石首饰检验集团有限公司深圳实验室 广东省深圳市罗湖区贝丽南路四号国检珠宝大厦 14 楼 1408
深圳市珠宝首饰检测中心 深圳市盐田区保税国家珠宝文化创意产业基地 21 栋南 8 楼
深圳市点金贵金属精炼有限公司 广东省深圳市宝安区石岩街道园美社区坑尾大道磁通工业园
苏州晴金金银珠宝检验有限公司 苏州工业园区创投工业坊 59 幢
广东顺德周大福珠宝制造有限公司贵金属检测中心 佛山市顺德区伦教街道办事处荔村村委会伦福路 1-3 号之五
周大福珠宝文化产业园（武汉）有限公司黄陂分公司 贵金属检测中心 湖北省武汉市黄陂区川龙大道 8 号
国家金银制品质量监督检验中心（南京）/深圳市宁深检验检测技术有限公司 深圳市龙岗区布澜路 31 号李朗珠宝园 A4 栋 14 楼
深圳市计量质量检测研究院轻工与化学产品检测所 深圳市光明区新湖街道办楼村前海旭发工业园 6 栋
深圳市翠绿黄金精炼检测中心 广东省深圳市龙岗区园山街道西坑百达街 4-1
深圳市众恒隆实业有限公司实验室 广东省东莞市凤岗镇五联村金银珠宝产业园 A 栋 1 号门 3 楼
深圳百泰投资控股集团有限公司检测中心 广东省深圳市盐田区北山道北山工业区 2 期百泰集团大楼 6 楼
天津市产品质量监督检测技术研究院 天津市华苑产业园开华道 26 号
广东省珠宝玉石及贵金属检测中心 广东省广州市东风东路 751 号综合检测大楼 3 楼
广东省金银珠宝检测中心有限公司 广东省广州市越秀区农林下路 81-3 中铁大厦二楼
天津市产品质量监督检测技术研究院 广东省深圳市罗湖区水贝工业区 15 栋 C 区 7 楼 701 室，702 室，703 室（实验室）及业务接待厅
深圳市周大福珠宝制造有限公司贵金属检测中心 广东省深圳市盐田区北山道 146 号北山工业区二期周大福研发生产大楼 9 楼

深圳市金正龙科技有限公司 深圳市龙岗区宝龙街道同乐社区大坑路 12 号谷坤纳米工业园
周生生珠宝（佛山）有限公司顺德化验所 广东省佛山顺德伦教新熹四路北 3 号
中恒诺贵金属检测有限公司 山东省招远市金晖路 289 号
华津国检（深圳）金银珠宝检测中心有限公司 广东省深圳市罗湖区翠竹街道贝丽北路水贝工业区 15 栋 7 楼
深圳市达启晟科技有限公司 深圳市坪山区创新广场 2e
深圳市甘露珠宝首饰检测中心 深圳市龙岗区李朗国际珠宝园 B6 栋
广州利桦珠宝有限公司实验室 广东省广州市番禺区钟村街市广路钟二村路段 47 号利桦中心

附录C

样品制备

1. 样品制备说明

本次实验间比对样品由组织方深圳市周大福珠宝制造有限公司贵金属检测中心负责完成，样品呈片状，每件重约1.5g。样品经多次熔融确保均匀，常温下物理化学性能稳定。

2. 均匀性检验报告

从制备的样品中随机抽取10件进行均匀性验证。每件样品用电位滴定法测试，记录下测试结果，并采用单因子方差分析统计方法进行数据分析，其计算公式如下：

组间平方和：

$$SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

组内平方和：

$$SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

总的测试次数：

$$N = \sum_{i=1}^m n_i$$

自由度：

$$f_1 = m - 1 \quad f_2 = N - m$$

统计量F：

$$F = \frac{SS_1 / f_1}{SS_2 / f_2}$$

根据自由度 (f_1, f_2) 及给定的显著性水平 α (一般取 $\alpha=0.05$)，由表查得临界的 F_α 值，再与公式算得的F值进行比较。分析结果见下表3：

表3：试验样品均匀性验证结果

3. 稳定性检验报告

因比对样品化学性质稳定，且比对周期较短，在一般的运输与储存下，对检测的特性量不会产生影响，样品稳定性能满足比对计划的需求。

验证项目	样品均匀性验证			检测对象	银含量
实施人	罗志高	实施日期	2022/2/28	样品编号	C010-22-0013
验证方法描述	随机抽取10个样品，每个样品用GB/T 17832-2008各测试3次，将数据收集后进行分析。				
检测结果 (%)	1	2	3	结果的和	结果均值
样品序号					
1	851.8	851.3	851.2	2554.3	851.4
2	850.9	850.7	850.2	2551.8	850.6
3	851.0	851.4	850.7	2553.1	851.0
4	850.6	850.6	850.9	2552.1	850.7
5	851.6	851.6	851.2	2554.4	851.5
6	850.5	851.5	851.3	2553.3	851.1
7	850.7	851.3	850.5	2552.5	850.8
8	851.4	850.7	851.2	2553.3	851.1
9	850.9	850.2	850.6	2551.7	850.6
10	850.7	850.0	851.3	2552.0	850.7
总平均值 (%)	851.0				
方差分析结果					
方差来源	自由度	平方和 (SS)	均方 (MS)	F值	
组间	9	2.93500	0.326111	2.08	
组内	20	3.14000	0.157000		
F临界值	2.39	显著性水平	0.05		
分析结论	F临界值 $F_{0.05}(9, 20) = 2.39$ ，计算的F值为2.08， $2.08 < F$ 临界值(2.39)，这表明在0.05显著水平时，样品是均匀的。				

附录D.1

实验室间比对计划指导书

CTFPMTIC-202201 银合金中银含量的测定（滴定法）（800‰~999‰）

本次实验室比对计划中，贵实验室的代码为 XX 。

为保证实验室比对计划的顺利进行，请参加单位认真阅读并遵循下列事项：

1. 比对物品说明

1.1 本计划为参加实验室提供银样品，批次为 C010-22-0013，含量范围在 800‰~950‰之间。如参与 GB/T 17832-2021、GB/T 11886-2015 两个方法则分别填写《试验结果报告表》，届时将所有余样退回我中心。

1.2 样品用试样袋包装，通过特快专递于2022年04月xx日发出。各实验室在收到样品时，应首先对样品是否完好进行确认。同时请填写《样品接收状态确认表》，并将其用电子邮件发送至我方。

2. 检测要求

2.1 检测前可将样品压片剪碎，以便减小偏差。

2.2 各实验室如无特殊偏离要求，建议采用 GB/T 17832-2021、GB/T 11886-2015 检测样品。

3. 结果反馈

3.1 测试结果在《试验结果报告表》报出，检测结果以‰表示，**保留小数点后1位。**

3.2 各实验室应于收到样品后的**5个工作日内完成测试并提交《试验结果报告表》**，未按期提交结果的实验室，其结果将不列入统计。

3.3 实验后剩余样品、《样品接收状态确认表》、《试验结果报告表》及贵单位检测报告（如有）采用快递方式交回组织方。

3.4 《试验结果报告表》可通过来电等方式向本单位索取电子档。

3.5 在本次实验室比对计划实施过程中，各实验室应独立完成测试。

3.6 若有疑问，请随时咨询联系人。

联络方式：

扫描右侧二维码关注微信公众号“贵金属检测中心”，可查阅相关实验室间比对活动进展。

地 址：深圳市盐田区北山道 146 号北山工业区二期周大福研发生产大楼 9 楼

邮 编：518000

联系人：陈小媚

电 话：0755-25260776

E-mail: chenxiaomei@ctf.com.cn



深圳市周大福珠宝制造有限公司

贵金属检测中心

2022 年 xx 月 xx 日

附录 D.2

试验结果报告表

CTFPMTIC IC-202201 银合金中银含量的测定（滴定法）（800%~999%）

实验室名称：_____ 代码：_____

试验依据的标准：_____

该项目是否认可：是，否

样品编号	样品重量 (g)		试验结果 (%) 保留小数点后 1 位			
	测前	测后	1	2	3	平均值

注：不得涂改试验结果。

检测过程中出现的问题或异常现象：_____

试验日期：_____年____月____日 环境温度：_____℃ 相对湿度：_____%

仪器厂商：_____

仪器型号：_____ 上次检定/校准日期：_____年____月____日

试验员（正楷签字）：_____

批准人（签字）：_____

检测专用章：_____

附录D.3

样品接收状态确认表

样 品 编 号			
发 送 单 位			
电 话		邮 箱	
发 送 日 期		发 送 人	
被 测 样 品 状 态 描 述			
接收实验室名称		代 码	
联 系 地 址			
联 系 电 话		联 系 人	
接收时，被测物品状态是否良好： 是 <input type="checkbox"/> ； 否 <input type="checkbox"/>			
接收人签名： _____ 接收时间： _____			
如需要，对接收状态的详细说明：			

附录E

参考文献

- [1]. CNAS-RL02:2018 《能力验证规则》
- [2]. CNAS-GL002:2018 《能力验证结果的统计处理和评价指南》
- [3]. CNAS-GL003:2018 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》
- [4]. GB/T 28043-2019 《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》