



洗涤剂中总五氧化二磷的测定 能力验证最终报告

(CNCA-23-08)

Final report on the validation of the determination ability of total
phosphorus pentoxide in detergents

宁波海关技术中心 编制
2023 年 10 月

目 录

1 前言	3
2 计划概述	3
2.1 项目简介	3
2.2 参加实验室概况	4
2.3 方案设计	6
2.3.1 样品设计	6
2.3.2 样品的准备、包装、标识和发放	6
2.3.3 样品均匀性和稳定性	6
2.3.4 检测方法	7
2.4 作业指导书与保密措施	7
2.5 计划日程安排	7
3 统计设计与评价方法	8
4 检测结果统计和能力评价	9
4.1 本次能力验证的总体情况	9
4.2 强制参加实验室的统计结果	10
4.3 统计图表	10
5 技术分析与建议	10
5.1 检测方法	10
5.2 实验室结果的影响因素分析	10
6 总结	11
6.1 本次能力验证的特点	11
6.2 存在的问题和建议	12
7 能力验证计划组织者、协调者	13
7.1 计划组织者	13
7.2 计划协调者	13
7.3 专家顾问组	13
7.4 计划实施人员信息	13
8 依据文件及标准规范	13

9 附录 14

 附录 A 实验室的检测结果及统计评价 14

 附录 B 能力验证结果统计图示 17

 附录 C 均匀性和稳定性检验 18

 附录 D 作业指导书 21

1 前言

“洗涤剂中总五氧化二磷的测定”项目（CNCA-23-08）是国家市场监督管理总局组织的 2023 年国家级检验检测机构能力验证计划项目之一，由宁波海关技术中心负责具体协调与实施。该项目旨在了解检验检测机构在洗涤剂中总五氧化二磷的测定检测领域的整体水平，识别和掌握实验室间存在的差异，加强重点领域实验室能力建设，督促其保持和带动同行业的整体检测水平。

国家市场监管总局在（市监检测发[2023]27）号《市场监管总局办公厅关于开展 2023 年国家级检验检测机构能力验证的通知》中指出，参加国家级能力验证的检验检测机构应当按照项目承担单位的要求，真实、客观、及时报送检验检测结果。对未按要求参加能力验证及能力验证结果不合格的检验检测机构，市场监管总局将依据《检验检测机构资质认定管理办法》《检验检测机构能力验证管理办法》等相关规定督促其进行整改和验证。同时，市场监管部门将按照信用监管、分类监管要求，对未按要求完成整改和验证的检验检测机构加大监督抽查频次。

国家市场监管总局对本次能力验证计划具有最终解释权，能力验证计划的结果和报告内容未经过国家市场监督管理总局同意不得用于其他目的。

2 计划概述

2.1 项目简介

洗涤用品中的磷含量来源于配方中的聚磷酸盐和焦磷酸盐等，作为常用的络合助剂，具有优异的软化水质、分散污垢、缓冲碱剂及抗结块性能等特点。但是含磷高的洗涤剂进入水体后可能会导致富营养化，引发赤潮等破坏水体生态环境。

目前，一些发达国家已禁止生产含磷洗涤剂，我国也提倡无磷洗涤剂的生产，并对洗涤剂中的磷含量做了严格规定，如标准 GB/T 13171.1-2022《洗衣粉 第 1 部分：技术要求》、QB/T 1224-2012《衣料用液体洗涤剂》及 QB/T 4535-2013《织物柔顺剂》等均对总五氧化二磷含量进行了限制，总五氧化二磷含量 $\leq 1.1\%$ 。在标准 GB/T 13173-2021《表面活性剂 洗涤剂试验方法》进一步明确了含皂和不含皂洗涤剂总五氧化二磷含量测定的不同处理方式。因此准确测定洗涤剂中总五氧化二磷具有十分重要的意义。

通过此次计划，各参加实验室不但可以了解自身的检测能力，还能找到与同类实验室间的差距，促进实验室进一步提高检测技术能力和实验室管理水平，同时便于国家市场监管总局对该领域获认可实验室的监管。

2.2 参加实验室概况

本次能力验证计划共有 16 个省（自治区）、直辖市的 75 家实验室报名参加（8 家非强制参加实验室中途退出）。有 67 家实验室反馈了检测结果，其中 54 家属于强制参加，占反馈实验室总数的 80.6%，13 家实验室自愿报名，占报名实验室总数的 19.4%。参加实验室按地域分布情况见表 1，主要集中在广东、北京、江苏、浙江等省市。

参加本次能力验证的实验室中，按实验室类型划分可以分为国家中心 28 个，占报名实验室总数的 37.3%；社会检测机构 23 个，占报名实验室总数的 30.7%；海关系统 12 个，占报名实验室总数的 16.0%；市场监督 9 个，占报名实验室总数的 12.0%；研究院所 3 个，占报名实验室总数的 4.0%。具体情况见表 2。

表 1 参加能力验证实验室的地域分布情况

地区	参加实验室数量	地区	参加实验室数量
广东	25	北京	10
江苏	5	浙江	5
天津	5	山东	4
重庆	4	上海	3
辽宁	3	湖北	3
福建	2	吉林	2
山西	1	湖南	1
河北	1	黑龙江	1

表 2 参加能力验证实验室的类型分布情况

类型	参加实验室数量/个	所占比例/%
国家中心	28	37.3
社会检测	23	30.7
海关系统	12	16.0
市场监督	9	12.0
研究院所	3	4.0

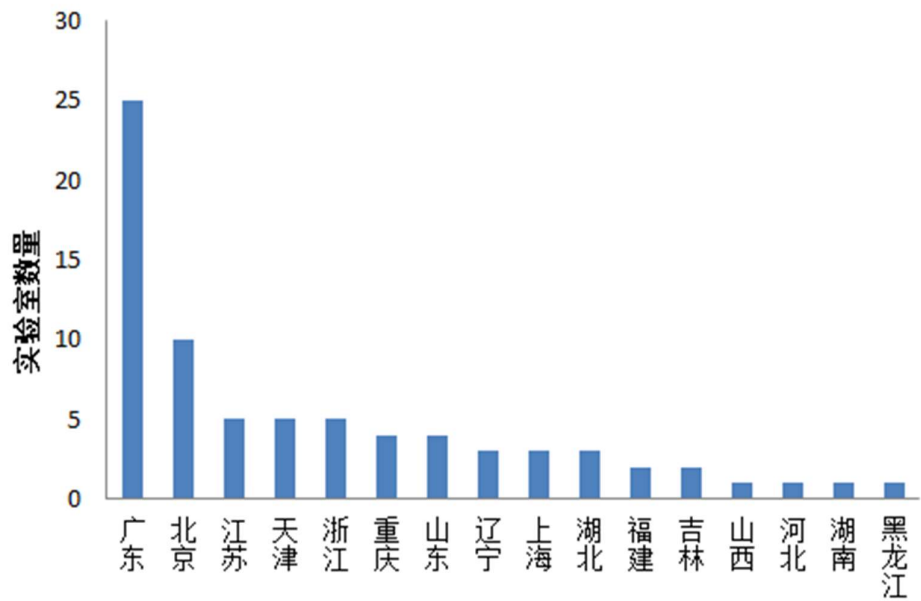


图 1 参加实验室地域分布

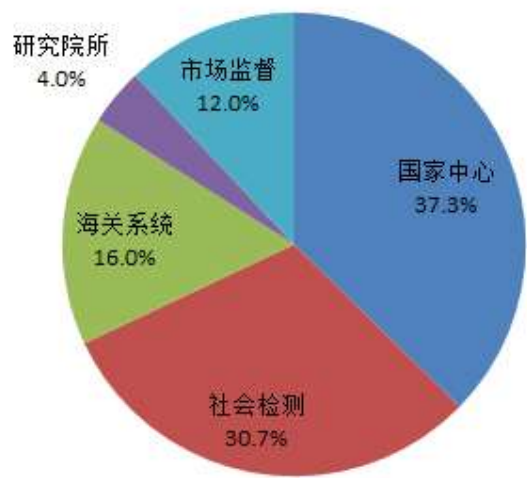


图 2 参加实验室类型分布图

2.3 方案设计

方案设计遵循 GB/T 27043-2012《合格评定 能力验证的通用要求》、GB/T 28043-2019《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能力评价指南》、CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》、《市场监管总局办公厅关于开展 2023 年国家级检验检测机构能力验证的通知》（市监检测发[2023]27 号）等要求和规定。

2.3.1 样品设计

本次能力验证计划综合考虑洗涤剂中总五氧化二磷的测定要求和日常工作中实际检测的样品情况，挑选一份含皂液体洗涤剂和一份不含皂液体洗涤剂作为能力验证样品。

本次能力验证计划共使用 2 组样品，A 样、B 样。两组样品试样处理方式不同，为防止实验室串通，每家实验室发放两份样品（A 白色（含皂）、B 粉色（不含皂）各一份），A 样含皂洗涤剂作为统计样，B 样不含皂洗涤剂作为干扰样（不纳入最终统计）。

2.3.2 样品的准备、包装、标识和发放

2023年7月，按照GB/T 13173-2021《表面活性剂 洗涤剂试验方法》取得代表性样品含皂洗涤剂和不含皂液体洗涤剂各一份，分别将样品倒入2L金属桶，用宽叶式搅拌器搅拌60min，静置10min待泡沫消除后用16mL塑料瓶进行分装，每个容器分装约12 g，并加贴标签，置于阴凉避光处保存，见图3。其中A样（含皂）共制得130份，对这些样品加贴唯一性编号，编号为CNCA-23-08-A001~CNCA-23-08-A130；B样（不含皂）共制得130份，对这些样品加贴唯一性编号，编号为CNCA-23-08-B131~CNCA-23-08-B260。装有样品的塑料瓶用塑料气泡膜包裹后，放入纸质快递盒中，见图4。

样品经均匀性和其它有关验证合格后，测试样品于 2023 年 7 月底以快递的方式邮寄到各参加实验室，每个实验室各发放一份 A、B 样，并同时附上作业指导书、结果报告单文件。

2.3.3 样品均匀性和稳定性

样品的均匀性按照 CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》的要求进行。

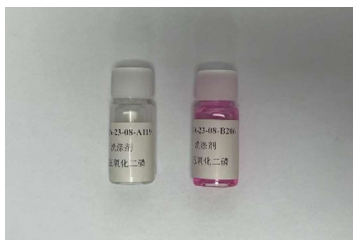


图 3 样品示意图



图 4 包装示意图

样品的均匀性检验：2023 年 7 月初，对均匀性检验试样按标准 GB/T 15000.3-2008《标准样品工作导则(3)标准样品 定值的一般原则和统计方法》进行随机顺序的检验，A 组随机抽取 10 份样品，依照 GB/T 13173-2021《表面活性剂洗涤剂试验方法》6.2 磷钼蓝比色法，测定样品中的总五氧化二磷含量，根据 F 检验和 0.3σ 准则评价样品的均匀性。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：按照 CNAS-GL003:2018，采用 t 检验和 0.3σ 准则评价样品的稳定性。在能力验证样品发送前，为检验运输条件（远距离运输、温湿度）可能造成的影响，分别从制备的两组样品中各随机抽取 3 份样品，样品包裹后快递至海口再返回至我单位，进行样品运输稳定性的研究（2023 年 7 月下旬）；待参加实验室测试结果全部返回后（8 月下旬），再分别从制备的两组样品中各随机抽取 3 份样品，按照与均匀性检验相同的测试条件进行长期稳定性测试，结果详见附录 C。

2.3.4 检测方法

本次能力验证计划要求各参加实验室采用标准 GB/T 13173-2021《表面活性剂洗涤剂试验方法》6.2 磷钼蓝比色法进行测试。

2.4 作业指导书与保密措施

所有实验室均寄发了作业指导书、结果报告单等文件。作业指导书规定了工作程序、注意事项、结果报告单要求、反馈结果报告单的时间期限等。

出于保密的需要，对每个参加的实验室赋予一个代码，在能力验证报告中，凡说明参加实验室的测定结果和能力评价时，均以实验室代码表示。本次能力验证中严禁实验室串通数据，一经发现将上报国家市场监管总局。

2.5 计划日程安排

方案设计：2023 年 3 月 25 日～4 月 30 日

邀请实验室参加：2023 年 3 月 25 日～6 月 20 日

样品制备、测试：2023 年 6 月 21 日～8 月 23 日

分发样品：2023 年 7 月 29 日～8 月 1 日

实验室数据收集、处理：2023 年 8 月 10 日前

能力验证项目总结验收及报告撰写：2023 年 9 月 30 日前

报送能力验证项目总结报告及相关技术资料：2023 年 10 月 30 日前

3 统计设计与评价方法

本次计划按照 GB/T 28043-2019《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》的要求，采用稳健（Robust）统计技术处理检测结果和评价结果，按 GB/T 28043-2019 附录 C 算法 A 计算的稳健平均值估计样本总体均值，即采用稳健平均值作为指定值。稳健标准差度量样本数据的分散程度，以减少异常值对样本的平均值和异常值的影响，稳健标准差作为能力评定标准差。采用公式 $u = 1.25 \times s^* / \sqrt{p}$ 计算指定值的不确定度。指定值的计量溯源性溯源至各参加实验室仪器设备检定/校准信息和所使用的标准物质信息。

将各实验室反馈的检测结果按式（1）计算 Z 值：

$$Z = (x - X) / \sigma \quad (1)$$

式中：x - 实验室检测结果；

X - 指定值；

σ - 能力评定标准差（变动性度量值）。

依据“市监检测发[2023]27号”《市场监管总局办公厅关于开展2023年国家级检验检测机构能力验证的通知》和项目方案设计要求，本次能力验证计划以 Z 比分数评价实验室的结果，即：

$|Z| < 3$ ，合格结果

$|Z| \geq 3$ ，不合格结果

没有补测。

为使参加者更加直观地了解本次能力验证活动的结果，采用直方图表示有关 Z 比分数，详见附录 B。

4 检测结果统计和能力评价

4.1 本次能力验证的总体情况

本次能力验证项目共有 75 家实验室报名参加，其中 67 家实验室反馈了检测结果。代码为 05、08、32、40、45、48、50 和 62 的实验室退出，上述退出的 8 家实验室均为非强制参加实验室。

本次能力验证对 67 家实验室反馈的结果进行评价，A 组含皂洗涤剂作为统计样，B 样不含皂洗涤剂作为干扰样，不纳入最终统计。统计结果表明 61 家实验室结果合格，占反馈实验室总数的 91.0%，6 家实验室结果不合格，占反馈实验室总数的 9.0%。6 家不合格实验室中，4 家为强制参加，2 家自愿。涉及的统计量汇总于表 3、表 4，实验室检测及统计处理结果详见附录 A。能力验证结果统计图见附录 B。

表 3 总五氧化二磷含量 A 样（含皂洗涤剂）能力验证统计量汇总表

单位：%（质量分数）								
检测项目	结果数目	指定值	指定值的标准不确定度	能力评定标准差	稳健 CV %	最大值	最小值	极差
总五氧化二磷	67	0.293	0.001	0.00444	1.52	0.325	0.230	0.095

表 4 总五氧化二磷含量 A 样（含皂洗涤剂）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，%
合格结果	$ Z < 3$	02~04、06、07、09、11~22、24~29、31、33~39、41~44、46、47、49、51~61、63~65、67、69~75	61	91.0
不合格结果	$ Z \geq 3$	01、10*、23*、30*、66*、68	6	9.0

注：*为强制参加实验室。

4.2 强制参加实验室的统计结果

本次能力验证计划有 54 家为强制参加实验室，获得合格结果的为 50 家，合格率为 92.6%，4 家不合格。

表 5 强制实验室判定统计汇总

测试项目	实验室数量，家	合格		不合格	
		数量，家	比例，%	数量，家	比例，%
总五氧化二磷	54	50	92.6	4	7.4

4.3 统计图表

为便于参加实验室能够更直观地了解本次能力验证的结果，本报告给出了实验室 Z 比分数序列图。详见附录 B。

5 技术与建议

5.1 检测方法

本次能力验证共有 67 家实验室上报了总五氧化二磷检测结果，从各实验室反馈的结果分析，各实验室都采用了 GB/T 13173-2021《表面活性剂洗涤剂试验方法》6.2 磷钼蓝比色法进行测定，具体情况见下表。

表 6 检测方法汇总

项目	标准号	标准名称	实验室数量	结果情况
总五氧化二磷	GB/T 13173-2021	表面活性剂洗涤剂试验方法	67	61家实验室合格，6家实验室为不合格

5.2 实验室结果的影响因素分析

参加本次能力验证的实验室均采用了 GB/T 13173-2021《表面活性剂 洗涤剂试验方法》6.2 磷钼蓝比色法测定洗涤剂中总五氧化二磷含量。

从本次能力验证的结果统计来看，61 家实验室结果满意，满意率为 91.0%。采用磷钼蓝比色法测定五氧化二磷含量测试过程中应注意：

1、由于磷化合物易于吸附，因此试验中应对试验器皿清洗干净，可依次用自来水和蒸馏水冲洗。在比色皿吸光度测定时，应尽量按浓度从低到高的顺序测定，以减少其产生的误差。

2、抗坏血酸稳定性较差，过 2~3d 需重新配置。

3、显色反应后，冷却方式不同和冷却时间长短，对总五氧化二磷含量的测定影响很大。骤冷后的待测液，由于内部冷却不够充分，显色不够稳定，影响吸光度的测定。因此建议实验室按照标准要求进行冷却。

4、不含皂洗涤剂和含皂洗涤剂试样处理过程不同，含皂洗涤剂试样处理称取 1g 试样（称准至 0.001g）于 150mL 烧杯中，加无水乙醇至乙醇浓度为 95%（可先加蒸馏水 3mL 溶解试样，再加 76mL 无水乙醇），用玻璃棒轻搅后，盖上表面皿，置电热板上微沸 10min，取下自然冷却至室温，用中速定性滤纸过滤，尽量使固体物留在烧杯中，特别注意的是，其乙醇滤液要弃去。这个处理步骤应注意保留吸附在烧杯中的固体物，如果固体物流失，将导致测试结果偏低；同时应过滤弃去乙醇溶液（皂成分等水不溶物），含皂成分的存在，容易导致紫外测试吸光度的偏高；

然后用水洗涤滤纸两次，滤液收入保留有固体物的原烧杯中(注意:如遇水洗难以过滤时，可将滤纸底用针刺一小孔，加速洗涤)，向原烧杯中补加水至 80mL，用玻璃棒轻搅后，盖上表面皿，置电热板上加热，使固体物溶解（可超声助溶）。这个处理步骤应注意用水彻底洗涤滤纸，使水溶性含磷成分收集在保留有固体物的原烧杯中，并保证原烧杯中吸附在壁上的固体物加热溶解；

取下自然冷却至室温，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀备用。

不含皂洗涤剂，称取 1g 试样(称准至 0.001g)于 150mL 烧杯中，加水溶解并转移至 500mL 容量瓶中，再加水至刻度，摇匀备用。

5、GB/T 13173-2021 标准的 6.2.6 精密度条款对方法的重复性要求为测定结果的相对差值不大于 3%，本次能力验证计划的合格限为 4.5%（3 倍能力评定标准差/指定值）。

6 总结

6.1 本次能力验证的特点

本次能力验证计划参加实验室来源比较广，包括国家中心、海关系统、社会检测机构、市场监督管理部门和研究院所等 67 家实验室，说明洗涤剂中总五氧化二磷检测受到了广泛的关注。

采用含皂洗涤剂样品考察了实验室对洗涤剂总五氧化二磷的测试能力，特别是试样处理步骤的理解情况；测试结果合格实验室有 61 家，合格率为 91.0%，较为客观的反映了各实验室的能力水平。

本次能力验证计划为标准 GB/T 13173-2021《表面活性剂洗涤剂试验方法》2021 年 12 月 1 日正式实施后，首次在全国范围内开展的总五氧化二磷参数的能力验证项目，项目的实施具有显著的社会和现实意义，尤其是对含皂洗涤剂中总五氧化二磷测定具有指导意义。

6.2 存在的问题和建议

本次能力验证计划，多家实验室在测试过程中通过电话、邮件等形式咨询含皂洗涤剂试样处理过程，发现个别实验室对含皂洗涤剂试样处理过程中标准理解不到位，加无水乙醇溶解微沸 10min 后过滤，标准上未明确写明滤液弃去，个别实验室过滤后又将滤液收集，导致整个试样处理过程的偏离。

标准 GB/T 13173-2021《表面活性剂洗涤剂试验方法》2021 年 12 月 1 日正式实施后，通过国家市场监督管理总局资质认定机构能力查询系统（<http://cma.cnca.cn/cma/solr/tBzAbilitySearch/list>）查询发现，仍有 20 余家 CMA 资质认定的实验室在使用 GB/T 13173-2008 标准，建议各实验室定期对标准进行查新并按要求进行标准变更的技术验证。

标准 GB/T 13173-2021《表面活性剂洗涤剂试验方法》第 6.2.4.2 含皂洗涤剂试样处理有待进一步明确。

7 能力验证计划组织者、协调者

7.1 计划组织者

国家市场监督管理总局认可与检验检测监督管理司

7.2 计划协调者

宁波海关技术中心

地址：浙江省宁波市鄞州高新区清逸路 66 号 A 座 920 房间

邮编：315048

联系人：王豪、倪锋萍

联系电话：0574-87022678，0574-87116346

传真：0574-87022682

7.3 专家顾问组

林振兴 宁波海关技术中心

袁丽凤 宁波海关技术中心

张 樱 宁波海关技术中心

杨嬉嬉 宁波海关技术中心

7.4 计划实施人员信息

王 豪 宁波海关技术中心

倪锋萍 宁波海关技术中心

8 依据文件及标准规范

- （1）GB/T 27043-2012 合格评定 能力验证的通用要求
- （2）GB/T 28043-2019 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法
- （3）CNAS-GL002:2018 能力验证结果的统计处理和能力评价指南
- （4）CNAS-GL003:2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南
- （5）GB/T 13173-2021 《表面活性剂洗涤剂试验方法》

9 附录

附录 A 实验室的检测结果及统计评价

A.1 结果及统计评价

附表A.1 实验室结果及统计评价

实验室代码	结果，%（质量分数）	Z 值	检测方法
1	0.230	-14.19 §	GB/T 13173-2021
2	0.287	-1.35	GB/T 13173-2021
3*	0.299	1.35	GB/T 13173-2021
4*	0.290	-0.68	GB/T 13173-2021
5	/	/	/
6*	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
7*	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
8*	/	/	/
9*	0.286	-1.58	GB/T 13173-2021
10*	0.321	6.31 §	GB/T 13173-2021
11*	0.295	0.45	GB/T 13173-2021
12*	0.290	-0.68	GB/T 13173-2021
13*	0.299	1.35	GB/T 13173-2021
14*	0.295	0.45	GB/T 13173-2021
15*	0.290	-0.68	GB/T 13173-2021
16*	0.293	0.00	GB/T 13173-2021
17*	0.295	0.45	GB/T 13173-2021
18*	0.295	0.45	GB/T 13173-2021
19	0.294	0.23	GB/T 13173-2021
20*	0.301	1.80	GB/T 13173-2021
21*	0.286	-1.58	GB/T 13173-2021
22*	0.291	-0.45	GB/T 13173-2021
23*	0.325	7.21 §	GB/T 13173-2021
24*	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
25*	0.302	2.03	GB/T 13173-2021
26	0.294	0.23	GB/T 13173-2021

实验室代码	结果，%（质量分数）	Z 值	检测方法
27*	0.295	0.45	GB/T 13173-2021
28*	0.289	-0.90	GB/T 13173-2021
29*	0.291	-0.45	GB/T 13173-2021
30*	0.314	4.73 §	GB/T 13173-2021
31	0.296	0.68	GB/T 13173-2021
32	/	/	/
33*	0.291	-0.45	GB/T 13173-2021
34*	0.293	0.00	GB/T 13173-2021
35*	0.293	0.00	GB/T 13173-2021
36*	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
37*	0.288	-1.13	GB/T 13173-2021
38*	0.296	0.68	GB/T 13173-2021
39*	0.294	0.23	GB/T 13173-2021
40	/	/	/
41*	0.291	-0.45	GB/T 13173-2021
42*	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
43	0.297	0.90	GB/T 13173-2021
44*	0.293	0.00	GB/T 13173-2021
45	/	/	/
46	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
47	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
48	/	/	/
49*	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
50	/	/	/
51	0.293	0.00	GB/T 13173-2021
52*	0.284	-2.03	GB/T 13173-2021
53*	0.298	1.13	GB/T 13173-2021
54*	0.288	-1.13	GB/T 13173-2021
55*	0.293	0.00	GB/T 13173-2021
56*	0.298	1.13	GB/T 13173-2021

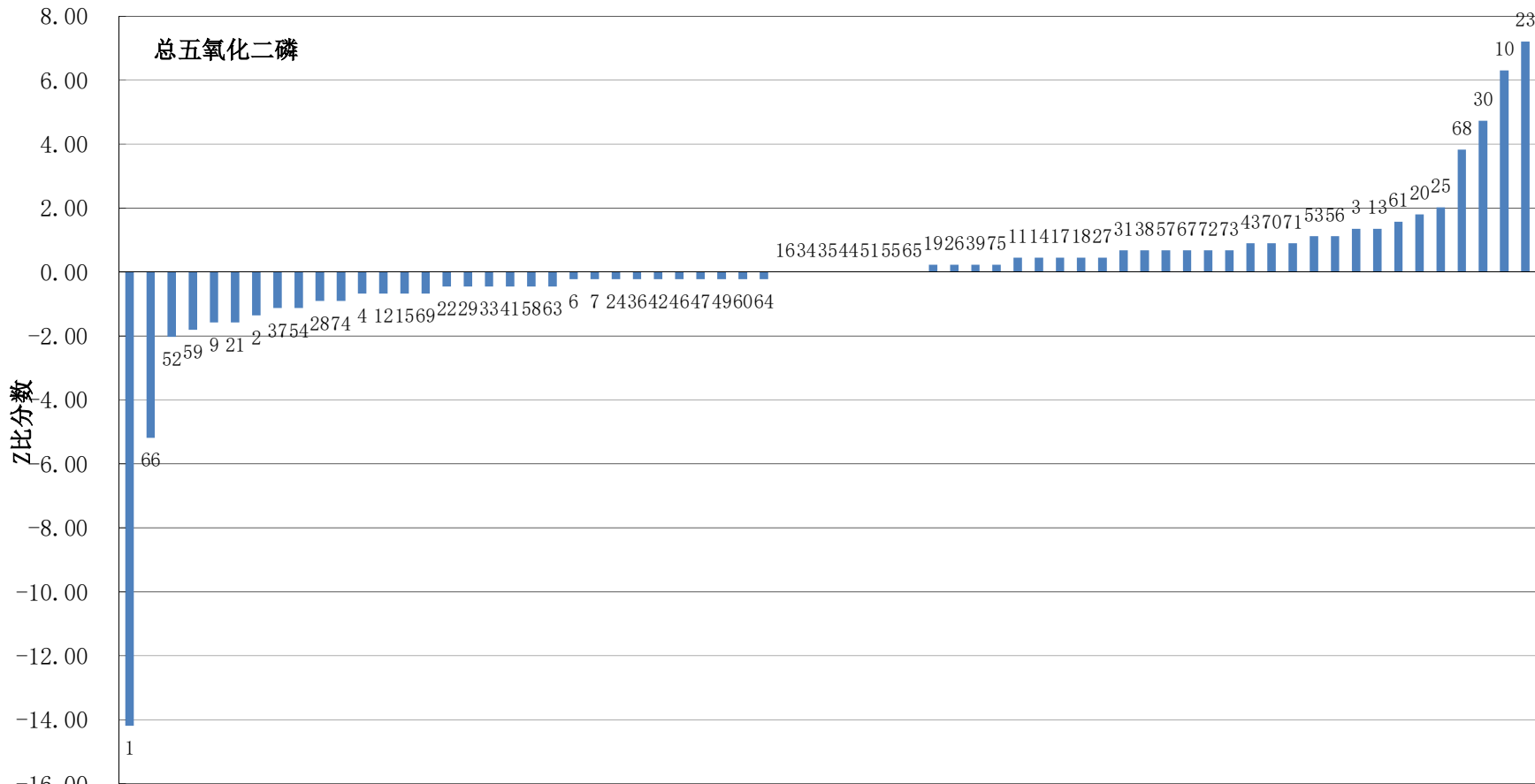
实验室代码	结果，%（质量分数）	Z 值	检测方法
57	0.296	0.68	GB/T 13173-2021
58*	0.291	-0.45	GB/T 13173-2021
59*	0.285	-1.80	GB/T 13173-2021
60	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
61	0.300	1.58	GB/T 13173-2021
62	/	/	/
63*	0.291	-0.45	GB/T 13173-2021
64*	0.292	-0.23	GB/T 13173-2021
65*	0.293	0.00	GB/T 13173-2021
66*	0.270	-5.18 §	GB/T 13173-2021
67*	0.296	0.68	GB/T 13173-2021
68	0.310	3.83 §	GB/T 13173-2021
69*	0.290	-0.68	GB/T 13173-2021
70*	0.297	0.90	GB/T 13173-2021
71*	0.297	0.90	GB/T 13173-2021
72*	0.296	0.68	GB/T 13173-2021
73*	0.296	0.68	GB/T 13173-2021
74	0.289	-0.90	GB/T 13173-2021
75*	0.294	0.23	GB/T 13173-2021

注：1：*标为强制参加实验室

2、§表示 $|Z| \geq 3.0$ ，为不合格结果。

附录 B 能力验证结果统计图示

附图 B 总五氧化二磷含量 Z 比分数图



实验室代码

附录 C 均匀性和稳定性检验

C.1 均匀性检验

从A组含皂洗涤剂样品中，随机抽取10瓶样品进行均匀性检测，按照标准GB/T 13173-2021第6.2磷钼蓝比色法和作业指导书测定样品的总五氧化二磷含量，测试取样量按照标准要求。根据CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》的单因子方差分析检验样品的均匀性，样品均匀性评价结果详见下表。

附表C.1 A组含皂样品均匀性检验结果数据

测试次数 (j) 样品号 (i)	总五氧化二磷，%（质量分数）	
	1#	2#
CNCA-23-08-026	0.293	0.298
CNCA-23-08-001	0.290	0.294
CNCA-23-08-079	0.295	0.296
CNCA-23-08-095	0.296	0.297
CNCA-23-08-038	0.300	0.301
CNCA-23-08-093	0.300	0.296
CNCA-23-08-121	0.299	0.294
CNCA-23-08-074	0.297	0.294
CNCA-23-08-096	0.299	0.295
CNCA-23-08-117	0.297	0.293
均检平均值	0.296	
F	1.520	
$F_{0.05} (9, 10)$	3.02	
S_s	0.00128	
0.3σ	0.00133	
结论	A组样品均匀性检验 F 值小于 $F_{0.05} (9,10)$ ，说明在0.05显著性水平时，样品是均匀的，且 S_s 小于 0.3σ ，样品的均匀性满足本次能力验证的要求	

C.2 稳定性检验

在进行样品运输稳定性研究时，从制备的A组样品中随机抽取3瓶，样品包裹后快递至海口再返回实验室，进行样品运输稳定性的研究；待实验室结果反馈后（8月中旬），再分别从制备的A组样品中随机抽取3份样品，按照与均匀性检验相同的测试条件进行测试。按照CNAS-GL003:2018的规定，采用 t 检验和 0.3σ 准则评价样品的稳定性，样品数据及结果统计详见下表。

附表C.2 A组样品运输稳定性检验结果数据

样品编号	总五氧化二磷，%（质量分数）	
	1#	2#
CNCA-23-08-064	0.296	0.295
CNCA-23-08-130	0.294	0.296
CNCA-23-08-107	0.297	0.294
平均值 $\bar{y}$	0.295	
t	0.73	
均检平均值 $\bar{x}$	0.296	
$ \bar{x} - \bar{y} $	0.001	
0.3σ	0.00133	
结论	样品运输稳定性试验的结果 t 值均小于临界值 $t_{0.05/2}(24) = 2.06$ ，这表明在0.05显著性水平时，样品中的结果与参考值之间无显著性差异，说明运输过程对样品稳定性无影响。且 $ \bar{x} - \bar{y} \leq 0.3\sigma$ ，说明样品是稳定的。	

附表C.3 A组样品长期稳定性检验结果数据

样品编号	总五氧化二磷，%（质量分数）	
	1#	2#
CNCA-23-08-096	0.294	0.296
CNCA-23-08-117	0.295	0.294
CNCA-23-08-121	0.295	0.294

平均值 $\bar{y}$	0.295
t	1.31
均检平均值 $\bar{x}$	0.296
$ \bar{x} - \bar{y} $	0.001
0.3σ	0.00133
结论	样品稳定性试验的结果t值均小于临界值 $t_{0.05/2}(24) = 2.06$ ，且平均值差值均小于 0.3σ ，说明样品都是稳定的，满足本次能力验证的要求。

附录 D 作业指导书

洗涤剂中总五氧化二磷的测定 能力验证参加指导书

各参加实验室：

首先，感谢贵实验室参加本次能力验证计划。“洗涤剂中总五氧化二磷的测定”能力验证项目是由国家市场监督管理总局组织，宁波海关技术中心承担的能力验证计划（项目编号为：CNCA-23-08）。

在本次能力验证计划中，贵实验室的代码为_____，

样品编号为：CNCA-23-08-A_____，CNCA-23-08-B_____。

为保证本次能力验证工作进行顺利，特作如下说明：

1 样品说明

1.1 本次能力验证计划共发放 2 份洗涤剂样品（A 白色（含皂）、B 粉色（不含皂）各一份），采用塑料瓶密封包装，每份约 12g，以快递运输，样品应在阴凉避光、干燥、室温下储存；

1.2 本次能力验证的样品已通过均匀性检验和其它有关验证；

1.3 各实验室在收到样品时，应首先对样品状态进行确认，登录实验室能力验证平台 http://pt.tbt.org.cn/la_portal/Index.html，在已申报计划-“样品”一栏确认样品状态是否完好。如发现包装破损或有泄漏污染等无法测试的情况，勾选异常并描述具体情况。

2 检测方法说明

2.1 本计划提供洗涤剂中“总五氧化二磷”项目的的能力验证。

2.2 总五氧化二磷：本次能力验证计划指定采用 GB/T 13173-2021《表面活性剂洗涤剂试验方法》6.2 磷钼蓝比色法。

2.2.1 试样处理

不含皂洗涤剂（B 样）：称取 1g 试样(称准至 0.001g)于 150mL 烧杯中，加水溶解并转移至 500mL 容量瓶中，再加水至刻度，摇匀备用。

含皂洗涤剂（A 样）：称取 1g 试样（称准至 0.001g）于 150mL 烧杯中，加无水乙醇至乙醇浓度为 95%（加蒸馏水 3mL 溶解，再加 76mL 无水乙醇），用玻璃棒轻搅后，盖上表面皿，置电热板上煮沸 10min，取下自然冷却至室温，用中速定性

滤纸过滤，尽量使固体物留在烧杯中，其滤液弃去。然后用水洗涤滤纸两次，滤液收入保留有固体物的原烧杯中(注意:如遇水洗难以过滤时，可将滤纸底用针刺一小孔，加速洗涤)，向原烧杯中补加水至 80mL，用玻璃棒轻搅后,盖上表面皿，置电热板上加热，使固体物溶解（可超声助溶）。取下自然冷却至室温，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀备用。

经处理好的洗涤剂溶液如有不溶物存在，应将溶液通过干的中速定性滤纸过滤(如果过滤缓慢，可以先将溶液离心，过滤上层清液。发生穿滤时，应改用更细孔径的滤纸)，用干烧杯收集滤液，弃去前 10mL，然后收集约 50mL 滤液进行测定。

2.2.2 测定

移取 25.0mL 滤液至硬质玻璃试管依次加入 10mL 钼酸铵-硫酸溶液和 2mL 抗坏血酸溶液，置于沸水浴中加热 45min，自然冷却至室温，再分别转移至 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。水作参比，用分光光度计于 650nm 波长处测定溶液的吸光度。

按标准重复测定两次，报告平均值，测定结果以%（质量分数）表示，结果保留三位有效数字，无需按标准进行修约。单次测定最小取样量 1g。总五氧化二磷含量在 0.100%~0.500%。

2.3 样品开封后，应立即进行测试，检测过程中尽量将样品瓶口密闭，避免样品挥发。

3 检测结果反馈说明

3.1 检测结果等相关信息填写在《结果报告单》中，测试结果、保留位数、重复测试次数按照本指导书 2.2;

3.2 请各实验室于收到样品后，7 个工作日内（2023 年 8 月 10 日前）完成测试，登录实验室能力验证平台 http://pt.tbt.org.cn/la_portal/Index.html 填写测试结果（样品确认状态后才能填写测试结果），并将《结果报告单》加盖实验室印章后上传至平台，并和检测原始记录（如连同仪器记录谱图等支撑资料）、分光光度计检定/校准证书复印件快递至浙江省宁波市鄞州高新区清逸路 66 号 A 座 920 室，倪锋萍，0574-87116346，以便统计分析；

如未按规定时间完成，将被列入迟到结果，不参加数据统计。

4 统计技术说明

本次能力验证评价方法采用稳健（Robust）统计技术，由参加实验室的测试结果计算实验室间 Z 比分数，用于对参加实验室测试结果的判定。

（注：本次能力验证依据市场监管总局文件要求，没有补测）

5 保密说明

在本次能力验证计划实施过程中，严禁参加实验室相互串通结果，一经发现市场监管总局将撤销相关项目的资质。

本次能力验证计划制备了多组样品，各实验室务必按收到的样品进行测试，如实上报测试结果，避免离群。

在本次能力验证进行过程中，承担单位将对各参加实验室的有关信息保密；在结果报告中各实验室均以代码表示，所有结果信息将由市场监管总局批准发布。

6 联系方式

实施机构：宁波海关技术中心

地址：浙江省宁波市鄞州高新区清逸路 66 号 A 座 920 室

网址：http://pt.tbt.org.cn/la_portal/Index.html

联系人：

倪锋萍：0574-87116346 王豪：0574-87022678

传真：0574-87022682 E-mail: 541608330@qq.com



CNCA-23-08 《洗涤剂中总五氧化二磷的测定》 结果报告单

一、基本信息

实验室代码：_____ 样品编号为：CNCA-23-08-A _____ CNCA-23-08-B _____
 实验室资质认定证书编号（CMA 编号）： _____
 实验室名称： _____
 实验室国家中心名称： _____
 实验室法人单位名称： _____
 联系人： _____ 联系电话： _____ 电子邮箱： _____
 通讯地址： _____

二、结果数据

仪器名称		生产厂家	
仪器型号		电热板加热温度	
五氧化二磷标准溶液来源	☐ 实验室由磷酸二氢钾配制 ☐ 直接购买：生产厂家 _____, 浓度 _____		
比色池规格	☐ 20mm ☐ 10mm		
标准曲线	$y = \text{_____} x + \text{_____}$ $R^2 = \text{_____}$		
检测项目	检测结果，%（质量分数）		
	1#	2#	平均值
总五氧化二磷（A 白色试样）			
总五氧化二磷（B 粉色试样）			
GB/T 13173-2021			

注：1、检测标准栏请注明版本号。
 2、检测结果保留三位有效数字，无需按标准进行修约。

实验室声明：1、上述测试结果是由本实验室独立试验取得的；
 2、本实验室没有进行任何串通和作假行为。

检测人员：_____ 实验室章：_____

审核人员：_____ 日 期：_____