



**CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚
检测能力验证计划结果报告**

中国合格评定国家认可委员会
二〇〇八年十二月

组织机构：中国合格评定国家认可委员会

负责人：翟培军 联系人：葛蔓丽

联系地址：北京市朝阳区门外大街甲 10 号中认大厦

邮政编码：100020

电话：（010）67105287

传真：（010）67105053

实施机构：中国计量科学研究院

负责人：邵明武

联系人：邵明武、丁中华

联系地址：北京市朝阳区北三环东路 18 号

邮政编码：100013

电话：86-10-64279562

传真：86-10-64279562

目 录

一	前言	1
二	本次计划的特点	1
	1. 目的和意义	1
	2. 参加实验室	1
	3. 技术特点	2
三	统计分析的设计及能力的评价	3
四	统计处理结果	3
	1. 统计参数	3
	2. Z 比分数汇总	4
	3. 离群值和有问题值	7
	4. 统计分析	7
五	技术分析和技术建议	8
六	附录	10
	附录 A 检测结果和统计处理	11
	附录 B 样品制备	27
	附录 C 检测说明	33
	附录 D 统计程序说明	39

一 前言

本报告是对《CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证计划》结果的总结，由中国计量科学研究院负责起草，中国合格评定国家认可委员（CNAS）秘书处审核并批准发布。

《CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证计划》由 CNAS 组织，中国计量科学研究院负责协调及实施。

CNAS 依据 ISO/IEC 导则 43：1997 的要求运作能力验证计划。

CNAS 要求申请认可和获准认可的实验室必须通过参加能力验证活动（包括 CNAS 组织实施或承认的能力验证计划、实验室间比对和测量审核）证明其技术能力。只有在能力验证活动中表现满意，或对于不满意结果能证明已开展了有效纠正措施的实验室，CNAS 方受理或予以认可；对于未按规定的频次和领域参加能力验证的获准认可实验室，CNAS 将采取警告、暂停、撤销资格等处理措施。对参加了 CNAS 组织及其承认的能力验证活动且有稳定满意表现的机构，在 CNAS 的各类评审中可适当根据情况简化相关项目的的能力确认过程。

获 CNAS 认可的实验室，在参加能力验证中出现不满意结果时，CNAS 要求其立即停止在相关项目的证书/报告中使用的 CNAS 的认可标识，并按其体系文件规定程序实施有效的纠正措施。实验室只有将实施纠正措施的记录以及纠正措施有效性证明材料在规定的期限内报 CNAS 确认后，方可恢复使用认可标识。

如果实验室的结果虽为不满意，但仍符合认可项目依据标准所规定的判定要求，实验室可向 CNAS 提出，经 CNAS 确认后，可恢复使用认可标识，但实验室仍需采取相关改进措施；对于出现可疑结果的机构，CNAS 建议其采取相应的自查措施。

二 本次计划的特点

1. 目的和意义

CNAS T0398 能力验证计划的目的是为了了解国内实验室多溴二苯醚（PBDEs）检测技术水平和能力，促进参加实验室进一步提高检测技术能力和实验室管理水平，确保日常检测结果准确、可靠。

2. 参加实验室

本次能力验证计划共有 90 家实验室参加，其中来自产品质量监督检验领域的实验室 8 个、进出口相关实验室 9 个、商业实验室 27 个、企业实验室 33 个、分析测试中心和研究所 5 个，以及国外实验室 8 家。90 个实验室分布于 13 省、自治区、直辖市以及国外不同国家和地区（见表 1）。从以上数据可以看出，本次能力验证参加实验室数量较多，覆盖范围较广，包括了许多企业实验室。

表 1 CNAS T0398 能力验证参加实验室分布一览表

省（自治区） 直辖市或国外	实验室数量	省（自治区） 直辖市或国外	实验室数量
北京	5	江苏	9
广东	40	上海	8
浙江	8	天津	4
福建	1	河北	1
辽宁	1	山西	1
湖南	1	香港	2
贵州	1	国外	8

3. 技术特点

3.1 本计划检测样品为 ABS 塑料粉末，由工业五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚及空白 ABS 塑料通过添加方式制备而得。每个实验室收到一瓶样品，约 5 克。

3.2 本计划采用单水平样品，要求参加实验室检测五种多溴二苯醚：PBDE-47、PBDE-99、PBDE-183、PBDE-197 和 PBDE-209。其中 PBDE209 为可选组分。

3.3 发送样品前，进行了均匀性检验，检测结果显示样品均匀性良好，从发样至结果返回进行了两次测试，一致性检验结果表明两次测试结果间无显著性差异，相关数据见附录 B。均匀性和稳定性检验结果保证了本次能力验证结果中出现的离群值不是由样品的差异所致。

3.4 本次能力验证在向每个参加实验室发送检测样品的同时，附有检测能力验证方案作业指导书、检测结果报告单、样品确认函等，各参加实验室可根据作

业指导书要求，结合本实验室的工作进行检测，在规定期限内上报检测结果，所有材料见附录 C。

3.5 每个参加实验室被随机分配一个唯一性代码，为保证给参加实验室检测结果的保密，本报告中对每个参加实验室均以代码表示。

三 统计分析的设计及能力的评价

为了评定参加实验室的结果，按照《CNAS-GL02：2006 能力验证结果的统计处理和评价指南》要求，本次能力验证以每个实验室报告的样品检测结果为基础，采用稳健统计技术进行处理。用中位值估计样本总体均值，以标准四分位数间距（NIQR）度量样本数据的分散程度。主要统计量包括：结果数量、中位值、标准四分位数间距（NIQR）和稳健变异系数（CV）、最大值、最小值、极差等。对实验室的结果分别计算 Z 比分数，计算方法参见附录 D。根据 Z 值判定实验室的结果，具体判定原则如下：

$|Z| \leq 2$ 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。

为了使参加实验室的结果明显、直观、便于比较，给出了检测结果统计处理数据表和 Z 比分数序列直方图。检测结果统计处理数据表中标#对应结果为有问题（或可疑结果），标§对应结果为不满意（或离群结果）。Z 比分数序列直方图中按照大小顺序显示出每个实验室的 Z 比分数，并标有实验室的编号。通过检测结果统计处理表和 Z 比分数序列直方图可以清晰地看到实验室结果间的差异，便于实验室进行比较。

四 统计处理结果

1、统计参数

本次能力验证的相关统计参数见表 2。

表 2 检测结果统计参数汇总

检测项目	结果数目	中位值 (mg/kg)	标准化 IQR	稳健 CV (%)	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	极差 (mg/kg)
PBDE-47	81	379	40.8	10.8	60.7	489	429
PBDE-99	84	379	35.0	9.2	83.4	517	434
PBDE-183	82	381	46.3	12.2	42.5	547	505
PBDE-197	82	199	21.3	10.7	140	331	191
PBDE-209	49	980	108	11.0	183	1307	1124

2、Z 比分数汇总

表 3 是本次能力验证 Z 比分数汇总。

表 3 Z 比分数汇总

Z 比分数 实验室代码	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-197	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
001	1.13	1.06	0.80	0.68	-0.86	0	0
002	-0.56	-0.91	-0.73	0.16	N	0	0
003	0.15	-0.03	-0.02	-0.12	0.15	0	0
004	0.34	0.63	0.26	-1.67	0.85	0	0
005	0.02	-0.09	-0.80	-0.12	N	0	0
006	0.39	0.74	-1.38	0.02	-2.39#	1	0
007	-0.37	0.06	-0.88	-1.01	N	0	0
008	0.42	0.51	-0.37	-0.02	0.07	0	0
009	-0.15	0.23	-0.45	-2.28#	N	1	0
010	-0.47	-0.37	3.04§	3.26§	0.79	0	2
011	0.32	0.43	0.67	-0.07	-0.80	0	0
012	-0.39	0.43	-0.19	3.87§	-0.54	0	1
013	-0.64	-1.37	-0.80	-0.68	-0.49	0	0
014	0.00	-0.17	0.04	-0.26	0.37	0	0
015	-0.93	-0.57	-0.50	0.07	N	0	0
016	0.56	0.00	0.06	-0.96	-1.28	0	0

续表 3-1

Z 比分数 实验室代码	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-197	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
017	-0.61	-0.66	-0.45	-0.30	N	0	0
018	0.47	0.69	0.26	0.35	N	0	0
019	0.29	3.94§	1.04	6.22§	0.57	0	2
021	-5.59§	-5.28§	-4.23§	-2.74#	1.19	1	3
023	0.98	-0.37	2.76#	-0.45	-3.82§	1	1
024	0.52	0.97	0.19	0.26	N	0	0
025	0.12	-0.03	-0.54	-0.40	N	0	0
026	0.05	-0.09	-0.45	0.63	N	0	0
027	-1.01	-0.66	0.86	0.68	N	0	0
028	0.22	-0.20	-0.06	-1.10	N	0	0
029	0.20	0.89	-0.24	0.91	0.12	0	0
030	-0.61	-0.17	-0.91	-1.06	-0.67	0	0
031	-3.24§	2.51#	-7.31§	-2.51#	N	2	2
032	0.39	0.46	-0.37	0.07	0.09	0	0
033	-0.64	-0.49	0.11	0.82	N	0	0
034	0.12	-0.17	-0.43	-2.18#	0.48	1	0
035	1.08	1.63	0.80	0.96	N	0	0
036	-1.37	-0.91	-2.16#	-1.85	0.55	1	0
037	0.74	0.95	-1.47	-1.06	0.25	0	0
038	1.67	2.66#	3.58§	2.65#	0.96	2	1
039	-1.23	-0.29	-0.80	0.45	-0.30	0	0
040	0.42	0.54	2.83#	0.63	0.28	1	0
041	N	3.88§	N	2.42#	-6.74§	1	2
042	-1.96	0.14	-0.78	4.86§	3.02§	0	2
043	0.93	0.71	2.24#	-1.67	0.95	1	0
044	N	1.28	-0.19	1.81	-4.97§	0	1
045	-0.93	-0.69	-0.37	-0.68	0.19	0	0
046	0.64	1.03	0.65	-0.02	-1.58	0	0
047	0.27	0.20	-0.13	0.16	0.16	0	0
048	N	-4.17§	N	0.63	-4.42§	0	2
049	-0.32	0.03	0.41	1.90	-0.64	0	0

续表 3-2

Z 比分数 实验室代码	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-197	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
050	-2.50#	-1.54	0.04	2.04#	N	2	0
051	-0.61	0.00	0.02	1.10	N	0	0
052	-0.44	-0.26	0.97	0.12	N	0	0
053	-1.20	-0.29	-0.82	1.81	N	0	0
054	0.07	0.26	0.11	0.07	N	0	0
055	-1.40	-1.57	0.41	0.26	N	0	0
056	-5.79§	-6.94§	-5.57§	N	-6.20§	0	4
057	-1.05	-0.74	-0.50	-0.07	N	0	0
058	0.27	0.71	0.88	-0.96	-0.19	0	0
060	-0.44	-0.71	-0.82	1.62	N	0	0
061	-0.54	-0.40	-0.24	-0.16	N	0	0
062	-0.74	-0.17	-0.47	0.21	N	0	0
063	-2.45#	-1.11	0.78	3.12§	-2.87#	2	1
064	0.44	1.11	-1.12	-2.56#	N	1	0
065	-0.49	-0.74	-0.82	-0.02	N	0	0
066	-0.29	-0.29	0.63	-0.16	-0.09	0	0
067	0.44	0.77	-0.11	-1.99	-0.71	0	0
068	-1.20	-1.57	-1.14	-0.35	N	0	0
069	0.42	0.06	0.24	-1.52	0.71	0	0
070	-0.20	0.06	0.06	-0.77	N	0	0
072	0.42	0.26	0.35	-0.68	0.55	0	0
074	0.59	0.66	0.95	0.12	N	0	0
075	-0.47	-0.31	-0.19	-0.12	N	0	0
076	0.64	0.69	0.82	0.21	N	0	0
077	-1.92	-2.20#	1.55	0.43	-0.43	1	0
078	0.42	0.89	0.95	-0.35	N	0	0
079	2.71#	3.40§	1.95	-1.77	-1.21	1	1
080	-1.05	-1.20	-0.91	-0.73	-0.55	0	0
081	-7.81§	-8.44§	0.42	N	N	0	2
082	-4.51§	-5.42§	-3.45§	-0.96	-7.36§	0	4
085	0.37	0.37	0.30	0.02	0.35	0	0

续表 3-3

Z 比分数 实验室代码	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-197	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
086	2.28#	2.31#	2.12#	3.92§	1.55	3	1
087	-3.56§	-1.51	0.45	0.40	2.65#	1	1
088	-1.42	-2.40#	-0.86	2.32#	2.49#	3	0
089	0.54	0.89	0.73	-0.02	-0.46	0	0
090	0.05	0.26	0.35	-0.45	N	0	0
091	1.01	1.26	0.97	0.73	0.00	0	0

注：“N”表示没有报告结果。

3、离群值和有问题值

表 4 是本次能力验证所有检测项目检测结果离群情况和有问题情况汇总，以实验室代码表示。

表 4 检测结果离群情况 ($|Z| \geq 3$) 和有问题情况 ($3 > |Z| > 2$) 汇总

检测项目	离群实验室代码	有问题实验室代码
PBDE-47	021, 031, 056, 081, 082, 087	050, 063, 079, 086
PBDE-99	019, 021, 041, 048, 056, 079, 081, 082	031, 038, 077, 086, 088
PBDE-183	010, 021, 031, 038, 056, 082	023, 036, 040, 043, 086
PBDE-197	010, 012, 019, 042, 063, 086	009, 021, 031, 034, 038, 041, 050, 064, 088
PBDE-209	023, 041, 042, 044, 048, 056, 082	006, 063, 087, 088

4、统计分析

多溴二苯醚共包括 209 种同族化合物，由于化学性质相近，一般采用相同的方法测试。本次能力验证样品为 ABS 塑料，一般需要经过粉碎、提取、净化、定容等前处理后才能上机测量。对于本次能力验证报告结果及采用的分析方法等情况统计如下。

此次能力验证共 90 家实验室报名参加，最终报告检测结果并参加统计的实验室共 84 家，6 家实验室没有报告检测结果。其中 78 家报告了 BDE47、99、183、197 等所有必须检测组分检测结果，6 家报告了部分组分检测结果。对于

可选组分 PBDE209, 49 家实验室报告了检测结果。在报告结果的实验室中, 83 家实验室采用气相色谱-质谱联用仪 (GCMS) 进行检测, 1 家采用气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD) 进行检测, 13 家采用高效液相色谱仪 (HPLC) 检测 PBDE209。61 家实验室采用索氏方式提取, 11 家采用微波加热方式提取, 11 家采用超声方式提取, 1 家采用快速溶剂萃取方式提取 (ASE)。

没有报告结果的实验室代码为 CNAS T0398-022, 059, 071, 073, 083, 084 等。

五、技术分析和技术建议

根据检测实验室提供的检测方法、前处理方法、样品制备、标准配制及色谱图信息和专家组意见, 结合 Z 比分数值, 从质量控制和技术角度分析, 对于离群值, 可能的主要原因包括以下几个方面。

(1) 标准物质

标准物质是现在分析测量不可缺少的参考标准, 其主要作用是测试仪器性能, 即检验仪器的状态是否满足测试要求, 以及用于定性和定量计算。对于此次能力验证活动, 大多数实验室采用的标准物质本身没有什么问题, 可能的原因是部分实验室没有正确、合理地使用标准物质, 首先, 由于多溴二苯醚标准物质价格昂贵, 为了节约成本, 少数实验室重复使用, 也就是一次没有用完的标准物质下次接着用, 事实上大多数实验室通常不具备保存条件, 例如实验室通常是将剩余的溶液保存在样品瓶中, 这样溶剂的挥发将导致标准物质质量值不准, 产生一个系统偏差; 其次, 个别实验室由于没有购买到合适标准物质或因对标准方法的错误理解, 使用了不恰当的标准物质, 例如八溴二苯醚大约有 10 中同分异构体, 此次要求检测的为 PBDE-197, 有的实验室使用了别的异构体, 这可能是导致数据离群的一个原因; 第三, 大多数实验室都使用体积稀释法进行逐级稀释, 此方法的缺点是准确性较差, 尤其是取样量少时, 影响更大; 第四, 稀释时倍数换算错误, 不同供应商和含不同溴原子个数的 PBDE 所用溶解溶剂不同, 通常包括异辛烷、壬烷、甲苯以及甲苯与异辛烷和壬烷的混合液。不同溶剂密度不同, 当使用重量法稀释时, 不能简单根据质量进行倍数换算, 而应根据密度先将质量换算成体积, 再根据体积换算稀释倍数; 第五, 单位用错了, 个别实验室错位地将 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 等同于 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

(2) 校准方法

仪器分析，标准品浓度范围选择非常重要，一般要求代测样品的浓度处于标准品中间那个浓度水平附近。而本次能力验证，部分实验室由于取样量较大，定容体积又比较小，导致上机测试液的浓度高出标准液最大浓度几倍，这可能会给出一个错误的结果。

(3) 前处理条件和检测仪器状

此次能力验证大部分实验室采用索氏方式进行提取，该方法是一个公认的提取方法，关键是正确使用。从报告看，部分实验室使用该方法存在一些错误。例如，提取时间太短，部分实验室提取时间 3-4 小时；提取液后处理步骤繁多或选择不合适的净化方法，有的实验室采用 florisil/silica 进行净化处理，这样的处理可能会吸附 PBDE，因此结果偏低。而采用简单的沉淀、过滤等方式进行净化处理的结果大部分都比较满意。建议采用复杂处理方法的实验室使用前必须进行回收率实验，以证明该方法有效、可靠。

对于检测仪器，测试中大部分实验室使用 GC-MS，部分实验室使用 GC-ECD，GC-MS 和 GC-ECD 是精密测量仪器，日常维护很重要，尤其是 GC-MS，GC-MS 作为一种通用型检测仪器，对大多数化合物都有响应，很容易被污染，需要经常进行清洗等维护工作。仪器被污染后，其灵敏度会明显下降，重复性也会变差，而且杂峰和不规则峰增多，检测结果的准确性、可靠性都将受到影响，从反馈的谱图看，有些实验室仪器污染已经很严重，但仍然在使用，这可能是导致数据离群的一个重要原因。

(4) 质量管理

个别实验室数据明显偏离总体样本，根据提供的图谱和数据判断，仪器重复性非常差，但照常进行使用，显然没有采取严格的质量控制措施，对于这种情况，必须查找原因，使仪器恢复到正常状态，否则不可以使用。

(5) 其它因素

由于离群值产生的原因多种多样，在此无法一一罗列，希望数据离群的实验室结合测量过程，找出离群的可能原因。需要指出的是，数据离群的往往是由多种原因综合导致，要从多方面寻找原因。

六 附录

附录 A 检测结果和统计处理

附录 B 样品制备

附录 C 检测说明

附录 D 统计程序说明

附录 A

检测结果和统计处理

表 A.1 PBDE-47 检测结果和统计处理

实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数	实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数
001	425	1.13	046	405	0.64
002	356	-0.56	047	390	0.27
003	385	0.15	049	366	-0.32
004	393	0.34	050	277	-2.50
005	380	0.02	051	354	-0.61
006	395	0.39	052	361	-0.44
007	364	-0.37	053	330	-1.20
008	396	0.42	054	382	0.07
009	373	-0.15	055	322	-1.40
010	360	-0.47	056	143	-5.79
011	392	0.32	057	336	-1.05
012	363	-0.39	058	390	0.27
013	353	-0.64	060	361	-0.44
014	379	0.00	061	357	-0.54
015	341	-0.93	062	349	-0.74
016	402	0.56	063	279	-2.45
017	354	-0.61	064	397	0.44
018	398	0.47	065	359	-0.49
019	391	0.29	066	367	-0.29
021	151	-5.59	067	397	0.44
023	419	0.98	068	330	-1.20
024	400	0.52	069	396	0.42
025	384	0.12	070	371	-0.20
026	381	0.05	072	396	0.42
027	338	-1.01	074	403	0.59
028	388	0.22	075	360	-0.47
029	387	0.20	076	405	0.64
030	354	-0.61	077	301	-1.92
031	247	-3.24	078	396	0.42
032	395	0.39	079	489	2.71
033	353	-0.64	080	336	-1.05
034	384	0.12	081	60.7	-7.81
035	423	1.08	082	195	-4.51
036	323	-1.37	085	394	0.37
037	409	0.74	086	472	2.28
038	447	1.67	087	234	-3.56
039	329	-1.23	088	321	-1.42
040	396	0.42	089	401	0.54
042	299	-1.96	090	381	0.05
043	417	0.93	091	420	1.01
045	341	-0.93	/	/	/
结果数	81	/	/	/	/

CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证计划结果报告

中 位 值	379	/	/	/	/
标准化 IQR	40.8	/	/	/	/
稳健 CV(%)	10.8	/	/	/	/
极 小 值	60.7	/	/	/	/
极 大 值	489	/	/	/	/
极 差	428.3	/	/	/	/

PBDE-47 Z比分数柱状图

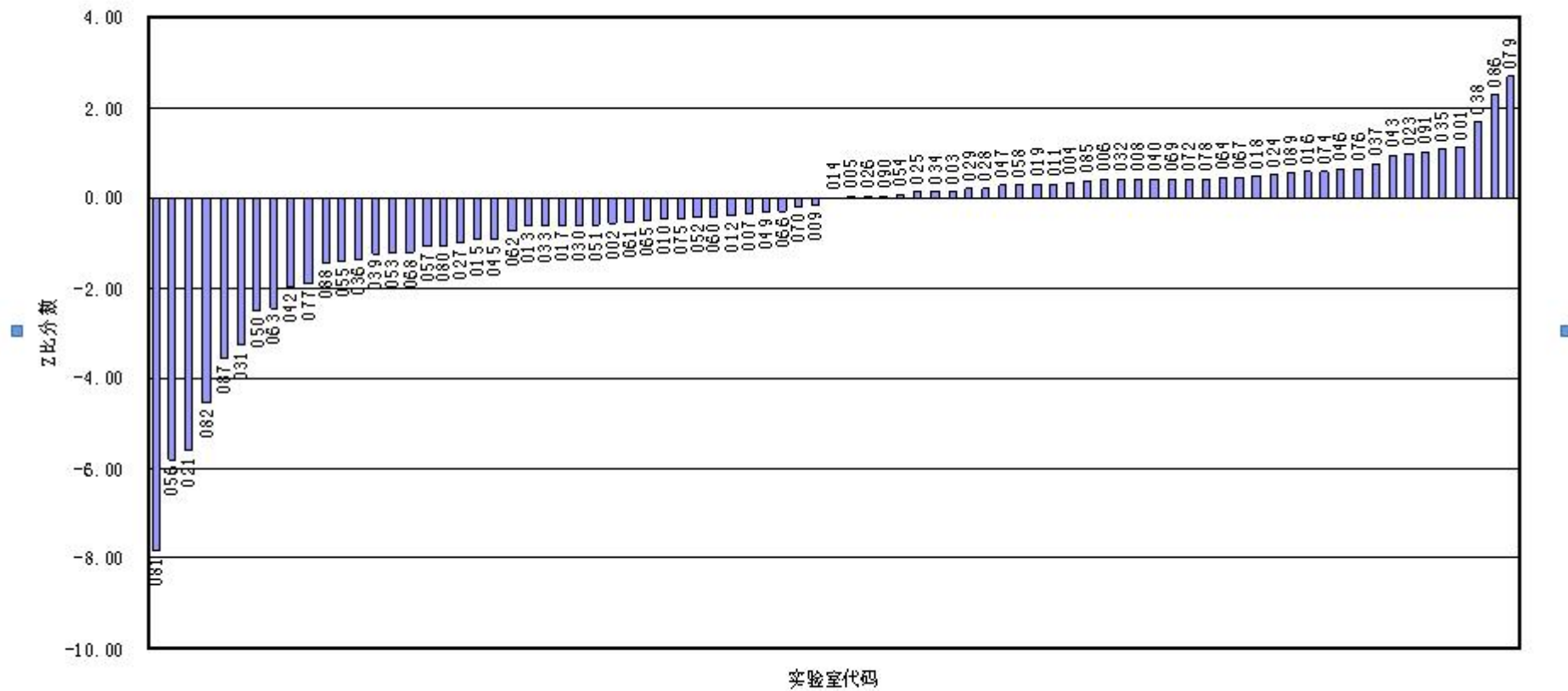


表 A.2 PBDE-99 检测结果和统计处理

实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数	实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数
001	416	1.06	045	355	-0.69
002	347	-0.91	046	415	1.03
003	378	-0.03	047	386	0.20
004	401	0.63	048	233	-4.17
005	376	-0.09	049	380	0.03
006	405	0.74	050	325	-1.54
007	381	0.06	051	379	0.00
008	397	0.51	052	370	-0.26
009	387	0.23	053	369	-0.29
010	366	-0.37	054	388	0.26
011	394	0.43	055	324	-1.57
012	394	0.43	056	136	-6.94
013	331	-1.37	057	353	-0.74
014	373	-0.17	058	404	0.71
015	359	-0.57	060	354	-0.71
016	379	0.00	061	365	-0.40
017	356	-0.66	062	373	-0.17
018	403	0.69	063	340	-1.11
019	517	3.94	064	418	1.11
021	194	-5.28	065	353	-0.74
023	366	-0.37	066	369	-0.29
024	413	0.97	067	406	0.77
025	378	-0.03	068	324	-1.57
026	376	-0.09	069	381	0.06
027	356	-0.66	070	381	0.06
028	372	-0.20	072	388	0.26
029	410	0.89	074	402	0.66
030	373	-0.17	075	368	-0.31
031	467	2.51	076	403	0.69
032	395	0.46	077	301.8	-2.20
033	362	-0.49	078	410	0.89
034	373	-0.17	079	498	3.40
035	436	1.63	080	337	-1.20
036	347	-0.91	081	83.4	-8.44
037	412	0.95	082	189	-5.42
038	472	2.66	085	392	0.37
039	369	-0.29	086	460	2.31
040	398	0.54	087	326	-1.51
041	515	3.88	088	295	-2.40
042	384	0.14	089	410	0.89
043	404	0.71	090	388	0.26
044	424	1.28	091	423	1.26

CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证计划结果报告

结 果 数	84	/	/	/	/
中 位 值	379				
标准化 IQR	35.0	/	/	/	/
稳健 CV(%)	9.24	/	/	/	/
极 小 值	83.4	/	/	/	/
极 大 值	517	/	/	/	/
极 差	433.6	/	/	/	/

PBDE-99 Z 比分数柱状图

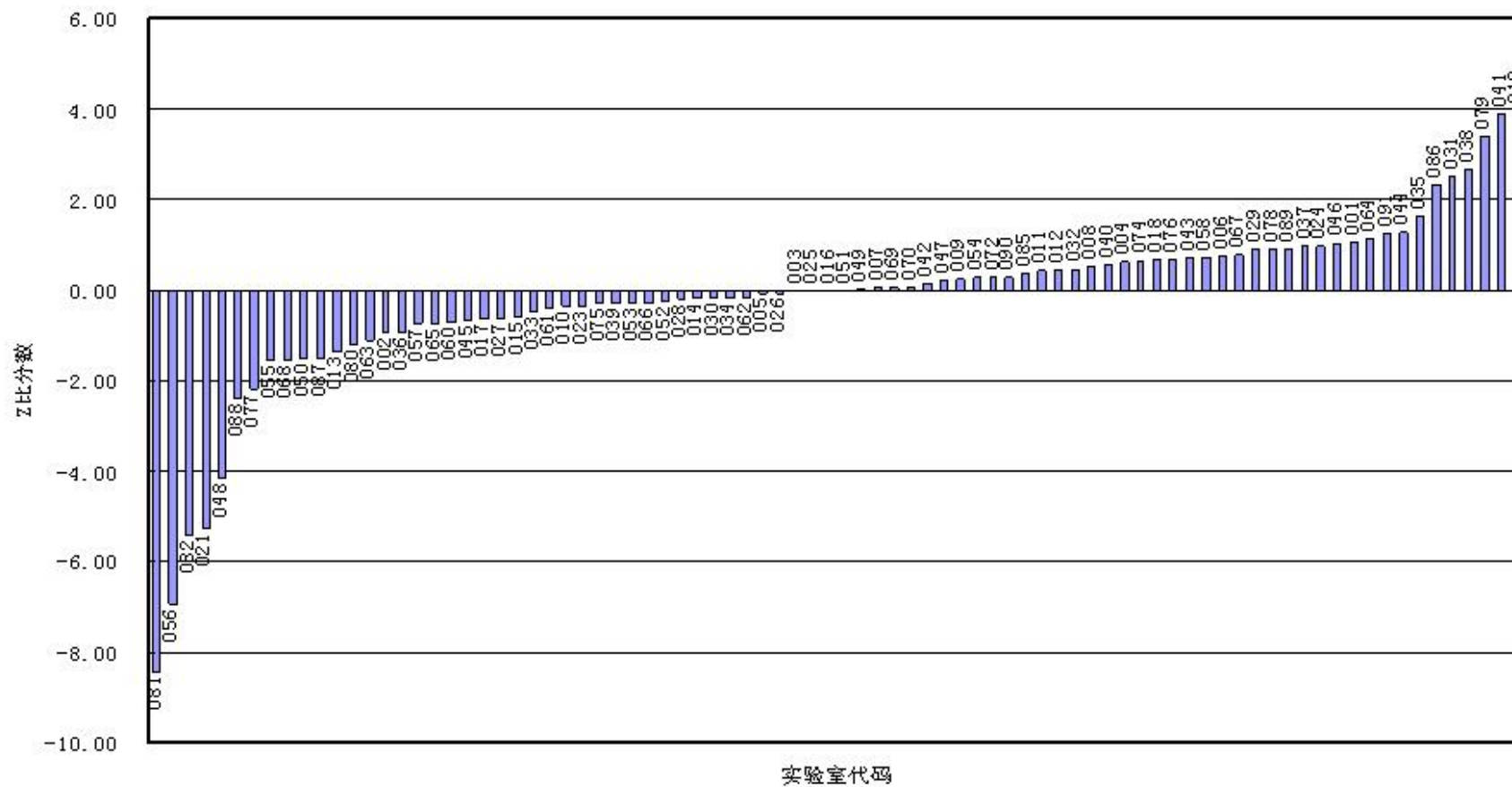


表 A.3 PBDE-183 检测结果和统计处理

实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数	实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数
001	418	0.80	045	364	-0.37
002	347	-0.73	046	411	0.65
003	380	-0.02	047	375	-0.13
004	393	0.26	049	400	0.41
005	344	-0.80	050	383	0.04
006	317	-1.38	051	382	0.02
007	340	-0.88	052	426	0.97
008	364	-0.37	053	343	-0.82
009	360	-0.45	054	386	0.11
010	522	3.04	055	400	0.41
011	412	0.67	056	123	-5.57
012	372	-0.19	057	358	-0.50
013	344	-0.80	058	422	0.88
014	383	0.04	060	343	-0.82
015	358	-0.50	061	370	-0.24
016	384	0.06	062	359	-0.47
017	360	-0.45	063	417	0.78
018	393	0.26	064	329	-1.12
019	429	1.04	065	343	-0.82
021	185	-4.23	066	410	0.63
023	509	2.76	067	376	-0.11
024	390	0.19	068	328	-1.14
025	356	-0.54	069	392	0.24
026	360	-0.45	070	384	0.06
027	421	0.86	072	397	0.35
028	378	-0.06	074	425	0.95
029	370	-0.24	075	372	-0.19
030	339	-0.91	076	419	0.82
031	42.5	-7.31	077	453	1.55
032	364	-0.37	078	425	0.95
033	386	0.11	079	471	1.95
034	361	-0.43	080	339	-0.91
035	418	0.80	081	401	0.42
036	281	-2.16	082	221	-3.45
037	313	-1.47	085	395	0.30
038	547	3.58	086	479	2.12
039	344	-0.80	087	402	0.45
040	512	2.83	088	341	-0.86
042	345	-0.78	089	415	0.73
043	485	2.24	090	397	0.35
044	372	-0.19	091	426	0.97
结果数	82	/	/	/	/

CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证计划结果报告

中 位 值	381	/	/	/	/
标准化 IQR	46.3	/	/	/	/
稳健 CV(%)	12.2	/	/	/	/
极 小 值	42.5	/	/	/	/
极 大 值	547	/	/	/	/
极 差	504.5	/	/	/	/

PBDE-183 Z比分数柱状图

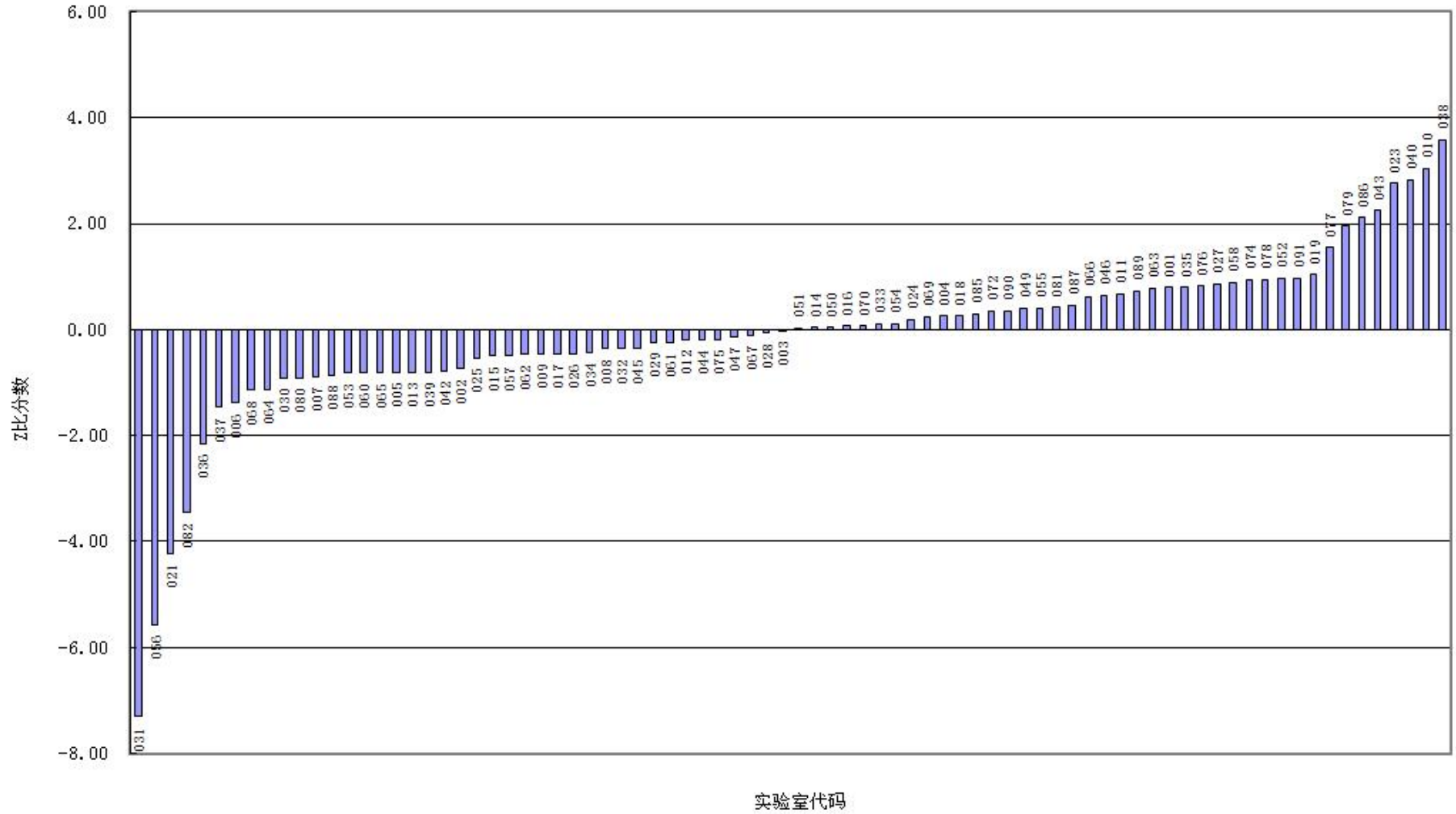


表 A.4 PBDE-197 检测结果和统计处理

实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数	实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数
001	213	0.68	044	237	1.81
002	202	0.16	045	184	-0.68
003	196	-0.12	046	198	-0.02
004	163	-1.67	047	202	0.16
005	196	-0.12	048	212	0.63
006	199	0.02	049	239	1.90
007	177	-1.01	050	242	2.04
008	198	-0.02	051	222	1.10
009	150	-2.28	052	201	0.12
010	268	3.26	053	237	1.81
011	197	-0.07	054	200	0.07
012	281	3.87	055	204	0.26
013	184	-0.68	057	197	-0.07
014	193	-0.26	058	178	-0.96
015	200	0.07	060	233	1.62
016	178	-0.96	061	195	-0.16
017	192	-0.30	062	203	0.21
018	206	0.35	063	265	3.12
019	331	6.22	064	144	-2.56
021	140	-2.74	065	198	-0.02
023	189	-0.45	066	195	-0.16
024	204	0.26	067	156	-1.99
025	190	-0.40	068	191	-0.35
026	212	0.63	069	166	-1.52
027	213	0.68	070	182	-0.77
028	175	-1.10	072	184	-0.68
029	218	0.91	074	201	0.12
030	176	-1.06	075	196	-0.12
031	145	-2.51	076	203	0.21
032	200	0.07	077	208	0.43
033	216	0.82	078	191	-0.35
034	152	-2.18	079	161	-1.77
035	219	0.96	080	183	-0.73
036	159	-1.85	082	178	-0.96
037	176	-1.06	085	199	0.02
038	255	2.65	086	282	3.92
039	208	0.45	087	207	0.40
040	212	0.63	088	248	2.32
041	250	2.42	089	198	-0.02
042	302	4.86	090	189	-0.45
043	163	-1.67	091	214	0.73
结果数	82	/	/	/	/

CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证计划结果报告

中 位 值	198.5	/	/	/	/
标准化 IQR	21.3	/	/	/	/
稳健 CV(%)	10.7	/	/	/	/
极 小 值	140	/	/	/	/
极 大 值	331	/	/	/	/
极 差	191	/	/	/	/

PBDE-197 Z比分数柱状图

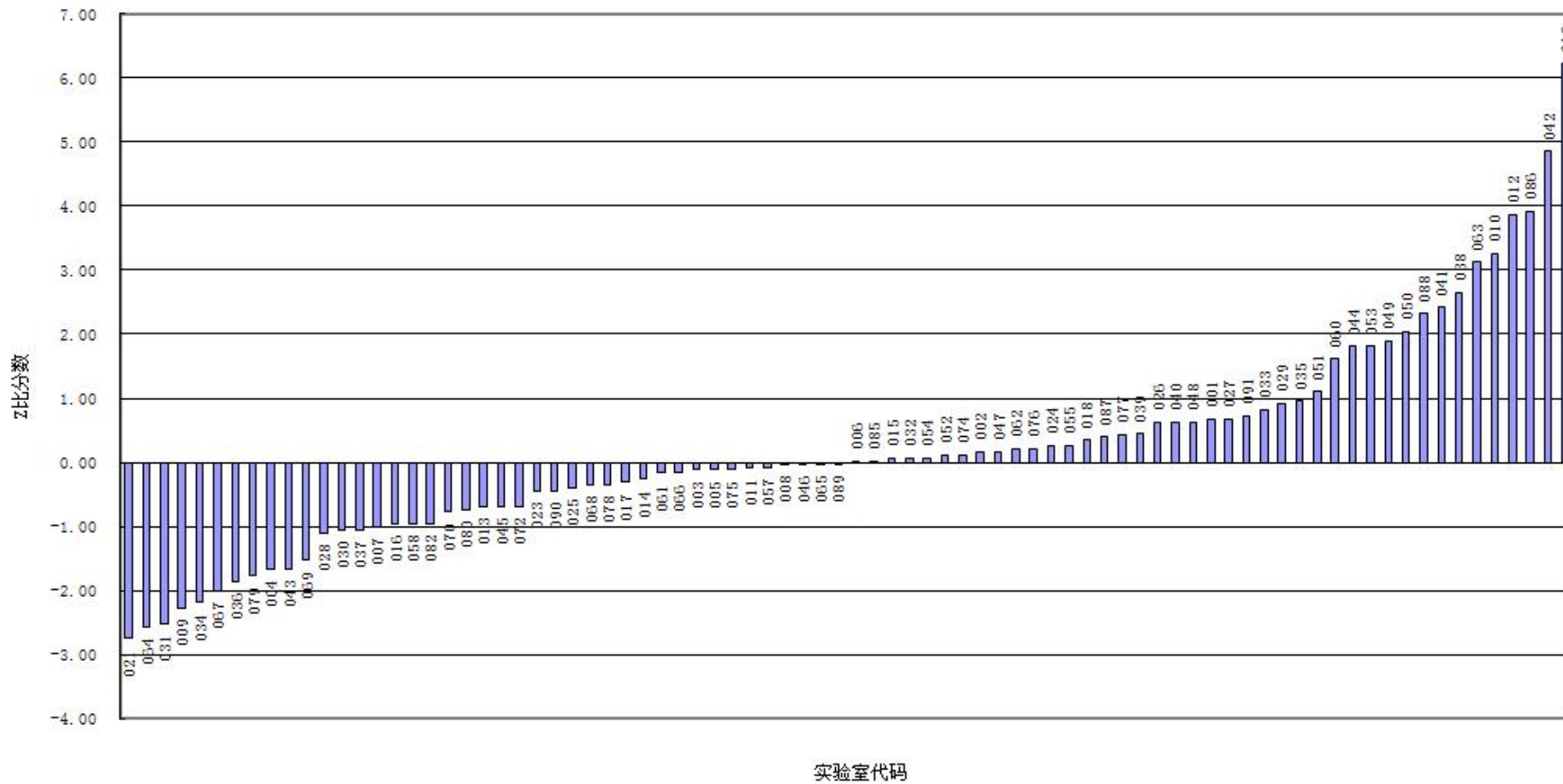
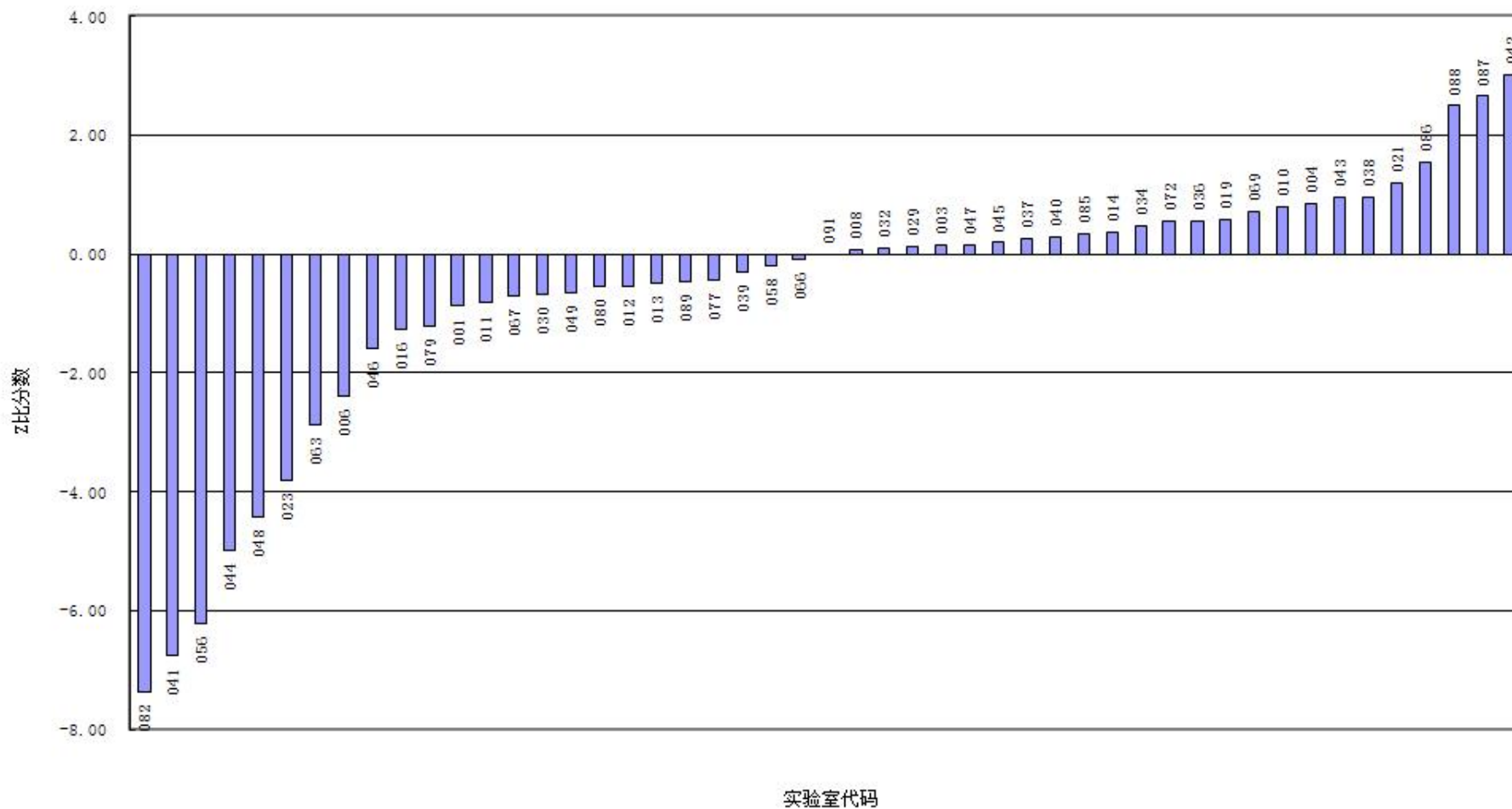


表 A.5 PBDE-209 检测结果和统计处理

实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数	实验室代码	结果 (mg/kg)	Z比分数
001	887	-0.86	043	1083	0.95
003	996	0.15	044	442	-4.97
004	1072	0.85	045	1001	0.19
006	721	-2.39	046	809	-1.58
008	988	0.07	047	997	0.16
010	1065	0.79	048	502	-4.42
011	893	-0.80	049	911	-0.64
012	922	-0.54	056	309	-6.20
013	927	-0.49	058	959	-0.19
014	1020	0.37	063	669	-2.87
016	842	-1.28	066	970	-0.09
019	1042	0.57	067	903	-0.71
021	1109	1.19	069	1057	0.71
023	567	-3.82	072	1039	0.55
029	993	0.12	077	933.2	-0.43
030	907	-0.67	079	849.01	-1.21
032	990	0.09	080	920	-0.55
034	1032	0.48	082	183	-7.36
036	1040	0.55	085	1018	0.35
037	1007	0.25	086	1148	1.55
038	1084	0.96	087	1267	2.65
039	948	-0.30	088	1250	2.49
040	1010	0.28	089	930	-0.46
041	250	-6.74	091	980	0.00
042	1307	3.02	/	/	/
结果数	49	/	/	/	/
中位值	980	/	/	/	/
标准化 IQR	108	/	/	/	/
稳健 CV(%)	11	/	/	/	/
极小值	183	/	/	/	/
极大值	1307	/	/	/	/
极差	1124	/	/	/	/

PBDE-209 Z比分数柱状图



附录 B 样品制备

- 样品制备
- 样品均匀性检验
- 样品稳定性考察

附录 B1

样品制备

本次能力验证样品的制备由中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所、广东金发科技股份有限公司负责完成。使用的五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚来自美国大湖、以色列死海等公司，空白 ABS 塑料从市场购得。采用添加法制备，步骤如下。

第一步 制备母料，工业五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚与少量 ABS 塑料原料混合，经双螺杆挤出机挤出-造粒，得到的颗粒再次混合-挤出-造粒，再次混合后制备成母料，

第二步 制备所需浓度样品，得到的母料与 ABS 塑料原料按一定比例充分混合，经两次混合-挤出-造粒，得到基本符合要求的颗粒样品。

第三步 均匀性检验，取少量颗粒样品压成片，采用 X 射线荧光法进行均匀性检验，如果通过，可以进行下一步加工，如果均匀性检验未通过，则转入第二步，重新进行混合-挤出-造粒-混合，直至均匀。

制备好的样品采用粉碎机在液氮下研磨，研磨后过 40 目筛，再分装，5.0 克 / 瓶，共 120 瓶。

附录 B2

样品均匀性检验

ABS 塑料样品制备好后，随机取出 25 等分压片，每片约 4 克，共压制 25 片，采用 XRF 方法测总溴进行均匀性检验，每片正反面各测量 3 次，正面一次、反面一次平均值作为一次测量结果，以此数据进行 F 检验。结果见表 B1。

表 B1 塑料中溴 XRF 均匀性检验结果 (单位, 计数)

测量次数 样品序号	1	2	3	平均值
1	139.8	139.8	139.4	139.6
2	139.9	139.9	139.7	139.8
3	139.2	138.3	138.6	138.7
4	139.6	139.8	139.7	139.7
5	139.5	139.9	139.9	139.8
6	138.9	139.0	139.5	139.1
7	139.6	139.2	139.6	139.5
8	139.7	139.6	139.8	139.7
9	139.8	139.4	139.9	139.7
10	139.4	139.2	139.6	139.4
11	138.9	138.7	139.5	139.0
12	139.1	139.0	139.3	139.1
13	139.4	139.0	139.4	139.2
14	139.8	139.9	139.9	139.9
15	138.8	139.0	139.7	139.2
16	139.1	138.9	139.3	139.1
17	139.2	139.0	139.0	139.1
18	139.2	139.0	139.1	139.1
19	138.8	139.0	139.3	139.0
20	138.9	138.6	139.2	138.9
21	139.0	138.8	139.4	139.1
22	139.1	139.0	139.3	139.1
23	139.5	139.6	139.2	139.4
24	139.3	139.3	139.5	139.4
25	140.0	139.9	139.9	140.0
平均值	139.3		RSD (%)	0.25
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(24,50) = 1.01 < F_{0.05}(24,50) = 1.74$			

F 检验表明每组样品之间没有显著性差异，样品是均匀的。

XRF 检验之后，采用 HPLC-DAD 进样均匀性检验，随机抽取了 7 瓶，经超声萃取、过滤后，上机测试，每瓶测量三次，采用 F 检验，数据见表 B2.1-B2.5。

表 B2.1 PBDE -47 HPLC-DAD 均匀性检验结果 (单位, mg/kg)

测量次数 样品序号	1	2	3	平均值
1	396	401	387	395
2	405	402	395	401
3	390	400	395	395
4	403	411	406	407
5	398	405	386	396
6	387	399	383	390
7	392	397	382	390
平均值	396		RSD (%)	1.5
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(6,14)=2.17 < F_{0.05}(6,14) = 2.85$			

表 B2.2 PBDE -99 HPLC-DAD 均匀性检验结果 (单位, mg/kg)

测量次数 样品序号	1	2	3	平均值
1	393	379	399	390
2	402	405	410	406
3	381	414	395	397
4	402	405	390	399
5	393	379	378	384
6	378	376	394	383
7	378	382	388	383
平均值	392		RSD (%)	2.3
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(6,14)=2.18 < F_{0.05}(6,14) = 2.85$			

表 B2.3 PBDE -183 HPLC-DAD 均匀性检验结果 (单位, mg/kg)

测量次数 样品序号	1	2	3	平均值
1	350	347	342	346
2	347	342	345	345
3	350	353	358	353
4	346	338	346	343
5	342	347	351	347
6	343	336	348	342
7	341	349	336	342
平均值	346		RSD (%)	1.1
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(6,14)=2.0 < F_{0.05}(6,14) = 2.85$			

表 B2.4 PBDE -197 HPLC-DAD 均匀性检验结果 (单位, mg/kg)

测量次数 样品序号	1	2	3	平均值
1	172	168	174	171
2	174	168	168	170
3	173	175	175	174
4	162	176	167	168
5	166	170	165	167
6	167	169	160	165
7	165	163	167	165
平均值	169		RSD (%)	2.0
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(6,14)=2.37 < F_{0.05}(6,14) = 2.85$			

表 B2.5 PBDE -209 HPLC-DAD 均匀性检验结果 (单位, mg/kg)

测量次数 样品序号	1	2	3	平均值
1	998	985	1012	998
2	1031	1026	996	1018
3	1010	1035	1012	1019
4	999	1016	1003	1006
5	1011	993	988	997
6	1005	997	994	999
7	984	1005	993	994
平均值	1004		RSD (%)	1.0
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(6,14)=1.98 < F_{0.05}(6,14) = 2.85$			

F 检验表明每组样品之间没有显著性差异, 样品是均匀的。

附录 B3

样品稳定性考察

本次能力验证共检测 5 个组分，这些组分性质相近，以 PBDE-47，PBDE-209 两个组分为代表，从发样至结果返回这段时间内，采用 HPLC-DAD 方法对其进行监测，以第一次测试值作为参考值，用平均值一致性检验方法进行统计计算。结果见表 B3。

表 B3 稳定性监测结果（单位，mg/kg）

组分	PBDE-47		PBDE-209	
	第 1 次测量	第 2 次测量	第 1 次测量	第 2 次测量
1	395.9	384.4	1003	996
2	418.7	413.0	1034	1028
3	412.5	387.7	1012	1012
4	415.9	420.0	1008	1006
5	400.8	396.6	990.9	992
6	389.6	395.4	998.4	992
7	390.3	385.8	989	975
平均值	403.4	397.6	1005	1000
标准偏差	12.2	13.9	15.3	17.0
$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 $	5.8		5	
$2\sqrt{\left(\frac{S_1}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + \left(\frac{S_2}{\sqrt{n_2}}\right)^2}$	14.0		17.3	

根据平均值一致性检验法则， $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq 2\sqrt{\left(\frac{S_1}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + \left(\frac{S_2}{\sqrt{n_2}}\right)^2}$

因此两组数据是一致的，也就是说在能力验证期间样品是稳定性的。

附录 C 检测说明

- C1 作业指导书
- C2 检测结果报告单
- C3 样品确认表

附录 C1 作业指导书

CNAS T0398

塑料中多溴二苯醚检测能力验证

作业指导书

尊敬的 CNAS T0398 能力验证参加实验室：

在 CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证计划中。您实验室的代码为：**CNAS T0398—×××**（具体见样品瓶的 **BM—×××**）

为了保证此次能力验证的顺利进行和结果的可比性，各实验室能获得满意的检测结果，请认真阅读该作业指导书

1 样品说明

- 1.1 本样品为 ABS 塑料，粉末状（粉碎后过 40 目筛子所得），包含五溴、八溴和十溴三种工业多溴二苯醚，三种工业多溴二苯醚总浓度均为（800-1100）ug/g（ppm）。样品在阴凉避光、干燥、室温下储存。
- 1.2 每个实验室将收到 1 瓶样品，大约 5 克，每瓶上均有编号，例如 BM-135，此编号即为实验室代码，测量前应记下此编号。
- 1.3 接到样品后请认真填写检测样品接收状态确认表（附件 1），**务必于 2008 年 06 月 10 日前**反馈回实施机构（传真或邮寄），如样品有问题请立即与实施机构联系。

2 检测要求

- 2.1 检测对象：此次能力验证要求检测 PBDE-47, 99, 183, 197, 209。其中 PBDE-209 为可选项，建议有条件实验室一并检测。
- 2.2 检测频次：至少平行分析三个样，每个样测量三次，即至少从瓶内平行称量三个子样（例如三个 0.2000 克样），经过相同的处理后，上机测试。
- 2.3 检测方法：可采用方法包括 GC-MS, GC-ECD 和 HPLC-DAD。

注：可参照相关国际标准、行业标准和相关文献，

3 结果报告

- 3.1 请将结果按要求填写在能力验证检测测试结果报告单上（附件 2），保留三位有效数字，单位 ug/g，并附原始记录（附件 3），原始记录信息主要包括标准样品信息、标准和样品称量数据、测量原始数据及标准和样品谱图等，谱图给部分典型的即可。
- 3.2 测试结果报告中**务必**注明测试方法（附件 3）。主要包括仪器设备、型号、标准物质、校准方法等

3.3 检测结果反馈时间：**2008年7月15日前**（时间以当地邮戳为准）**务必**将能力验证检测结果返回到实施机构，过期将不予受理。可以先 email 或传真至联系人，但盖单位公章的正式文本必须邮寄。

2 其它

4.1 此次能力验证每个实验室均有唯一代码（即样品瓶上编号），在整个能力验证计划实施过程中均使用该代码，报告结果时必须使用代码；

4.2 RoHS 检测技术交流会调查

能力验证完成后，实施单位计划于 2008 年 10 月在重庆举办一次 RoHS 检测技术交流会，就相关信息和检测技术进行交流，为了筹办好交流会，希望有参加交流会意向的单位能及时将信息反馈到实施单位，根据附件 4 填写。

4.3 对于还没有交费的实验室，希望能尽快将相关费用按要求汇至实施单位，如以个人名义汇款请注明单位，以便开发票。

4.4 联系方式

实施单位：中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所

联系人：邵明武

电话（兼传真）：010-64279562, 64225471 手机：13681247816

通讯地址：北京市朝阳区北三环东路 18 号 中国计量科学研究院化学所

邮编：100013 E-mail: shaomw@nim.ac.cn; shaonrccrm@yahoo.com.cn

附录 C2-1 检测结果报告单

**CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证
结果报告单**

实验室名称:

实验室代码:

检测结果 (保留三位有效数字, 单位: mg/kg)

结果 组分	瓶号:									平均 结果	标准 偏差	RSD (%)
	子样 1			子样 2			子样 3					
PBDE-47												
PBDE-99												
PBDE-183												
PBDE-197												
PBDE-209												

测试人员: _____

测试日期: _____

实验室负责人 (签名/公章): _____

附件 C2-2 检测方法和原始记录

实验室名称:

实验室代码

1、前处理和检测方法（仪器设备，色谱图柱、柱温、质谱参数等测试条件）

2、校准方法（请详细描述，主要包括单点校准还是校准曲线，如果使用校准曲线，包括几个浓度系列，具体浓度是多大；外标法还是内标法，如果使用内标法校准，内标物是什么，请根据需要设计表格填写）

3、标准物质信息（主要包括来源，浓度，是否需要稀释，如何稀释—体积法还是质量法稀释，稀释倍数等）

4、样品和标准制备（每次测量使用量，例如 200uL 或 0.1500g，按体积计算还是质量计算，如果添加内标，注明内标加入量和加入方式（按体积加还是质量加），请根据需要设计表格填写原始数据）

5、标准和样品谱图（可另附页）

附录 C3 样品接收状态确认表

CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证

检测样品接收状态确认表

实验室编号:

能力验证计划名称	CNAS T0398 塑料中多溴二苯醚检测能力验证		
组 织 机 构	中国合格评定国家认可委员会		
发 送 机 构	中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所		
电 话 / 传 真	010-64279562	联 系 人	邵明武
发 送 日 期	2008 年 05 月 28 日	运 输 单 据 号 码	
发 送 状 态	完好 <input checked="" type="checkbox"/> 不完好 <input type="checkbox"/>	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			
注(此栏适用于传递被测物品的方式):			
1. 请于____年____月____日前完成检测, 并将被测物品于____年____月____日前传送到_____实验室 (详细信息见 CNAL “测量比对计划被测物品发送表”);			
2. 传送被测物品时, 请注意填写随附的被测物品发送表, 并传真至 CNAS 研发与能力验证处和上述实验室;			
3. 注意计划的保密性, 请勿向下一实验室通告本实验室的检测结果。			

附录 D 统计程序说明

- **D1** 稳健统计方法概述
- **D2** 统计术语及定义
- **D3** 相关计算公式

附录 D1

稳健统计方法概述

在本次能力验证计划中，我们采用稳健统计方法对检测结果进行统计分析。

在通常采用的经典统计方法中，因一组数据的平均值（mean）和标准偏差容易受到异常值的影响，所以在计算上述统计量之前，须根据相关准则剔除离群值，然后再进行计算。稳健统计技术是使极端结果对平均值估计值和标准偏差估计值的影响减至最小的技术，在稳健统计方法中，是以中位值（median）代替平均值，以标准四分位数间距代替标准偏差，通常无须进行离群值的剔除。

该统计方法采用 Z 比分数(Z-Score)来评定参加能力验证的实验室的检测能力，非常直观明了。当一个结果的 Z 值的绝对值大于等于 3 时，则被认为离群值。而一个结果的 Z 值越接近零，则表示它与其它实验室的结果符合越好。

附录 D2

统计术语及定义

结果数目：是从一个特定的检测/样品中得到的结果的总数，符号位 N。

中位值 (Median)：是一组数据的中间值，有一半比它大，有一半比它小，如果 N 是奇数，中位值是单一的中心值，如果 N 是偶数，则中位值是两个中心值的平均。

四分位数间距 (IQR)：是指上四分位数与下四分位数之差，其间包括了全部观察值的一半，数值越大，说明分散程度越大；反之，说明分散程度越小。上四分位值 (Q3) 指全部观察值中有四分之一的观察值比它大的一个值；下四分位值 (Q1) 是全部观察值中有四分之一的观察值比它小的一个值。

标准四分位数间距 (NIQR)：就是四分位数间距乘以一个因子 (0.7413)。

注：因子 0.7413 由标准正态分布得到。标准正态分布时均值为零，标准差为 1，而这时四分位数间距是 $[-0.6745, +0.6745]$ ，其宽度为 1.3490，故四分位数间距乘以 $\frac{1}{1.3490} = 0.7413$ 就相当于标准偏差。

稳健变异系数 (Robust CV)：标准四分位数间距除以中位值，也就相当于经典的变异系数 (标准差除以均值)。

离群值 (Outlier)：通过统计学处理，被认为与其它观察值具有显著差异的值。此次能力验证采用稳健统计法计算 Z 值，Z 值的绝对值大于或等于 3 的值为离群值。

Z 值 (Z-Score)：实验室偏差的标准化度量，该值是利用指定值和能力验证评定标准偏差计算而得。

最大值 (Maximum)、最小值 (Minimum)：分别指数据组中最大或最小的一个值。

极差 (Range)：一组观察值中最大值与最小值之差。

附录 D3

相关的计算公式

假设结果对是从 A 和 B 两个样品中获得的，样品 A 结果的中位值和标准 IQR 分别写为中位值 (A) 和 NIQR(A)，样品 B 类似，对一个实验室样品 A 的结果而言，简单的稳健 Z 比分数 (Z 表示) 为

$$Z = \frac{A - \text{中位值}(A)}{NIQR(A)}$$

结果对的标准化总和 (S) 和标准化差值 (D) 为

$$S = \frac{(A+B)}{\sqrt{2}}$$

$D = \frac{(A-B)}{\sqrt{2}}$ 中位值 (A) > 中位值 (B), $D = \frac{(B-A)}{\sqrt{2}}$ 中位值 (B) > 中位值 (A)

通过计算每个实验室的标准化总和及标准化差，可以得出所有的 S 和 D 中位值和标准 IQR，即中位值 (S)，中位值(D)，NIQR (S)，NIQR (D)。随后计算实验室间 Z 比分数和实验室内 Z 比分数，即

$$ZB = \frac{S - \text{中位值}(S)}{NIQR(S)} \quad \text{和} \quad ZW = \frac{D - \text{中位值}(D)}{NIQR(D)}$$