



**CNAS T0559 工程塑料（PS）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
二〇一一年六月

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：北京市崇文区南花市大街 8 号

邮政编码：100062

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、王卫华

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：86-10-64271638

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	2
	3. 测试项目和要求	2
	4. 样品	2
	5. 保密	3
	6. 计划日程	3
三	统计分析的设计及结果评价原则	3
四	统计处理结果及结果评价	4
	1. 统计参数	4
	2. 结果情况综述	4
五	技术分析和技术建议	5
六	附 录	7
	附录 A 测量方法、检测结果和统计处理	8
	附录 B 样品制备	27
	附录 C 检测说明	32
	附录 D 参考文献	38

一 前言

本报告是对 CNAS T0559《工程塑料（PS）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会（CNAS）秘书处审核并批准发布。

CNAS T0559《工程塑料（PS）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 RL02:2007《能力验证规则》规定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 T0559 能力验证计划的目的是为了深入、全面了解国内实验室检测塑料中多溴二苯醚（PBDEs）的水平和能力，促进参加实验室进一步提高检测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 110 家实验室参加，其中来自产品质量监督检验实验室 11 个、进出口相关实验室 12 个、商业实验室 38 个、企业实验室 42 个、分析测试中心和研究所 7 个。110 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，本次能力验证计划参加实验室数量较多，覆盖范围较广。

表 1 参加实验室分布一览表

省（自治区） 直辖市或地区	实验室数量	省（自治区） 直辖市或地区	实验室数量
北京	7	江苏	10
广东	61	上海	11
浙江	11	天津	2
福建	1	河北	1
湖南	1	山西	1
香港	2	安徽	1
重庆	1	/	/

3. 测试项目和要求

本次计划要求实验室按照日常检测程序检测塑料样品中的四种多溴二苯醚 PBDE-47、PBDE-99、PBDE-183 和 PBDE-209 的含量。

4. 样品

本次计划的样品为聚苯乙烯（以下简称 PS）塑料颗粒，由工业五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚及空白 PS 塑料通过添加方式制备而得。每个实验室收到一瓶样品，约 10 克。

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，表明样品在实施期间稳定性良好，样品制备和均匀性/稳定性检验见附录 B。均匀性和稳定性检验结果保证了本次计划结果中出现的离群值不是由样品的差异所致。

本次计划在向每个参加实验室发送检测样品的同时，附有能力验证计划作业指导书、检测结果报告单、样品确认表等，相关材料见附录 C。

5. 保密

为给实验室保密，每个参加实验室被随机分配一个唯一性代码，报告中对每个参加实验室均以代码表示。

6. 计划日程

第一阶段 2010年5~7月，样品制备；

第二阶段 2010年8~9月，实验室报名和发样；

第三阶段 2010年10~11月，实验室检测和返回结果；

第四阶段 2010年12月，数据处理和撰写报告。

三 统计分析的设计及结果评价原则

对本次能力验证计划实验室的检测结果，按下式计算 Z 比分数：

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

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）。

本次计划采用稳健（Robust）统计技术确定指定值和变动性度量值（目标标准偏差），即采用稳健统计的中位值作为指定值，标准化四分位距（NIQR）作为变动性度量值（目标标准偏差）。

本次计划涉及的统计量有结果数、中位值、NIQR、稳健变异系数（CV）、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；

$2 < |Z| < 3$ 为有问题结果；

$|Z| \geq 3$ 为不满意结果（离群值）。

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 A), 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。

四 统计处理结果及结果评价

1. 统计参数

本次计划共有 107 家实验室按期提交了检测结果, 其中 106 家实验室报告了 PBDE-47、99、183、209 的检测结果, 1 家实验室报告了 3 个项目的检测结果, 没有报告 PBDE-209 的检测结果。3 家实验室未提交检测结果, 代码为 070、075 和 090。本次计划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 (mg/kg)	稳健 CV (%)	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	极差 (mg/kg)
PBDE-47	107	388	15.9	4.1	311	540	229
PBDE-99	107	399	14.8	3.7	149	583	434
PBDE-183	107	416	32.2	7.8	348	618	270
PBDE-209	106	1030	40.6	3.9	900	1210	310

2. 结果情况综述

本次计划各实验室检测结果和统计处理结果见附录 A。表 3 是所有检测项目检测结果不满意和有问题的情况汇总。

表 3 检测结果不满意 ($|Z| \geq 3$) 和有问题的 ($2 < |Z| < 3$) 情况汇总

检测项目	结果不满意 实验室代码	比例 (%)	结果有问题 实验室代码	比例 (%)
PBDE-47	033,040,041,049,054	4.67	053,064,078,106,107,108	5.61
PBDE-99	033,040,041, 049,054,069,078,082	7.48	014,037,065,071,081,096, 107,108	7.48
PBDE-183	033,041,049,054	3.74	014,030,040,053,082	4.67
PBDE-209	015,049,071,078	3.77	041,082,106	2.83

五、技术分析和技术建议

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。本次能力验证计划样品为 PS 塑料颗粒，一般需要经过粉碎、提取、净化、离心、定容等前处理后才能上机测量。本次计划共有 99 家实验室采用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）进行检测，5 家采用气相色谱-电子捕获检测器（GC-ECD）进行检测，3 家采用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）检测 PBDE-47、PBDE-99 和 PBDE-183，采用高效液相色谱仪（HPLC-DAD）检测 PBDE-209。共 72 家实验室采用索氏提取方法，9 家采用微波加热提取方法，13 家采用超声提取方法，2 家采用手摇溶解提取方法，11 家没有报告提取方法。各实验室所用样品处理方法和检测方法见附录 A。

根据实验室提供的检测方法、前处理方法、样品制备、标准配制和色谱图信息及专家组意见，对于离群值，可能的原因主要包括以下几个方面。

（1）标准物质

标准物质是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，但是根据了解，许多检测实验室不具备保存条件，通常是剩余溶液保存在样品瓶中，然后置于冰箱，事实上，这样保存，溶剂仍然会挥发，导致标准物质质量值不准，产生系统偏差；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，检测 PBDE-99 时使用 PBDE-100，尽管 PBDE-99 和 PBDE-100 都含有五个溴，但他们空间位置是不同的，在仪器上的响应还是有差别的；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，个别实验室错误地将 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 等同于 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

（2）校准曲线

对于定量分析，标准品浓度范围选择非常重要，一般要求待测组分的浓度处于标准品中间那个浓度水平附近。而本次能力验证计划，部分实验室由于取样量较大，定容体积又比较小，导致上机测试液中组分的浓度超出了标准液浓度范围，采用这样的校准曲线计算结果时，可能会得出一个偏离真实值较远的结果。

（3）前处理方法

此次能力验证大部分实验室使用索氏萃取，少数实验室使用超声、微波或静置手摇。总体上看，大部分实验室萃取效率都比较高。可能的原因是聚苯乙烯（PS 塑料）样品，易溶于甲苯、苯等溶剂，大部分实验室也都使用甲苯提取。前处理中的主要问题是一些实验室对提取液没有进行必要的净化处理，只是简单地过滤膜，滤液直接上机测量。这样的滤液看起来透明、清澈，实际上含有很多难以气化的化合物，特别容易污染仪器系统，包括进样针、进样口、色谱柱、离子源等。即使使用液相色谱仪，如果流动相不含溶解该基质的溶剂（或比例太小），也容易堵塞液相色谱柱，导致柱压升高，峰形和出峰时间发生改变。仪器被污染后，其灵敏度会明显下降，重复性也会变差，进而影响检测结果的准确性、可靠性。

需要注意的是，净化处理具有双重性，在除去干扰物的同时，也会除去一些目标物，导致萃取效率下降。因此，需要针对具体的塑料基质和净化方法，进行必要的回收率实验，以证明方法有效、可靠。

（4）检测方法和检测仪器

在检测方法方面，个别实验室选择的色谱条件不合适，一是色谱柱，有的实验室使用了 60 米长的色谱柱，导致出峰时间太长，特别是 PBDE-209。时间长使得 PBDE-209 降解，而且峰变宽，降低方法的灵敏度；二是柱温，有的实验室使用的程序升温最终温度 250℃，这样的温度可能根本就无法检出 PBDE-209。

此外，仪器状态也非常关键。大部分实验室使用 GC-MS，部分实验室使用 GC- μ ECD 及 HPLC-DAD。GC-MS、GC- μ ECD 和 HPLC-DAD 是精密测量仪器，日常维护很重要，尤其是 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。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。

（5）其它

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 参考文献

附录 A

测量方法、检测结果和统计处理

表 A.1 测量方法汇总

序号	实验室代码	萃取方法	检测方法	序号	实验室代码	萃取方法	检测方法
1	001	N	1	33	033	3	1
2	002	1	2	34	034	1	1
3	003	1	1	35	035	2	2
4	004	2	2	36	036	1	1
5	005	1	1	37	037	2	1/3
6	006	1	1	38	038	1	1
7	007	1	1	39	039	1	1
08	008	1	1	40	040	4	1
9	009	N	1	41	041	1	1
10	010	1	1	42	042	3	1
11	011	2	1	43	043	2	1
12	012	1	1	44	044	1	1
13	013	1	1	45	045	1	1
14	014	1	1	46	046	1	1
15	015	N	1	47	047	1	1
16	016	1	1	48	048	1	1
17	017	1	1	49	049	1	1
18	018	1	1	50	050	1	1
19	019	1	1	51	051	1	1
20	020	1	1	52	052	1	1
21	021	1	1	53	053	3	1
22	022	1	1	54	054	1	1
23	023	1	1	55	055	1	1
24	024	3	1	56	056	1	1
25	025	1	1	57	057	1	1
26	026	1	1	58	058	1	1
27	027	1	1	59	059	1	1
28	028	2	1	60	060	1	1
29	029	N	1	61	061	2	1
30	030	1	1	62	062	2	1
31	031	1	1	63	063	1	1
32	032	1	1	64	064	3	1

序号	实验室代码	萃取方法	检测方法	序号	实验室代码	萃取方法	检测方法
65	065	2	1	88	088	1	1
66	066	3	1	89	089	1	1
67	067	1	1	90	090	/	/
68	068	1	1	91	091	1	1
69	069	1	1	92	092	3	1
70	070	/	/	93	093	1	1
71	071	1	1	94	094	1	1
72	072	N	1	95	095	2	1
73	073	1	1	96	096	2	1
74	074	1	1	97	097	1	1
75	075	/	/	98	098	1	1
76	076	1	1/3	99	099	N	1
77	077	3	1	100	100	1	1/3
78	078	1	1	101	101	2	1
79	079	1	1	102	102	1	1
80	080	1	1	103	103	1	1
81	081	3	1	104	104	1	1
82	082	N	1	105	105	4	1
83	083	2	1	106	106	1	1
84	084	1	1	107	107	N	2
85	085	1	1	108	108	N	2
86	086	1	1	109	109	1	1
87	087	N	1	110	110	N	1

注 1：萃取方法栏，1 表示为索氏萃取，2 表示超声萃取，3 表示微波萃取，4 表示静置或手摇溶解，N 表示未提交萃取方法信息，/ 表示未提交检测结果。

注 2：检测方法栏，1 表示气相色谱-质谱法；2 表示气相色谱-电子捕获检测器，3 表示高效液相色谱仪（HPLC-DAD），1/3 表示 PBDE-47, 99, 183 采用方法 1，PBDE-209 采用方法 3，/ 表示未提交检测结果。

表 A.2 Z 比分数汇总

序号	Z 比分数	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
	实验室代码						
1	001	-0.82	-1.55	1.64	0.32	0	0
2	002	-1.57	-0.74	-0.25	-1.95	0	0
3	003	0.94	0.47	-0.84	-0.07	0	0
4	004	-0.13	-0.54	-0.12	0.74	0	0
5	005	1.25	-0.74	-0.81	1.26	0	0
6	006	-0.82	-0.54	-1.15	-0.27	0	0
7	007	0.63	0.61	-0.03	0.49	0	0
8	008	-0.19	0.40	-0.50	-0.30	0	0
9	009	0.38	0.54	1.09	0.74	0	0
10	010	0.69	1.55	1.33	0.25	0	0
11	011	0.38	0.61	0.12	-0.76	0	0
12	012	-0.19	0.88	0.12	0.99	0	0
13	013	0.38	-0.13	-0.16	-0.25	0	0
14	014	0.38	2.70#	2.36 #	0.74	2	0
15	015	1.19	0.27	-0.65	3.35 §	0	1
16	016	-0.63	1.01	0.06	-1.06	0	0
17	017	0.82	1.55	1.43	0.37	0	0
18	018	0.19	-0.20	-0.93	-1.18	0	0
19	019	-0.63	-0.81	-0.71	-0.17	0	0
20	020	-0.82	-0.54	-0.09	-0.74	0	0
21	021	-0.75	-1.62	1.36	-0.81	0	0
22	022	-0.50	0.27	0.47	0.57	0	0
23	023	-0.88	0.47	-0.47	0.34	0	0
24	024	0.13	-0.40	-0.96	-1.03	0	0
25	025	1.00	0.34	-0.47	-0.37	0	0
26	026	0.69	0.34	-0.16	0.52	0	0
27	027	0.25	-0.07	-0.28	0.74	0	0
28	028	-0.25	-0.61	1.86	-0.25	0	0
29	029	0.31	1.15	1.21	0.79	0	0
30	030	0.69	0.61	-2.11 #	0.27	1	0
31	031	0.25	0.47	-0.40	0.42	0	0
32	032	-0.38	-1.15	-0.53	-0.99	0	0

序号	Z 比分数 实验室代码	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
33	033	8.03 §	3.24 §	4.78 §	N	0	3
34	034	0.44	1.42	1.33	-0.17	0	0
35	035	0.19	0.54	0.19	0.69	0	0
36	036	0.13	-0.54	-0.62	0.49	0	0
37	037	0.88	2.02 #	0.81	0.25	1	0
38	038	0.56	-1.08	-0.19	0.52	0	0
39	039	-0.82	0.20	0.93	-0.49	0	0
40	040	-3.51 §	3.71 §	2.48 #	-0.22	1	2
41	041	-4.83 §	-16.86 §	5.33 §	-2.76#	1	3
42	042	1.57	0.61	0.25	1.01	0	0
43	043	0.88	0.47	-0.09	0.34	0	0
44	044	-0.13	-0.67	-0.40	-1.23	0	0
45	045	-0.88	-0.47	0.09	0.49	0	0
46	046	-1.44	0.07	0.06	0.99	0	0
47	047	-1.51	-0.74	0.00	0.49	0	0
48	048	-0.50	-0.07	0.03	0.62	0	0
49	049	9.54 §	12.41 §	6.26 §	4.09 §	0	4
50	050	0.19	1.48	-0.22	0.59	0	0
51	051	0.13	0.00	0.47	0.25	0	0
52	052	-0.50	-0.61	-0.03	0.59	0	0
53	053	2.01 #	1.48	2.23 #	0.74	2	0
54	054	4.58 §	7.96 §	4.25 §	0.79	0	3
55	055	-1.69	-0.13	-0.25	-0.49	0	0
56	056	-1.38	1.08	-0.06	-0.89	0	0
57	057	-0.44	-0.88	-0.59	-1.26	0	0
58	058	-1.19	-0.94	-0.68	0.00	0	0
59	059	-1.76	-0.74	-1.21	-0.25	0	0
60	060	-0.56	-1.08	-0.84	-0.86	0	0
61	061	-0.50	-0.40	0.12	0.81	0	0
62	062	-0.31	0.40	0.84	0.34	0	0
63	063	-0.06	-0.54	0.03	0.99	0	0
64	064	2.07 #	1.08	-0.28	0.00	1	0
65	065	-0.75	-2.23#	-0.37	-1.16	1	0

序号	Z 比分数 实验室代码	PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
66	066	0.38	0.74	-0.93	-0.81	0	0
67	067	-1.32	-1.15	1.30	-1.33	0	0
68	068	0.00	0.54	0.16	0.00	0	0
69	069	-0.63	5.94 §	0.90	-1.90	0	1
70	070	N	N	N	N	0	0
71	071	-1.19	-2.09 #	-1.77	4.44 §	1	1
72	072	0.88	0.00	0.34	0.49	0	0
73	073	-0.82	-0.40	0.19	1.06	0	0
74	074	-0.13	0.94	0.31	0.52	0	0
75	075	N	N	N	N	0	0
76	076	1.25	1.75	1.80	1.40	0	0
77	077	1.38	1.28	0.53	0.49	0	0
78	078	-2.01#	-3.98 §	-0.68	-3.20 §	1	2
79	079	1.19	1.21	0.62	0.74	0	0
80	080	-0.31	-0.47	-0.71	-0.84	0	0
81	081	0.69	2.63 #	1.92	0.27	1	0
82	082	1.63	5.87 §	2.11#	-2.27 #	2	1
83	083	0.19	1.08	0.47	0.54	0	0
84	084	-0.25	-0.54	-0.34	-0.34	0	0
85	085	1.25	0.67	-0.71	-0.25	0	0
86	086	-0.25	-1.28	1.27	-1.13	0	0
87	087	-0.69	-0.47	-0.81	-0.74	0	0
88	088	1.00	0.67	1.02	0.25	0	0
89	089	-0.38	-1.15	-0.65	0.47	0	0
90	090	N	N	N	N	0	0
91	091	1.57	0.40	-0.03	-0.25	0	0
92	092	-0.25	-0.20	0.00	-0.76	0	0
93	093	0.75	-0.27	0.12	0.00	0	0
94	094	-1.07	-0.74	-0.68	-0.84	0	0
95	095	0.25	-0.81	-1.02	0.49	0	0
96	096	-1.32	-2.09#	0.96	0.02	1	0
97	097	0.44	-0.13	-0.22	0.00	0	0
98	098	1.07	0.20	0.40	0.74	0	0

序号	Z 比分数		PBDE-47	PBDE-99	PBDE-183	PBDE-209	有问题结果个数	不满意结果个数
	实验室代码							
99	099		-0.25	-1.48	-1.77	-0.94	0	0
100	100		0.25	0.40	0.99	-0.94	0	0
101	101		1.44	1.28	0.43	-0.49	0	0
102	102		1.44	1.48	0.84	0.67	0	0
103	103		-0.06	-0.34	-0.16	-0.94	0	0
104	104		0.44	-0.47	-0.99	-1.03	0	0
105	105		0.56	-0.13	-0.37	-1.06	0	0
106	106		-2.07 #	-1.69	1.36	-2.05#	2	0
107	107		-2.45 #	-2.56#	0.09	-0.96	2	0
108	108		-2.57 #	-2.50 #	0.06	-1.03	2	0
109	109		0.19	0.47	-0.53	-0.39	0	0
110	110		-0.13	0.07	-0.65	0.47	0	0

注 1: $|Z| \leq 2$ 为满意结果; $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果, 有问题结果在表中用 # 标出; $|Z| \geq 3$ 为不满意 (离群) 结果, 不满意结果在表中用 § 标出。

注 2: “N” 表示没有报告结果, 无法计算 Z 比分数。

表 A.3 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	375	-0.82	042	413	1.57
002	363	-1.57	043	402	0.88
003	403	0.94	044	386	-0.13
004	386	-0.13	045	374	-0.88
005	408	1.25	046	365	-1.44
006	375	-0.82	047	364	-1.51
007	398	0.63	048	380	-0.50
008	385	-0.19	049	540	9.54
009	394	0.38	050	391	0.19
010	399	0.69	051	390	0.13
011	394	0.38	052	380	-0.50
012	385	-0.19	053	420	2.01
013	394	0.38	054	461	4.58
014	394	0.38	055	361	-1.69
015	407	1.19	056	366	-1.38
016	378	-0.63	057	381	-0.44
017	401	0.82	058	369	-1.19
018	391	0.19	059	360	-1.76
019	378	-0.63	060	379	-0.56
020	375	-0.82	061	380	-0.50
021	376	-0.75	062	383	-0.31
022	380	-0.50	063	387	-0.06
023	374	-0.88	064	421	2.07
024	390	0.13	065	376	-0.75
025	404	1.00	066	394	0.38
026	399	0.69	067	367	-1.32
027	392	0.25	068	388	0.00
028	384	-0.25	069	378	-0.63
029	393	0.31	071	369	-1.19
030	399	0.69	072	402	0.88
031	392	0.25	073	375	-0.82
032	382	-0.38	074	386	-0.13
033	516	8.03	076	408	1.25
034	395	0.44	077	410	1.38
035	391	0.19	078	356	-2.01
036	390	0.13	079	407	1.19
037	402	0.88	080	383	-0.31
038	397	0.56	081	399	0.69
039	375	-0.82	082	414	1.63
040	332	-3.51	083	391	0.19
041	311	-4.83	084	384	-0.25

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
085	408	1.25	099	384	-0.25
086	384	-0.25	100	392	0.25
087	377	-0.69	101	411	1.44
088	404	1.00	102	411	1.44
089	382	-0.38	103	387	-0.06
091	413	1.57	104	395	0.44
092	384	-0.25	105	397	0.56
093	400	0.75	106	355	-2.07
094	371	-1.07	107	349	-2.45
095	392	0.25	108	347	-2.57
096	367	-1.32	109	391	0.19
097	395	0.44	110	386	-0.13
098	405	1.07	/	/	/
结果数	107	/	/	/	/
中位值	388	/	/	/	/
标准化 IQR	15.9	/	/	/	/
稳健 CV(%)	4.1	/	/	/	/
最小值	311	/	/	/	/
最大值	540	/	/	/	/
极差	229	/	/	/	/

注： $|Z| \leq 2$ 为满意结果； $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果； $|Z| \geq 3$ 为不满意（离群）结果。

PBDE-47 Z比分数柱状图

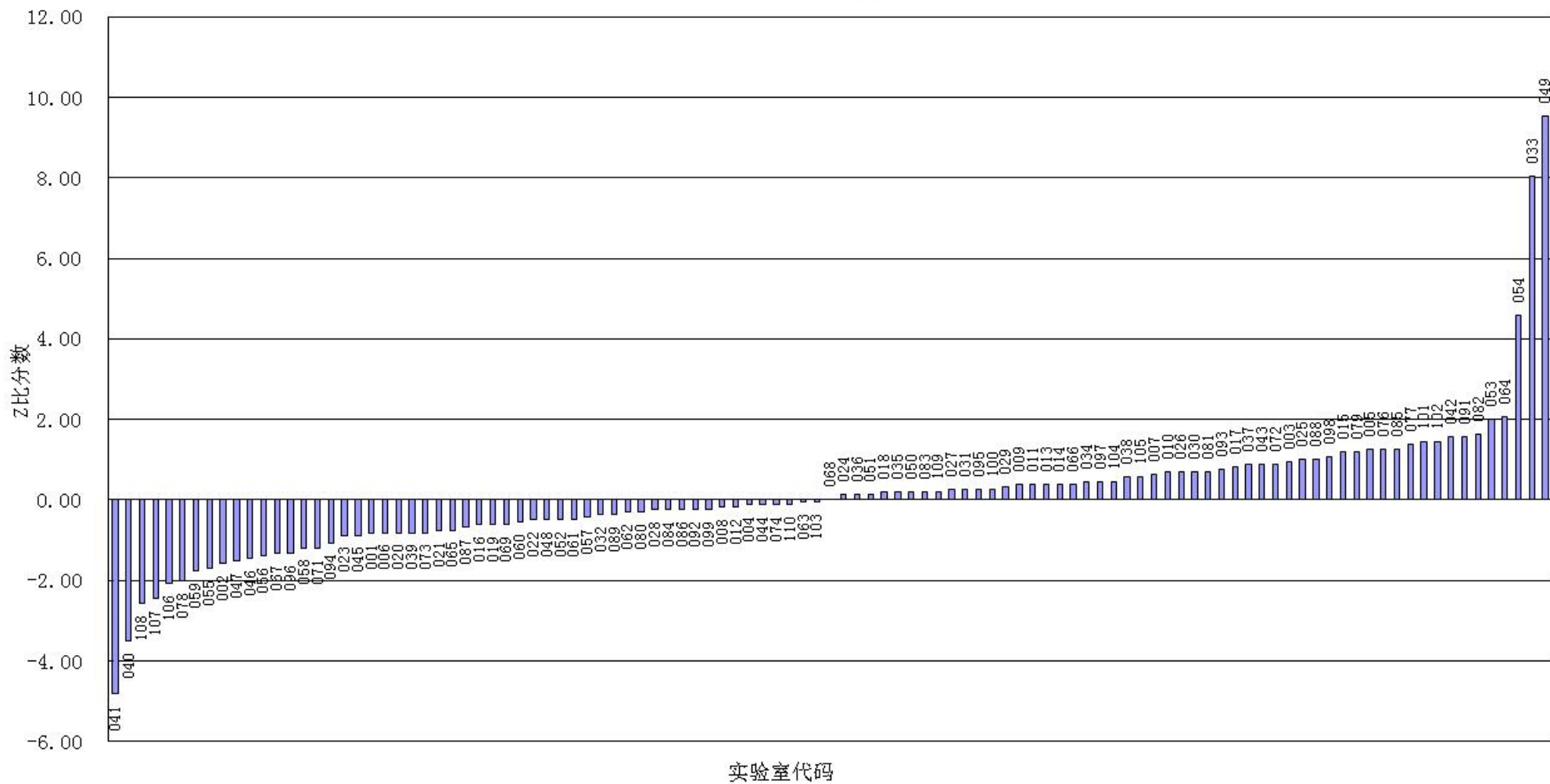


表 A.4 PBDE-99 检测结果和统计处理

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	376	-1.55	042	408	0.61
002	388	-0.74	043	406	0.47
003	406	0.47	044	389	-0.67
004	391	-0.54	045	392	-0.47
005	388	-0.74	046	400	0.07
006	391	-0.54	047	388	-0.74
007	408	0.61	048	398	-0.07
008	405	0.40	049	583	12.41
009	407	0.54	050	421	1.48
010	422	1.55	051	399	0.00
011	408	0.61	052	390	-0.61
012	412	0.88	053	421	1.48
013	397	-0.13	054	517	7.96
014	439	2.70	055	397	-0.13
015	403	0.27	056	415	1.08
016	414	1.01	057	386	-0.88
017	422	1.55	058	385	-0.94
018	396	-0.20	059	388	-0.74
019	387	-0.81	060	383	-1.08
020	391	-0.54	061	393	-0.40
021	375	-1.62	062	405	0.40
022	403	0.27	063	391	-0.54
023	406	0.47	064	415	1.08
024	393	-0.40	065	366	-2.23
025	404	0.34	066	410	0.74
026	404	0.34	067	382	-1.15
027	398	-0.07	068	407	0.54
028	390	-0.61	069	487	5.94
029	416	1.15	071	368	-2.09
030	408	0.61	072	399	0.00
031	406	0.47	073	393	-0.40
032	382	-1.15	074	413	0.94
033	447	3.24	076	425	1.75
034	420	1.42	077	418	1.28
035	407	0.54	078	340	-3.98
036	391	-0.54	079	417	1.21
037	429	2.02	080	392	-0.47
038	383	-1.08	081	438	2.63
039	402	0.20	082	486	5.87
040	454	3.71	083	415	1.08
041	149	-16.86	084	391	-0.54

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
085	409	0.67	099	377	-1.48
086	380	-1.28	100	405	0.40
087	392	-0.47	101	418	1.28
088	409	0.67	102	421	1.48
089	382	-1.15	103	394	-0.34
091	405	0.40	104	392	-0.47
092	396	-0.20	105	397	-0.13
093	395	-0.27	106	374	-1.69
094	388	-0.74	107	361	-2.56
095	387	-0.81	108	362	-2.50
096	368	-2.09	109	406	0.47
097	397	-0.13	110	400	0.07
098	402	0.20	/	/	/
结果数	107	/	/	/	/
中位值	399	/	/	/	/
标准化 IQR	14.8	/	/	/	/
稳健 CV(%)	3.7	/	/	/	/
最小值	149	/	/	/	/
最大值	583	/	/	/	/
极差	434	/	/	/	/

注： $|Z| \leq 2$ 为满意结果； $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果； $|Z| \geq 3$ 为不满意（离群）结果。

BDE-99 Z比分数柱状图

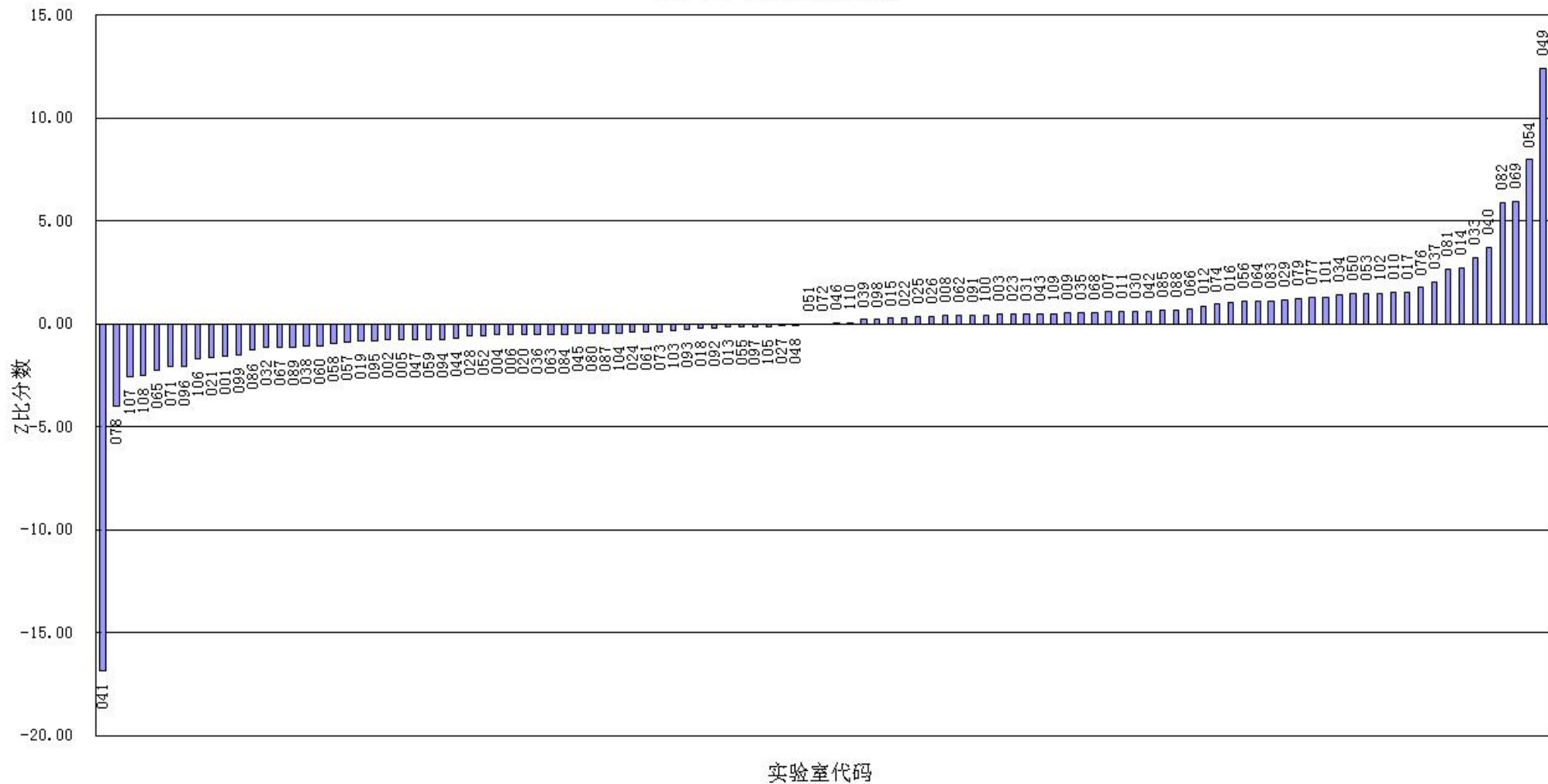


表 A.5 PBDE-183 检测结果和统计处理

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	469	1.64	042	424	0.25
002	408	-0.25	043	413	-0.09
003	389	-0.84	044	403	-0.40
004	412	-0.12	045	419	0.09
005	390	-0.81	046	418	0.06
006	379	-1.15	047	416	0.00
007	415	-0.03	048	417	0.03
008	400	-0.50	049	618	6.26
009	451	1.09	050	409	-0.22
010	459	1.33	051	431	0.47
011	420	0.12	052	415	-0.03
012	420	0.12	053	488	2.23
013	411	-0.16	054	553	4.25
014	492	2.36	055	408	-0.25
015	395	-0.65	056	414	-0.06
016	418	0.06	057	397	-0.59
017	462	1.43	058	394	-0.68
018	386	-0.93	059	377	-1.21
019	393	-0.71	060	389	-0.84
020	413	-0.09	061	420	0.12
021	460	1.36	062	443	0.84
022	431	0.47	063	417	0.03
023	401	-0.47	064	407	-0.28
024	385	-0.96	065	404	-0.37
025	401	-0.47	066	386	-0.93
026	411	-0.16	067	458	1.30
027	407	-0.28	068	421	0.16
028	476	1.86	069	445	0.90
029	455	1.21	071	359	-1.77
030	348	-2.11	072	427	0.34
031	403	-0.40	073	422	0.19
032	399	-0.53	074	426	0.31
033	570	4.78	076	474	1.80
034	459	1.33	077	433	0.53
035	422	0.19	078	394	-0.68
036	396	-0.62	079	436	0.62
037	442	0.81	080	393	-0.71
038	410	-0.19	081	478	1.92
039	446	0.93	082	484	2.11
040	496	2.48	083	431	0.47
041	588	5.33	084	405	-0.34

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
085	393	-0.71	099	359	-1.77
086	457	1.27	100	448	0.99
087	390	-0.81	101	430	0.43
088	449	1.02	102	443	0.84
089	395	-0.65	103	411	-0.16
091	415	-0.03	104	384	-0.99
092	416	0.00	105	404	-0.37
093	420	0.12	106	460	1.36
094	394	-0.68	107	419	0.09
095	383	-1.02	108	418	0.06
096	447	0.96	109	399	-0.53
097	409	-0.22	110	395	-0.65
098	429	0.40	/	/	/
结果数	107	/	/	/	/
中位值	416	/	/	/	/
标准化 IQR	32.2	/	/	/	/
稳健 CV(%)	7.8	/	/	/	/
最小值	348	/	/	/	/
最大值	618	/	/	/	/
极差	270	/	/	/	/

注： $|Z| \leq 2$ 为满意结果； $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果； $|Z| \geq 3$ 为不满意（离群）结果。

PBDE-183 Z比分数柱状图

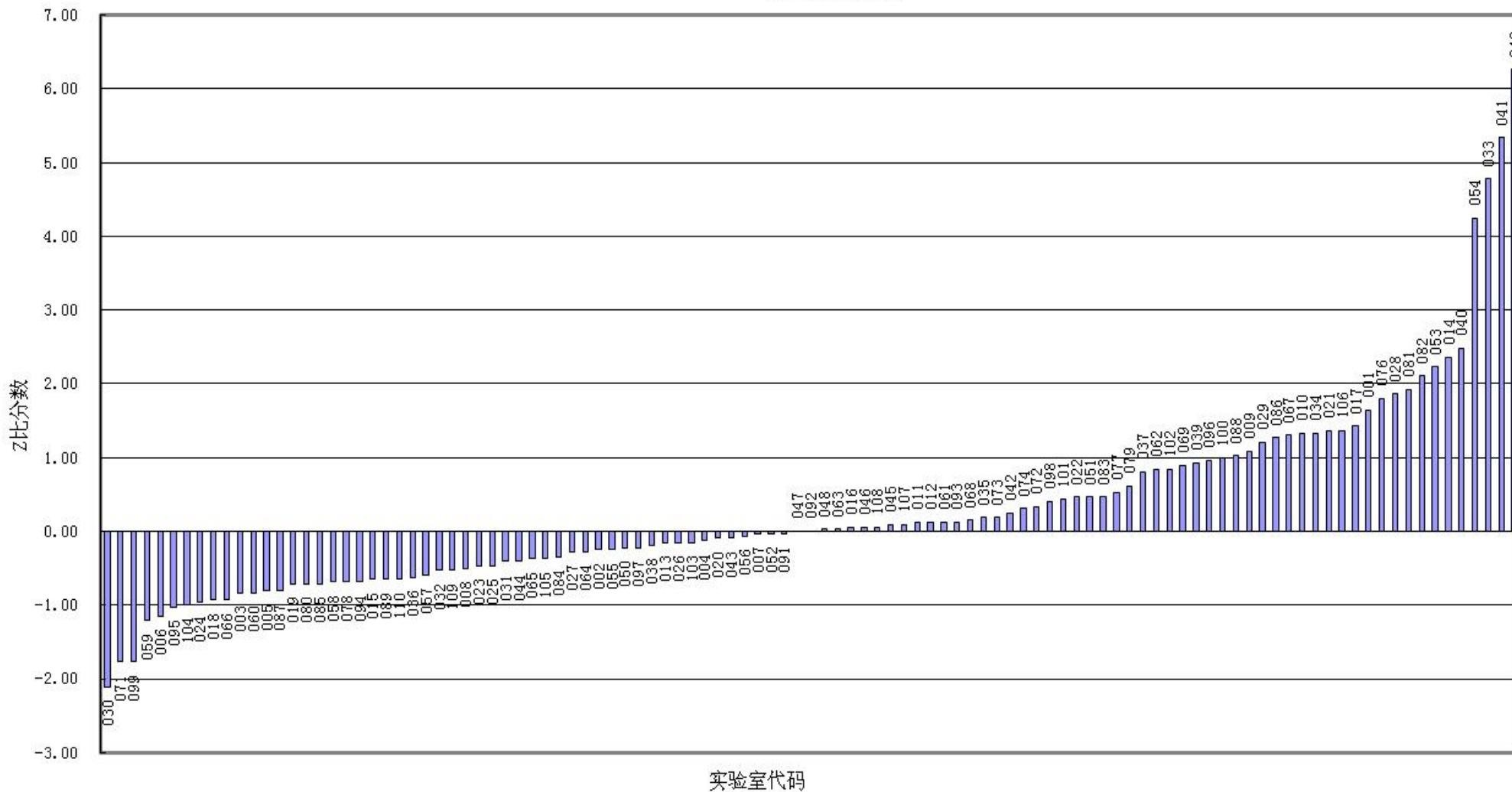


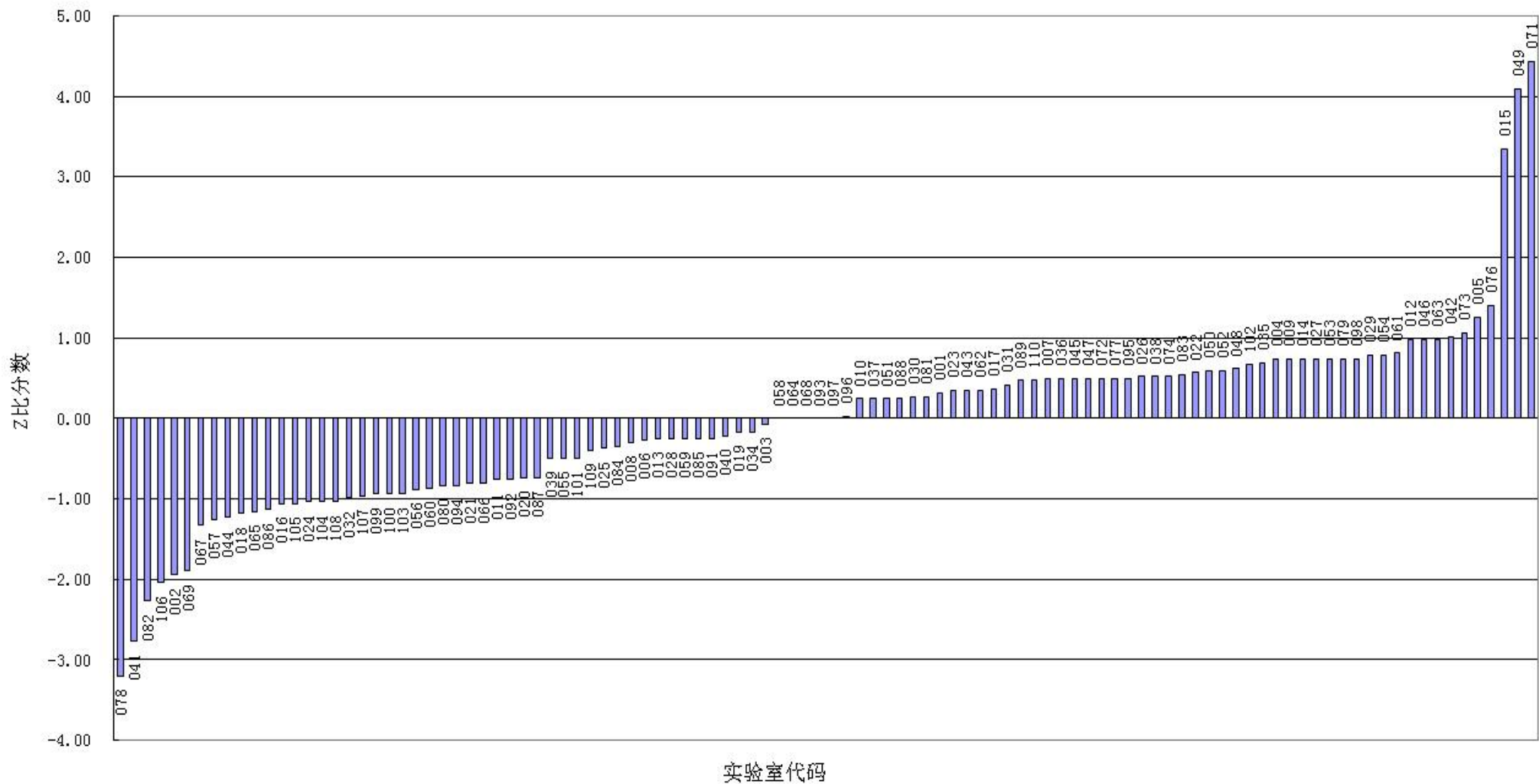
表 A.6 PBDE-209 检测结果和统计处理

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	1043	0.32	043	1044	0.34
002	951	-1.95	044	980	-1.23
003	1027	-0.07	045	1050	0.49
004	1060	0.74	046	1070	0.99
005	1081	1.26	047	1050	0.49
006	1019	-0.27	048	1055	0.62
007	1050	0.49	049	1196	4.09
008	1018	-0.30	050	1054	0.59
009	1060	0.74	051	1040	0.25
010	1040	0.25	052	1054	0.59
011	999	-0.76	053	1060	0.74
012	1070	0.99	054	1062	0.79
013	1020	-0.25	055	1010	-0.49
014	1060	0.74	056	994	-0.89
015	1166	3.35	057	979	-1.26
016	987	-1.06	058	1030	0.00
017	1045	0.37	059	1020	-0.25
018	982	-1.18	060	995	-0.86
019	1023	-0.17	061	1063	0.81
020	1000	-0.74	062	1044	0.34
021	997	-0.81	063	1070	0.99
022	1053	0.57	064	1030	0.00
023	1044	0.34	065	983	-1.16
024	988	-1.03	066	997	-0.81
025	1015	-0.37	067	976	-1.33
026	1051	0.52	068	1030	0.00
027	1060	0.74	069	953	-1.90
028	1020	-0.25	071	1210	4.44
029	1062	0.79	072	1050	0.49
030	1041	0.27	073	1073	1.06
031	1047	0.42	074	1051	0.52
032	990	-0.99	076	1087	1.40
034	1023	-0.17	077	1050	0.49
035	1058	0.69	078	900	-3.20
036	1050	0.49	079	1060	0.74
037	1040	0.25	080	996	-0.84
038	1051	0.52	081	1041	0.27
039	1010	-0.49	082	938	-2.27
040	1021	-0.22	083	1052	0.54
041	918	-2.76	084	1016	-0.34
042	1071	1.01	085	1020	-0.25

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
086	984	-1.13	099	992	-0.94
087	1000	-0.74	100	992	-0.94
088	1040	0.25	101	1010	-0.49
089	1049	0.47	102	1057	0.67
091	1020	-0.25	103	992	-0.94
092	999	-0.76	104	988	-1.03
093	1030	0.00	105	987	-1.06
094	996	-0.84	106	947	-2.05
095	1050	0.49	107	991	-0.96
096	1031	0.02	108	988	-1.03
097	1030	0.00	109	1014	-0.39
098	1060	0.74	110	1049	0.47
结果数	106	/	/	/	/
中位值	1030	/	/	/	/
标准化 IQR	40.6	/	/	/	/
稳健 CV(%)	3.9	/	/	/	/
最小值	900	/	/	/	/
最大值	1210	/	/	/	/
极差	310	/	/	/	/

注：|Z|≤2 为满意结果；2<|Z|<3 为有问题结果；|Z|≥3 为不满意（离群）结果。

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

本次能力验证计划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 PS 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 PS 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 PS 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。

附录 B2

样品均匀性检验

样品制备、分装后，随机抽取 11 瓶，经液氮冷冻研磨、快速超声萃取、0.45 μ m 有机滤膜过滤后，滤液用 HPLC-DAD 测试，每瓶测量三次，结果用 F 检验法检验，数据见表 B2.1-B2.4。

表 B2.1 PBDE -47 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	344	342	347	344
2	348	349	353	350
3	350	352	353	352
4	350	345	354	350
5	344	344	345	344
6	349	344	348	347
7	347	355	348	350
8	344	349	352	348
9	354	350	346	350
10	353	350	352	352
11	349	347	351	349
平均值	349		RSD (%)	0.7
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(10,22)=0.73 < F_{0.05}(10,22) =2.75$			

表 B2.2 PBDE -99 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	377	381	381	379
2	378	382	382	381
3	380	379	378	379
4	383	381	378	381
5	375	373	375	374
6	379	376	377	377
7	380	363	376	373
8	381	381	382	382
9	383	381	385	383
10	384	385	385	385
11	379	380	378	379
平均值	379		RSD (%)	0.9
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(10,22)=1.16 < F_{0.05}(10,22) =2.75$			

表 B2.3 PBDE -183 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	383	384	383	383
2	388	389	384	387
3	386	381	381	383
4	386	384	380	383
5	378	379	375	377
6	376	376	380	377
7	376	381	386	381
8	383	383	386	384
9	387	387	387	387
10	379	389	388	385
11	380	380	380	380
平均值	383		RSD (%)	0.9
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(10,22)=1.47 < F_{0.05}(10,22) = 2.75$			

表 B2.4 PBDE -209 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	905	910	905	907
2	898	903	910	904
3	907	906	906	907
4	906	907	902	905
5	899	899	897	898
6	907	902	905	905
7	907	910	908	908
8	907	904	906	905
9	901	908	904	904
10	906	908	907	907
11	896	895	896	896
平均值	904		RSD (%)	0.4
F 检验 结果	$F_{\text{计算}}(10,22)=2.23 < F_{0.05}(10,22) = 2.75$			

F 检验表明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

本次能力验证计划共检测 4 个组分，这些组分性质相近，以 PBDE-99，PBDE-209 两个组分为代表，从发样至结果返回这段时间内，监测 2 次，方法同均匀性检验。发样前监测结果作为第一次测量值，实验室返回检测数据后监测结果作为第二次测量值，2 次测量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-99		PBDE-209	
	第 1 次测量	第 2 次测量	第 1 次测量	第 2 次测量
1	379	377	907	909
2	381	382	904	907
3	379	378	907	907
4	381	380	905	899
5	374	379	898	902
6	377	373	905	918
7	373	385	908	897
平均值	378	379	905	906
标准偏差	3.0	3.8	3.3	7.1
$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 $	1		1	
$2\sqrt{\left(\frac{S_1}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + \left(\frac{S_2}{\sqrt{n_2}}\right)^2}$	3.7		5.9	

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

- 作业指导书
- 检测结果报告单
- 检测方法和原始记录
- 被测物品接收状态确认表

附录 C1 作业指导书

CNAS T0559 工程塑料（PS）中多溴二苯醚检测能力验证

作业指导书

尊敬的 CNAS T0559 能力验证参加实验室：

在 CNAS T0559 工程塑料（PS）中多溴二苯醚检测能力验证计划中，您实验室的代码为：CNAS T0559—×××（简称×××）。

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 本次能力验证计划样品为 PS 塑料，颗粒状，由工业五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚及空白 PS 塑料通过添加方式制备而得。三种工业多溴二苯醚总浓度均为（800-1100）mg/kg（ppm）。

1.2 每个实验室将收到 1 瓶样品，大约 10 克，样品应在避光、干燥、室温下保存。每瓶上均有编号，例如 BM-135，数字为实验室代码。

1.3 接到样品后请认真样品状态，并填写被测物品接收状态确认表（附件 1），如样品有问题请立即与实施机构联系，状态确认表请于 2010 年 10 月 15 日前返回实施机构（传真或邮寄）。

2 检测要求

2.1 检测对象：此次能力验证要求检测 PBDE-47，99，183，209 四个组分。

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），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 等。

注：方法不限于上述三种，亦可参照相关国际标准、行业标准和相关文献。

2.4 检测时建议使用基体性质和浓度相似的参考物作为质控样品。

3 结果报告

3.1 请将结果按要求填写在能力验证检测结果报告单上（附件 2），保留三位有效数字，单位 mg/kg，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，不需要全部附上。

3.2 检测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：2010 年 11 月 15 日前（时间以当地邮戳为准）务必将检测结果（盖单位公章的正式文本）返回到实施机构，过期将不予受理，可以先将电子文本 email 或纸质文本传真至联系人。

4 其它

4.1 此次能力验证每个实验室均有唯一代码，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 本能力验证费用为 800 元，收到本通知后，请尽快将相关费用按要求汇至实施单位，汇款时必须注明 CNAS T0559 能力验证款。如以个人名义汇款请注明单位，以便开发票。

汇至以下地址：

账户名称：中国计量科学研究院

银行账号：110060224018010008693

开户银行：交通银行北京和平里支行

4.3 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：010-64279562，传真：010-64271638，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;

附录 C2 检测结果报告单

**CNAS T0559 工程塑料（PS）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-209												

测试人员:

测试日期:

实验室负责人（签名/公章）:

附件 C3 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 C4 被测物品接收状态确认表

能力验证计划名称	CNAS T0559 工程塑料（PS）中多溴二苯醚检测		
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	2010 年 09 月 15 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____日前传送至_____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 参考文献

1. CNAS RL 02:2007 能力验证规则
2. CNAS GL 02:2006 能力验证结果的统计处理和能力评价指南
3. CNAS GL 03:2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南

（上述文件均可从 CNAS 网站上下载，网址 <http://219.238.178.49/PT/Index/PTIndex.aspx>）