



**CNAS T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定  
能力验证计划结果报告**

**中国合格评定国家认可委员会  
2009年4月**

组织机构：中国合格评定国家认可委员会

能力验证负责人：翟培军

联系人：葛曼丽

联系地址：北京市崇文区南花市大街 8 号

邮政编码：100062

联系电话：（010）67105287/ 67105291

实施机构：中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所

计划负责人：马联弟、冯流星、巢静波

联系人：冯流星、巢静波

联系地址：北京市朝阳区北三环东路 18 号

邮政编码：100013

电话：86-10-64225471

传真：86-10-64225471

技术专家：冯流星，巢静波

统计专家：田玲

## 目 录

一	前言	1
二	本次计划的特点	1
	1. 目的和意义	1
	2. 参加实验室范围	2
	3. 样品特点	2
	4. 计划测试项目和要求	2
	5. 保密性要求	3
三	统计分析的设计及能力的评价	3
四	统计处理结果	4
	1. 统计参数	4
	2. 离群值和有问题值	4
	3. 统计分析	4
五	技术分析和技术建议	7
	1. 技术分析	7
	2. 技术建议	8
六	附录	10
	附录 A 检测结果和统计处理	10
	附录 B 样品制备	24
	附录 C 相关文件	31
	附录 D 参考文献	38

## 一 前言

本报告是对《CNAS T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定》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 T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定》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 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 T0399 计划的目的是为了评价所参加实验室塑料中重金属元素检测技术水平和能力，确定和核查实验室对于本项目的检测能力。此项能力验证活动目的是让已通过相关检测认可的以及将要开展相关检测内容的广大国内实验

室了解国内检测水平，并提供一个验证自身检测能力的机会，促进实验室间技术交流，提高实验室自身检测数据的可信度，从而提高我国电子电气产品中重金属元素检测的整体水平，以紧急应对欧盟 RoHS 指令及我国《电子信息产品污染控制管理办法》等相关国际国内法规。通过此次能力测试，促进参加实验室加强检测技术能力和实验室管理水平等方面的进一步提高，尤其是对参加该项能力验证计划的检测结果不满意的实验室，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

本次 CNAS T0399 能力验证计划全国共有 119 个实验室参加，其中来自产品质量监督检验领域的实验室 11 个、出入境检验检疫实验室 7 个、企业实验室 92 个、海外检测机构 9 个。116 个实验室报告了检测结果，3 个实验室未报结果（实验室代码为：097, 109, 111），实验室分布于 13 省、自治区、直辖市（见表 1）。

表 1 参加 CNAS T0399 能力验证的实验室分布一览表

省（自治区） 直辖市	实验室数量	省（自治区） 直辖市	实验室数量
北京	8	江苏	13
广东	62	上海	10
海外	9	湖南	1
浙江	7	天津	4
福建	1	安徽	1
陕西	1	山西	1
河北	1		

## 3. 样品特点

每个参加实验室收到一瓶样品，均为 ABS 塑料基体样品，呈绿色颗粒状。检测样品均按国家一级标准物质技术规范 (JJG 1006-94) 的要求制备而成。发送样品前，进行了均匀性检验和稳定性检验，相关数据见附录 B，检测结果显示样品均匀性和稳定性均良好，本次能力验证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

CNAS T0399 能力验证计划检测项目为 ABS 样品中的四种重金属：铅、汞、镉、铬，其 4 种微量元素含量的参考范围：Pb(100~600) mg/kg、Hg (100~600) mg/kg、Cd (0~70) mg/kg、Cr (100~600) mg/kg。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，要求各参加实验室根据作业指导书的要求结合各实验室的工作进行检测，并要求在规定期限内上报检测结果，所有材料见附录 C。

### 5. 保密性要求

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性，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

为了评定所参加实验室的结果，按照《能力验证结果的统计处理和评价指南》（CNAS GL 02:2006）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（IQR）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（IQR）和稳健变异系数（CV）、最大值、最小值、极差等，详细内容见附件 D。

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用“#”标明有问题或可疑的结果，“§”标明不满意或离群的结果。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，并对实验室的能力进行比较。

$|Z| \leq 2$  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）。

## 四 统计处理结果

### 1、统计参数

表 2 是本次能力验证的统计参数汇总表，有关统计的定义见附录 D。

表 2 检测结果的统计参数汇总表

检测项目	结果数目	中位值	标准 IQR	稳健 CV (%)	最大值	最小值	极差
铅	115	279 mg/kg	13.34	4.8	388 mg/kg	191 mg/kg	197 mg/kg
汞	114	271 mg/kg	19.27	7.1	530 mg/kg	4.3 mg/kg	525.7 mg/kg
镉	114	26.4 mg/kg	1.11	4.2	34.9 mg/kg	16.7 mg/kg	18.2 mg/kg
铬	109	284 mg/kg	13.34	4.7	340 mg/kg	200 mg/kg	140 mg/kg

### 2、离群值和有问题结果

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

检测项目	离群实验室代码	有问题实验室代码
铅	091、107、077、104、043、094、033、002	084、096、108、036、038
汞	091、107、030、056、108、041、090、008、080、100、074、105、077、002	094、042、050、104、078、001
镉	091、077、107、096、033、104、108、076、036、002	055、100、080、008、042、105
铬	107、077、076、008、049、037、112	033、091、104、043、080

### 3、统计分析

#### (1) 铅检测

实际检测中铅共有 115 个实验室报出了数据，离群和有问题情况统计分析见表 4。

表 4 铅测试离群情况和有问题情况统计分析

测试方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
AAS	2/18	1/18
ICP—OES	5/94	4/94
ICP-MS	1/2	0/2
XRF	0/1	0/1
消解方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
干法	0/1	0/1
湿法	1/2	0/2
微波消解	5/107	4/107
高压消解	2/4	1/4

注：表中统计以提供详细信息的实验室情况为依据

## (2) 汞检测

实际检测中汞共有 114 个实验室报出了数据，详细情况见表 5。

表 5 汞测试离群情况和有问题情况统计分析

测试方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
AAS	2/14	1/14
ICP—OES	12/92	4/92
ICP-MS	0/2	1/2
XRF	0/1	0/1
原子荧光	0/5	0/5
消解方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
干法	0/0	0/0
湿法	1/3	0/3
微波消解	12/104	6/104



压力消解	1/4	0/4
------	-----	-----

注：表中统计以提供详细信息的实验室情况为依据

### (3) 镉检测

实际检测中镉共有 114 个实验室报出了数据，离群和有问题的情况统计分析见表 6。

表 6 镉测试离群情况和有问题的情况统计分析

测试方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
AAS	2/17	1/17
ICP-OES	8/94	5/94
ICP-MS	0/2	0/2
XRF	0/1	0/1
消解方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
干法	0/1	0/1
湿法	1/2	0/2
微波消解	8/105	6/105
压力消解	1/4	0/4

注：表中统计以提供详细信息的实验室情况为依据

### (4) 铬检测

实际检测中铬共有 109 个实验室报出了数据，详细情况见表 7。

表 7 汞测试离群情况和有问题的情况统计分析

测试方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
AAS	2/15	2/15
ICP-OES	4/90	3/90
ICP-MS	0/3	0/3
XRF	1/1	0/1

消解方法	离群( $ Z  \geq 3$ ) (离群数量/使用实验室总数)	有问题( $3 >  Z  > 2$ ) (有问题数量/使用实验室总数)
干法	1/1	0/1
湿法	0/2	1/2
微波消解	5/99	4/99
压力消解	1/4	0/4

注：表中统计以提供详细信息的实验室情况为依据

## 五、技术分析和技術建議

### 1、技术分析

本次能力验证推荐了可使用的检测方法，没有指定必须使用的方法。由于实验室反馈的信息非常有限，有的实验室只是简单说明使用方法、仪器，其它任何信息都没提供。因此，对于离群数据，我们仅能从总体上做有限的技术分析，可能的主要原因包括以下几个方面：

#### (1) 选用标准物质的影响

标准物质的作用主要表现为两个方面，一是对整个分析过程进行质量控制，包括对样品前处理方法以及检测过程的质量控制，也就是采用适当的标准物质评价消解的效果怎样，测试仪器的状态如何，能否满足检测需求；二是定量计算，因为相对法测量，必须有参照标准，没有参照标准，无法用相对法进行定量测量和计算。此次能力验证活动中，提供的样品基体为聚丙烯塑料，与通常的生物样品不同，这是一种很难消解的材料，消解效果的好坏会直接影响测量的结果。采用溶液标准物质虽然能够对测量过程进行质量控制，但对消解过程却很难达到良好的质控效果，因此本次能力验证作业指导书中特意强调使用相似基体的标准物质做质量控制，而从各实验室返回的结果发现大多数实验室只是采用普通的溶液标准物质做质量控制，这可能产生结果偏差的主要原因之一。因此建议，实验室在 RoHS 检测中必须选择相似基体的标准物质。

#### (2) 不同仪器使用的影响

因仪器使用导致数据离群的情况比较复杂，很多因素都可能导致系统或偶然偏差。本项目中的重金属元素检测可以用一种以上的测试仪器和测试方法进行

进行测试，如 Pb、Hg、Cd、Cr 元素可以用 AAS、ICP-OES、ICP-MS、XRF、CV-AAS 等多种仪器进行测试，因此测试结果受到的影响因素各种各样。此外，在进行测试前应对测量仪器及器材进行检定和校准，大多数实验室的仪器都进行了检定校准，但是是否把检定校准结果很好的应用到测试过程中也是多数离群值产生的原因之一。建议实验室在日常检测中定期对使用的仪器进行检定校准，并把检定校准结果运用到日常的测试中。此外，本次能力验证为复杂基体样品，测量时有一定的难度，对测试人员的要求较高。这可能也是离群值产生的原因之一。

(3) 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。

## 2、技术建议

建议实验室从以下几方面查找原因：

- (1) 检查结果计算方法和公式是否存在错误；
- (2) 检查样品称量是否正确，称量前样品是否按照规定的方法进行处理和保存，所使用的天平是否经过校准；
- (3) 检查样品前处理方法是否合适，所用标准物质是否符合基体匹配的原则，测量结果偏高时主要考虑是否存在来自试剂、容器及环境等沾污的可能；测量结果偏低时主要考虑在前处理过程中是否存在因转移不完全、吸附、高温造成的待测成分损失；
- (4) 检查仪器校准情况，是否使用量值可靠的标准物质及经过校准的容量器具配制校准溶液，校准溶液的配制是否准确，校准曲线的线性是否良好，待测样品溶液中待测元素的浓度是否在校准曲线的线性范围内；
- (5) 检查仪器工作情况，在测量过程中是否存在条件的改变或信号漂移、噪声偏大的现象；
- (6) 检查是否考虑过在特定的测量方法下可能存在的基体效应，并采用相应方法消除基体干扰（尤其是对 Hg 的测量）；
- (7) 检查测量结果是否扣除样品空白，样品空白的数目应在两个或两个以上，如果样品空白测量的平行性不好，则需考虑空白扣除失败的可能性；
- (8) 其它可能产生数据离群的原因。

## 六 附录

### 附录 A 检测结果和统计处理

A-1 实验室检测结果和统计处理结果

A-2 实验室 Z 比分数柱状图

### 附录 B 样品制备

B-1 样品制备报告

B-2 样品均匀性评价报告

B-3 样品稳定性评价报告

### 附录 C 相关文件

C-1 作业指导书

C-2 检测结果报告单

C-3 样品确认函

### 附录 D 参考文献

## 附录 A

### 检测结果和统计处理

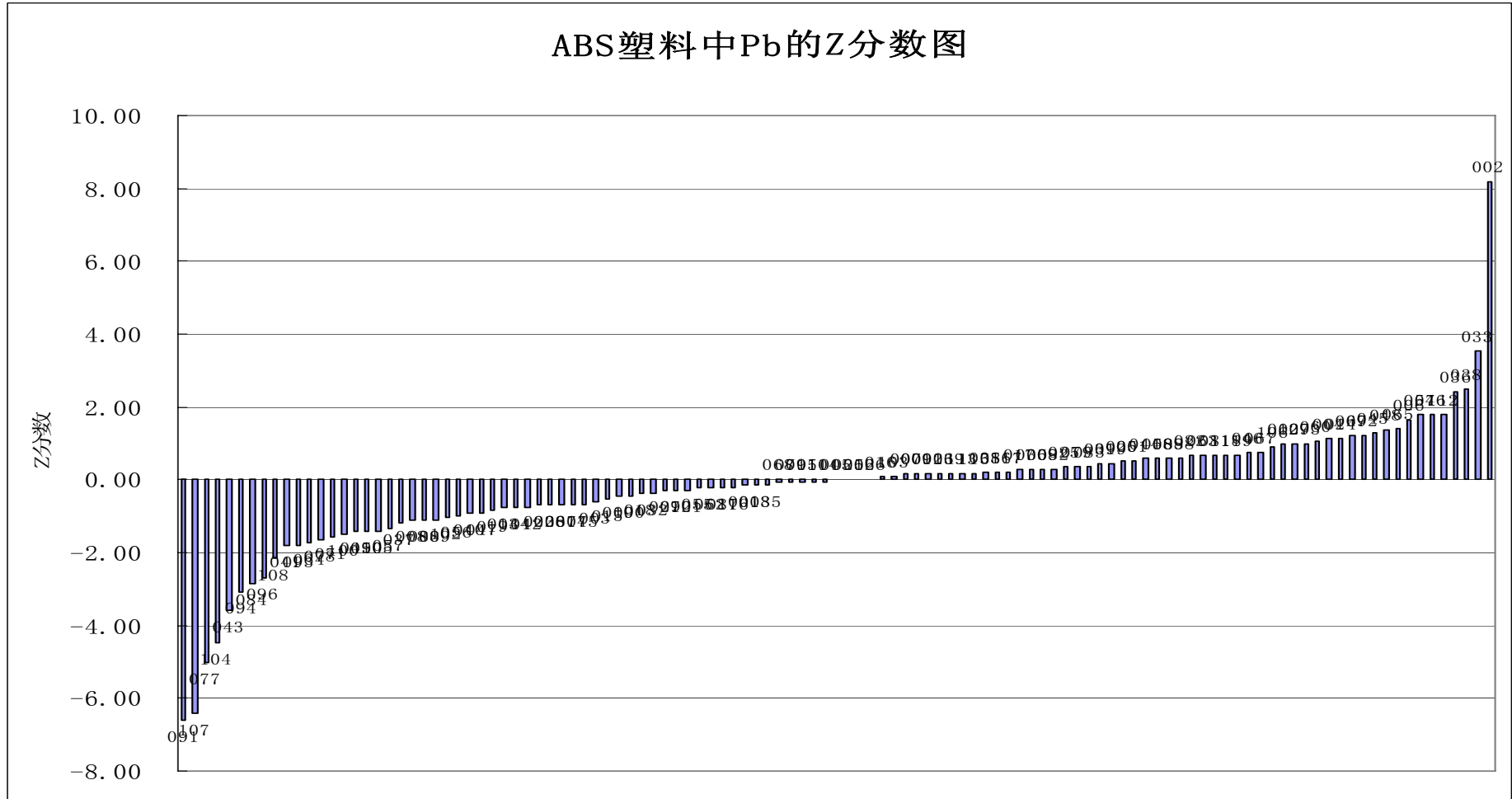
## CNAS T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证计划

## 铅的检测结果和统计处理

实验室代码	Pb(mg/kg)	Z 比分数	实验室代码	Pb(mg/kg)	Z 比分数
001	277	-0.15	031	285	0.45
002	388	8.17 §	032	274	-0.37
003	271	-0.60	033	326	3.52 §
004	294	1.12	034	269	-0.75
005	279	0.00	035	282	0.22
006	301	1.65	036	311	2.40#
007	281	0.15	037	263	-1.20
008	264	-1.12	038	312	2.47#
009	281	0.15	039	281	0.15
010	273	-0.45	040	267	-0.90
011	281	0.15	041	255	-1.80
012	292	0.97	042	269	-0.75
013	277	-0.15	043	231	-3.60 §
014	269	-0.75	044	287	0.60
015	272	-0.52	045	296	1.27
016	280	0.07	046	289	0.75
017	283	0.30	047	267	-0.90
018	274	-0.37	048	297	1.35
019	268	-0.82	049	260	-1.42
020	286	0.52	050	260	-1.42
021	279	0.00	051	286	0.52
022	288	0.67	052	279	0.00
023	270	-0.67	054	303	1.80
024	294	1.12	055	276	-0.22
025	284	0.37	056	266	-0.97
026	281	0.15	057	261	-1.35
027	275	-0.30	058	287	0.60
028	270	-0.67	059	283	0.30
029	292	0.97	060	293	1.05

030	283	0.30	061	270	-0.67
<b>实验室代码</b>	<b>Pb(mg/kg)</b>	<b>Z 比分数</b>	<b>实验室代码</b>	<b>Pb(mg/kg)</b>	<b>Z 比分数</b>
062	276	-0.22	090	273	-0.45
063	288	0.67	091	191	-6.60 §
064	256	-1.72	092	275	-0.30
065	298	1.42	093	255	-1.80
066	279	0.00	094	238	-3.07 §
067	289	0.75	095	278	-0.07
068	278	-0.07	096	243	-2.70#
069	295	1.20	098	287	0.60
070	278	-0.07	099	285	0.45
071	258	-1.57	100	259	-1.50
072	295	1.20	101	275	-0.30
073	292	0.97	102	265	-1.05
074	270	-0.67	103	280	0.07
075	270	-0.67	104	219	-4.50 §
076	303	1.80	105	260	-1.42
077	212	-5.02 §	106	291	0.90
078	257	-1.65	107	194	-6.40 §
079	284	0.37	108	250	-2.17#
080	264	-1.12	110	278	-0.07
081	288	0.67	112	303	1.80
082	283	0.30	113	281	0.15
083	284	0.37	114	278	-0.07
084	241	-2.85#	115	281	0.15
085	277	-0.15	116	276	-0.22
086	282	0.22	117	282	0.22
087	276	-0.22	118	288	0.67
088	287	0.60	119	288	0.67
089	264	-1.12			

注：1. # 表明  $2 < |Z| < 3$ ，为有问题或可疑的结果。§ 表明  $|Z| \geq 3$ ，为不满意或离群的结果。





## CNAS T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证计划

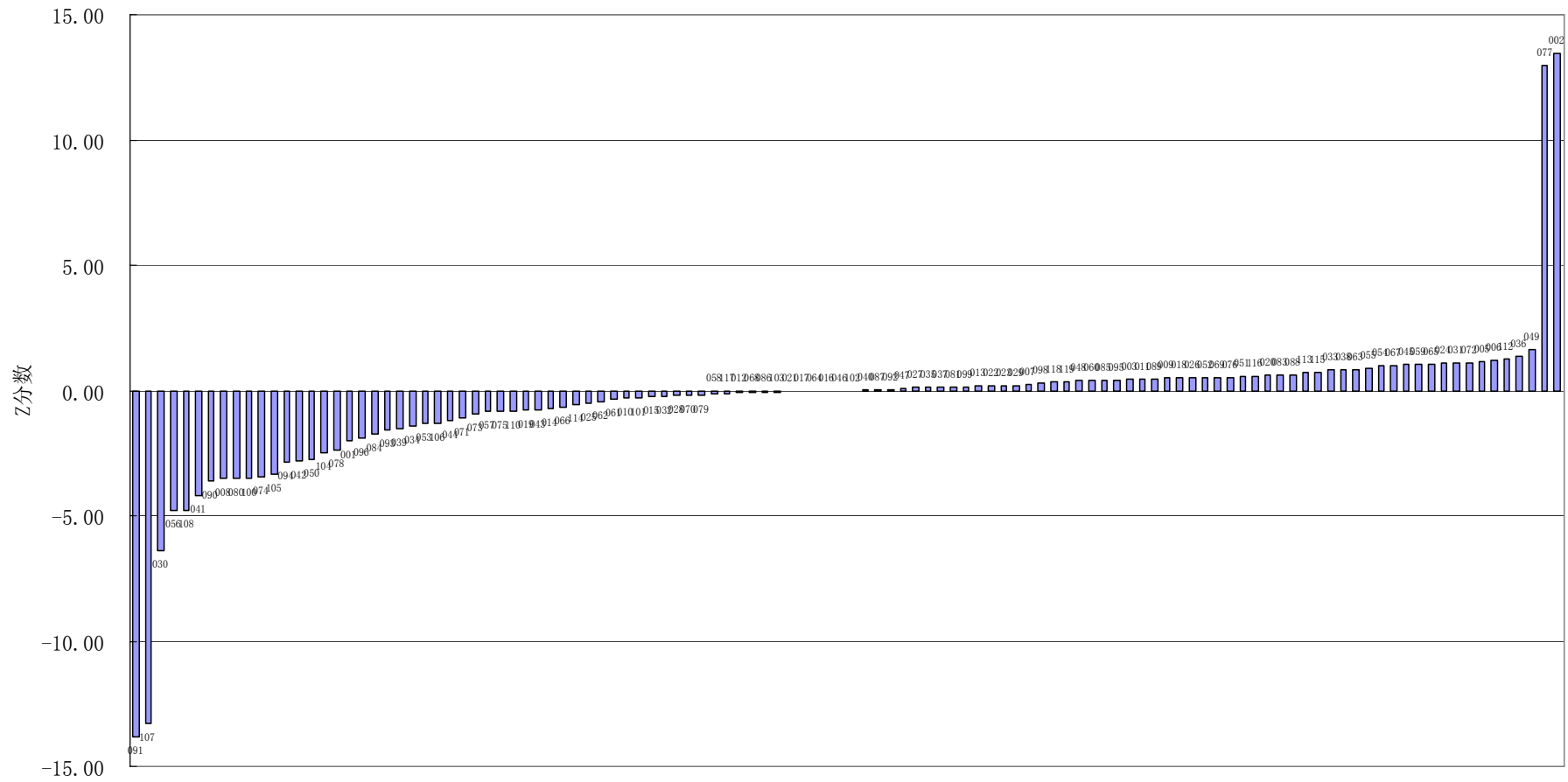
## 汞的检测结果和统计处理

实验室代码	Hg(mg/kg)	Z 比分数	实验室代码	Hg(mg/kg)	Z 比分数
001	232	-2.02#	032	266	-0.26
002	530	13.44 §	033	287	0.83
003	280	0.47	034	244	-1.40
005	293	1.14	035	274	0.16
006	294	1.19	036	297	1.35
007	276	0.26	037	274	0.16
008	203	-3.53 §	038	287	0.83
009	281	0.52	039	242	-1.50
010	265	-0.31	040	272	0.05
011	280	0.47	041	190	-4.20 §
012	269	-0.10	042	217	-2.80#
013	275	0.21	043	256	-0.78
014	257	-0.73	044	248	-1.19
015	266	-0.26	045	291	1.04
016	271	0.00	046	271	0.00
017	270	-0.05	047	273	0.10
018	281	0.52	048	279	0.42
019	256	-0.78	049	303	1.65
020	283	0.62	050	218	-2.75#
021	270	-0.05	051	282	0.57
022	275	0.21	052	281	0.52
023	275	0.21	053	246	-1.30
024	292	1.09	054	290	0.99
025	261	-0.52	055	288	0.88
026	281	0.52	056	179	-4.77 §
027	274	0.16	057	255	-0.83
028	267	-0.21	058	268	-0.16
029	275	0.21	059	291	1.04
030	148	-6.38 §	060	279	0.42
031	292	1.09	061	264	-0.36

实验室代码	Hg(mg/kg)	Z 比分数	实验室代码	Hg(mg/kg)	Z 比分数
062	262	-0.47	090	201	-3.63
063	287	0.83	091	4.31	-13.84 §
064	270	-0.05	092	272	0.05
065	291	1.04	093	241	-1.56
066	258	-0.67	094	216	-2.85#
067	290	0.99	095	279	0.42
068	269	-0.10	096	234	-1.92
069	281	0.52	098	277	0.31
070	267	-0.21	099	274	0.16
071	250	-1.09	100	203	-3.53 §
072	292	1.09	101	265	-0.31
073	253	-0.93	102	271	0.00
074	205	-3.42 §	103	269	-0.10
075	255	-0.83	104	223	-2.49#
076	281	0.52	105	207	-3.32 §
077	521	12.96 §	106	246	-1.30
078	225	-2.39#	107	15.3	-13.27
079	267	-0.21	108	179	-4.77 §
080	203	-3.53 §	110	255	-0.83
081	274	0.16	112	295	1.25
083	283	0.62	113	285	0.73
084	237	-1.76	114	260	-0.57
085	279	0.42	115	285	0.73
086	269	-0.10	116	282	0.57
087	272	0.05	117	268	-0.16
088	283	0.62	118	278	0.36
089	280	0.47	119	278	0.36

注：1. # 表明  $2 < |Z| < 3$ ，为有问题或可疑的结果。§ 表明  $|Z| \geq 3$ ，为不满意或离群的结果。

### ABS塑料中Hg的Z分数图



## CNAS T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证计划

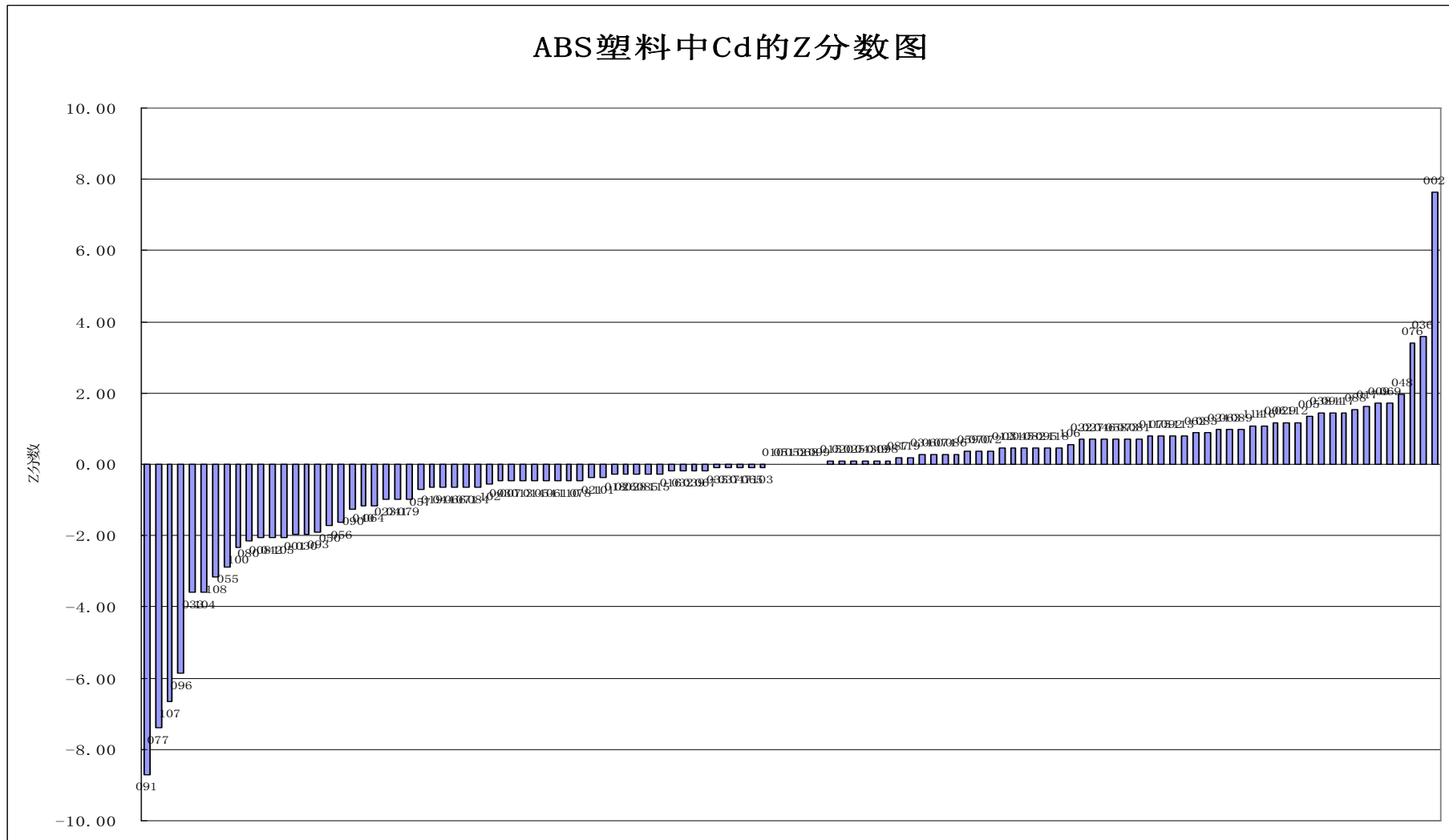
## 镉的检测结果和统计处理

实验室代码	Cd(mg/kg)	Z 比分数	实验室代码	Cd(mg/kg)	Z 比分数
001	24.2	-1.98	032	26.2	-0.18
002	34.9	7.64 §	033	22.4	-3.60 §
003	25.9	-0.45	034	26.7	0.27
005	27.9	1.35	035	26.3	-0.09
006	27.7	1.17	036	30.4	3.60 §
007	25.9	-0.45	037	26.3	-0.09
008	24.1	-2.07 #	038	28.0	1.44
009	28.3	1.71	039	26.2	-0.18
010	26.4	0.00	040	25.1	-1.17
011	27.3	0.81	041	25.3	-0.99
012	26.9	0.45	042	24.1	-2.07#
013	25.9	-0.45	043	26.5	0.09
014	25.9	-0.45	044	25.7	-0.63
015	26.5	0.09	045	26.9	0.45
016	26.2	-0.18	046	27.2	0.72
017	28.2	1.62	047	26.3	-0.09
018	26.1	-0.27	048	28.6	1.98
019	25.7	-0.63	049	26.5	0.09
020	26.5	0.09	050	24.5	-1.71
021	26.0	-0.36	051	26.4	0.00
022	27.2	0.72	052	26.4	0.00
023	25.3	-0.99	054	25.9	-0.45
024	27.5	0.99	055	23.2	-2.88#
025	26.5	0.09	056	24.6	-1.62
026	26.1	-0.27	057	25.6	-0.72
027	27.2	0.72	058	27.2	0.72
028	26.1	-0.27	059	26.8	0.36
029	27.7	1.17	060	26.7	0.27
030	24.2	-1.98	061	25.9	-0.45
031	26.9	0.45	062	27.4	0.90

实验室代码	Cd(mg/kg)	Z 比分数	实验室代码	Cd(mg/kg)	Z 比分数
063	27.5	0.99	090	25.0	-1.26
064	25.1	-1.17	091	16.7	-8.72 §
065	26.3	-0.09	092	27.3	0.81
066	25.7	-0.63	093	24.3	-1.89
067	26.2	-0.18	094	28.0	1.44
068	26.4	0.00	095	26.9	0.45
069	28.3	1.71	096	19.9	-5.85 §
070	26.8	0.36	098	26.5	0.09
071	25.7	-0.63	099	26.4	0.00
072	26.8	0.36	100	23.8	-2.34#
073	27.2	0.72	101	26.0	-0.36
074	26.7	0.27	102	25.8	-0.54
075	27.3	0.81	103	26.3	-0.09
076	30.2	3.42 §	104	22.4	-3.60 §
077	18.2	-7.38 §	105	24.1	-2.07#
078	25.9	-0.45	106	27.0	0.54
079	25.3	-0.99	107	19.0	-6.65 §
080	24.0	-2.16#	108	22.9	-3.15 §
081	27.2	0.72	110	25.9	-0.45
082	26.9	0.45	112	27.7	1.17
083	27.4	0.90	113	27.3	0.81
084	25.7	-0.63	114	27.6	1.08
085	26.1	-0.27	115	26.1	-0.27
086	26.7	0.27	116	27.6	1.08
087	26.6	0.18	117	28.0	1.44
088	28.1	1.53	118	26.9	0.45
089	27.5	0.99	119	26.6	0.18

注：1. # 表明  $2 < |Z| < 3$ ，为有问题或可疑的结果。§ 表明  $|Z| \geq 3$ ，为不满意或离群的结果。

ABS塑料中Cd的Z分数图



## CNAS T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证计划

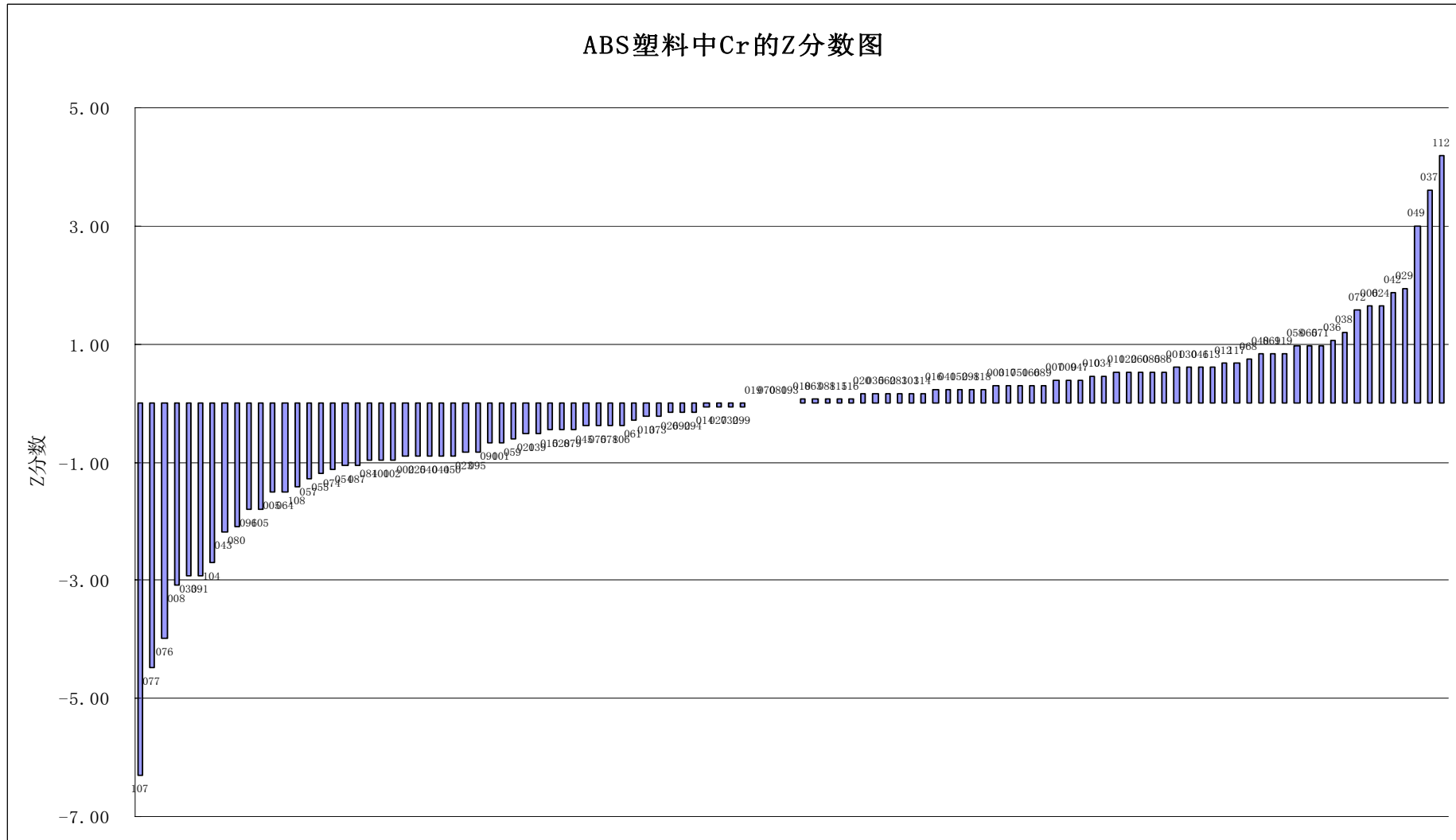
## 铬的检测结果和统计处理

实验室代码	Cr (mg/kg)	Z 比分数	实验室代码	Cr (mg/kg)	Z 比分数
001	292	0.60	033	245	-2.92#
002	272	-0.90	034	290	0.45
003	288	0.30	035	286	0.15
005	264	-1.50	036	298	1.05
006	306	1.65	037	332	3.60 §
007	289	0.37	038	300	1.20
008	243	-3.07 §	039	277	-0.52
009	289	0.37	040	272	-0.90
010	290	0.45	041	287	0.22
011	291	0.52	042	309	1.87
012	293	0.67	043	255	-2.17#
013	281	-0.22	044	272	-0.90
014	283	-0.07	045	279	-0.37
015	278	-0.45	046	292	0.60
016	287	0.22	047	289	0.37
017	288	0.30	048	295	0.82
018	285	0.07	049	324	3.01 §
019	284	0.00	050	272	-0.90
020	286	0.15	051	288	0.30
021	277	-0.52	052	287	0.22
022	291	0.52	054	270	-1.05
023	273	-0.82	055	268	-1.20
024	306	1.65	057	267	-1.27
025	272	-0.90	058	297	0.97
026	282	-0.15	059	276	-0.60
027	283	-0.07	060	291	0.52
028	278	-0.45	061	280	-0.30
029	310	1.95#	062	286	0.15
030	292	0.60	063	285	0.07
032	283	-0.07	064	264	-1.50

实验室代码	Cr (mg/kg)	Z 比分数	实验室代码	Cr (mg/kg)	Z 比分数
065	297	0.97	092	282	-0.15
066	288	0.30	093	284	0.00
068	294	0.75	094	282	-0.15
069	295	0.82	095	273	-0.82
070	284	0.00	096	260	-1.80
071	297	0.97	098	287	0.22
072	305	1.57	099	283	-0.07
073	281	-0.22	100	271	-0.97
074	269	-1.12	101	275	-0.67
075	279	-0.37	102	271	-0.97
076	231	-3.97 §	103	286	0.15
077	224	-4.48 §	104	248	-2.70#
078	279	-0.37	105	260	-1.80
079	278	-0.45	106	279	-0.37
080	256	-2.10#	107	200	-6.30 §
081	284	0.00	108	265	-1.42
083	286	0.15	112	340	4.20 §
084	271	-0.97	113	292	0.60
085	291	0.52	114	286	0.15
086	291	0.52	115	285	0.07
087	270	-1.05	116	285	0.07
088	285	0.07	117	293	0.67
089	288	0.30	118	287	0.22
090	275	-0.67	119	295	0.82
091	245	-2.92#			

注：1. # 表明  $2 < |Z| < 3$ ，为有问题或可疑的结果。§ 表明  $|Z| \geq 3$ ，为不满意或离群的结果。





## 附录 B 样品制备

- 样品制备报告
- 样品均匀性评价报告
- 样品稳定性评价报告

## 附录 B1

### 样品制备报告

本次能力验证检测样品的制备工作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。检测样品严格按照国家一级标准物质技术规范 (JJG 1006-94) 的要求制备而成。

本次能力验证计划检测样品为 ABS 塑料基体样品；密封在玻璃瓶中。

## 附录 B2

### 均匀性评价报告

均匀性是用来描述物质特性空间分布特征的。物质的均匀性是个相对概念，与取样量有关。当一种物质有多个待定特性量时，以不易均匀待定特性量的最小取样量来表示物质的最小取样量或分别给出每个特性量的最小取样量。检测单元数目对样品总体要有足够的代表性。抽取单元数取决于总体样品的单元数和对样品的均匀程度的了解。当总体样品的单元数较多时，抽取单元也相应增多。当已知样品均匀性良好时，抽取单元数可适当减少。抽取单元数以及每个样品的重复测量次数还应适合所采用的统计检验模式的要求。对具有多种待定特性量的物质，可有代表性地选择特性量进行检测。

物质均匀性测量结果的统计处理通常采用方差分析法，此种方法是通过采用组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间是否有系统误差，如果二者的比值小于统计检验的临界值则认为样品是均匀的：

抽取标准物质独立包装单元  $m$  个，用选定的测量方法，对于每个单元的每个组分在相同条件下重复测量 (2—4) 次，计算平均值，可得到  $m$  组等精度测量数据。

计算公式如下：

$$\text{组间平方和 } Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

$$\text{组内平方和 } Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

$$\gamma_1 = m - 1$$

$$\gamma_2 = N - m \quad N = \sum_{i=1}^m n_i$$

$$\text{统计量 } F: F = \frac{Q_1/\gamma_1}{Q_2/\gamma_2}$$

根据自由度 ( $\gamma_1, \gamma_2$ ) 及给定的显著性水平  $\alpha$  (一般取  $\alpha=0.05$ ), 由表查得临界值的  $F_{\alpha}$  值, 再与公式算得的 F 值进行比较。

从制备的样品中随机抽取 14 瓶进行均匀性检测。对样品我们选取铅、汞、镉、铬元素四个项目进行了均匀性检测。每瓶独立取两个样品, 检测取样量为 0.2 克, 使用微波消解—ICP—MS 进行检测。测定结果采用方差统计方法进行数据统计分析。结果见表 B1、表 B2、表 B3、表 B4。

表 B1 样品中 Pb 元素均匀性检验结果 (单位: cps/mA)

序号	A	B	均值	组间	组内
1	249.040	250.380	249.710	1.933	0.898
2	248.536	247.507	248.022	0.995	0.529
3	248.980	248.922	248.951	0.100	0.002
4	247.459	248.527	247.993	1.078	0.570
5	248.988	249.235	249.112	0.296	0.031
6	249.715	248.783	249.249	0.545	0.434
7	247.842	248.277	248.060	0.891	0.095
8	248.385	248.218	248.302	0.362	0.014
9	249.112	249.566	249.339	0.749	0.103
10	247.955	248.050	248.003	1.050	0.005
11	249.105	249.603	249.354	0.786	0.124
12	247.807	251.138	249.473	1.112	5.548
13	248.441	246.917	247.679	2.197	1.161
14	248.657	249.857	249.257	0.562	0.720
15	249.660	247.137	248.399	0.216	3.183
平均值	248.645	248.808	248.727		
SD	0.673	1.188	0.678		
RSD%	0.271	0.477	0.273	12.871	13.416
			Q	0.919	0.894
总平均值	248.727		F		1.028
总SD	0.952				
总RSD	0.004			F(14,15)=2.42	

检验结果表明, 该样品中 Pb 的统计 F 值小于相应的临界值, 说明该样品中 Pb 含量均匀性良好。

表 B2 样品中 Hg 元素均匀性检验结果 (单位: cps/mA)

序号	A	B	均值	组间	组内
1	202.408	205.944	204.176	0.162	6.252
2	202.380	204.790	203.585	1.535	2.904
3	204.333	205.812	205.073	0.748	1.094
4	203.334	205.789	204.562	0.020	3.014
5	204.304	206.082	205.193	1.072	1.581
6	204.671	204.422	204.547	0.015	0.031
7	203.319	204.802	204.061	0.321	1.100
8	203.156	204.704	203.930	0.564	1.198
9	205.061	205.383	205.222	1.158	0.052
10	204.910	204.717	204.814	0.249	0.019
11	204.001	203.896	203.949	0.525	0.006
12	203.749	205.625	204.687	0.102	1.760
13	204.830	203.407	204.119	0.235	1.012
14	204.655	204.644	204.650	0.071	0.000
15	204.684	204.032	204.358	0.021	0.213
平均值	203.986	9.871	204.461		
SD	0.888	9.915	0.493		
RSD%	0.435	181.990	0.241	6.797	20.233
		64.780	Q	0.486	1.349
总平均值	204.461	35.595	F		0.360
总 SD	0.965				
总 RSD	0.005			F(14,15)=2.42	

检验结果表明, 该样品中 Hg 的统计 F 值小于相应的临界值, 说明该样品中 Hg 含量均匀性良好。

表 B3 样品中 Cd 元素均匀性检验结果 (单位: cps/mA)

序号	A	B	均值	组间	组内
1	6.881	7.176	7.029	0.000	0.044
2	6.991	7.181	7.086	0.006	0.018
3	7.126	6.855	6.991	0.003	0.037
4	6.979	6.829	6.904	0.032	0.011
5	7.097	7.326	7.212	0.066	0.026
6	6.978	7.145	7.062	0.002	0.014
7	6.896	6.974	6.935	0.018	0.003
8	7.143	7.074	7.109	0.012	0.002
9	6.907	7.048	6.978	0.006	0.010
10	7.235	7.048	7.142	0.025	0.017

11	6.902	7.073	6.988	0.004	0.015
12	6.832	6.985	6.909	0.030	0.012
13	6.982	7.052	7.017	0.000	0.002
14	7.097	7.005	7.051	0.001	0.004
15	6.846	7.238	7.042	0.000	0.077
平均值	6.993	7.067	7.030		
SD	0.121	0.133	0.085		
RSD%	1.735	1.888	1.215	0.204	0.292
			Q	0.015	0.019
总平均值	7.030		F		0.749
总 SD	0.131				
总 RSD	0.019			F(14,15)=2.42	

检验结果表明，该样品中 Cd 的统计 F 值小于相应的临界值，说明该样品中 Cd 含量均匀性良好。

表 B4 样品中 Cr 元素均匀性检验结果（单位：cps/mA）

序号	A	B	均值	组间	组内
1	71.419	71.101	71.260	0.161	0.051
2	71.299	71.805	71.552	0.000	0.128
3	71.817	71.761	71.789	0.120	0.002
4	71.980	71.077	71.529	0.000	0.408
5	71.920	71.403	71.662	0.028	0.134
6	71.190	71.952	71.571	0.001	0.290
7	71.880	71.847	71.864	0.204	0.001
8	71.069	71.194	71.132	0.340	0.008
9	71.352	71.294	71.323	0.098	0.002
10	71.356	71.790	71.573	0.002	0.094
11	71.197	71.696	71.447	0.019	0.125
12	71.685	71.512	71.599	0.006	0.015
13	71.511	72.077	71.794	0.125	0.160
14	71.419	71.949	71.684	0.039	0.140
15	71.593	71.187	71.390	0.047	0.082
平均值	71.512	71.576	71.544		
SD	0.288	0.342	0.206		
RSD%	0.403	0.478	0.288	1.191	1.639
			Q	0.085	0.109
总平均值	71.544		F		0.779
总 SD	0.312				
总 RSD	0.004			F(14,15)=2.42	

检验结果表明，该样品中 Cr 的统计 F 值小于相应的临界值，说明该样品中 Cr 含量均匀性良好。

综上所述可知本次能力验证样品是均匀性。

## 附录 B3

### 稳定性评价报告

本样品制备后，在室温避光条件下保存，采用 ICP-OES 方法进行了一年期的元素含量稳定性检验，结果经 Excel 统计软件  $t$  检验统计没有发现元素含量的明显变化 ( $sig t > 0.05$  即认为两组数据无显著性差异)，所以在常温下传递和检测本样品，在完成检测、给出报告期间其稳定性是完全可以保证的，检验结果如下（2007 年 8 月制备）：

日期 测定值	Cd		
	2007.10	2008.3	2008.9
1	26.8	26.4	26.8
2	26.5	26.9	26.6
3	26.4	25.9	26.4
4	27.1	26.8	26.4
5	27.2	26.1	26.7
$t$		0.17	0.26
	Cr		
测定值	2007.10	2008.3	2008.9
1	296	293	292
2	295	291	295
3	298	295	292
4	294	297	288
5	297	299	291
$t$		0.55	0.10
	Hg		

测定值	2007.10	2008.3	2008.9
1	281	275	272
2	275	278	278
3	272	282	284
4	288	272	288
5	285	269	268
<i>t</i>		0.22	0.66
	Pb		
测定值	2007.10	2008.3	2008.9
1	283	288	281
2	280	283	285
3	278	281	278
4	288	294	286
5	286	288	283
<i>t</i>		0.23	0.87



## 附录 C 相关文件

- C1 作业指导书
- C2 检测结果报告单
- C3 样品确认函

## 附录 C1

### 塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证 作业指导书

\_\_\_\_\_:

欢迎贵实验室参加 CNAS T0399 塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证计划。您实验室的代码为：LAB—

为了保证此次能力验证结果的一致性和可比性，各实验室能获得满意的测试结果，请认真阅读该作业指导书。

#### 1 样品反馈信息

接到样品后，首先填写被测物品接收状态表（附件 4），**务必于 2008 年 5 月 31 日前**反馈回实施机构（Email 或邮寄），如样品有问题请立即与实施机构联系。

#### 2 提供的样品

2.1 所提供的样品为工程塑料（ABS）基体，绿色固体颗粒状。样品为 1 个独立玻璃瓶包装（8g 左右）。

2.2 被测塑料样品 4 种元素含量的参考范围：Pb(100~600) mg/kg、Hg（100~600）mg/kg、Cd（0~70）mg/kg、Cr（100~600）mg/kg，各实验室选择自己的参加项目进行测量。

2.3 样品的保存：样品在阴凉避光、干燥、室温下储存。

#### 3 样品检测

3.1 本能力验证样品的前处理方法可采用微波消解法、高压密闭消解法进行前处理，参加者需对所采用的方法进行必要的验证。

3.2 采用同位素稀释质谱法、ICP 质谱法、ICP 发射光谱法、原子吸收法或其它测量方法，参加实验室根据本实验室情况选择具体检测方法。

注：可参照相关行业标准或类似样品的相关文献，最好使用类似基体材料的标准物质做质量控制（可采用国家标准物质 BW3067 或欧盟标准物质 ERM 680/681 做为质量控制样品），以保证结果的可靠性。

#### 4 测试事项要求

4.1 在测试前做好准备工作，样品打开后应尽快开展测量工作。

4.2 样品测定前处理消化步骤详细要求见附件 1。

4.3 平行样品的独立测定次数不少于 7 次，给出每种元素单独重复测定 7 次的实际测定值、平均值和标准偏差。

## 5 结果要求

5.1 请将结果按要求填写在能力验证测试结果报告单上（附件 2），并附原始记录（附件 3），各实验室选择自己参加的项目填写。

5.2 测试结果报告中**务必**注明测试方法，如同时采用 2 种以上不同方法测试必须详细注明。对原方法操作进行修改的部分请在**备注**中注明。

5.3 测试结果报告中请注明使用的仪器设备、型号、试剂和标准物质等信息。

5.4 铅、汞、镉、铬元素统一采用 mg/kg 单位，以 3 位有效数字报出结果（如 530mg/kg）。

5.5 在整个能力验证测试计划实施过程中均使用给定的实验室代码，报告能力验证测试结果时**务必**填写实验室代码。

5.6 最后形成能力验证测试结果报告书（包括结果报告单和原始记录）。

5.6 测试结果反馈时间：**2008 年 6 月 30 日前务必**将能力验证测试结果报告书返回到实施机构。

## 6 实验室代码

所提供样品的外包装上的编号（T0399 ×××）为您实验室的代码，数字序号为 001-200。

## 7 注意事项

请按规定时间将能力验证测试结果报告书及时上报至实施机构（时间以当地邮戳为准），过期将不予受理。

中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所

联系人：冯流星、巢静波

电话/传真：010-64225471

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: [chaojb@nim.ac.cn](mailto:chaojb@nim.ac.cn); [fenglx@nim.ac.cn](mailto:fenglx@nim.ac.cn)

## 附件 1 前处理消化步骤详细要求

### 1 仪器设备

控温烘箱：温度波动能够控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之内；

分析天平：最小分度值 $\leq 0.1\text{mg}$ （经过计量检定合格）；

微波消解炉：用于微波消解；

高压消解罐：用于高压密闭消解。

### 2 操作方法

#### (1) 样品的称取

本样品的最小取样量为  $0.1\text{g}$ ，根据消解方法选定容器，用洁净的容器称取试样。微波消解及高压密闭消解为安全考虑，应注意控制取样量（一般应 $<0.3\text{g}$ ）。

#### (2) 样品消解的方法

##### a 微波消解

##### b 高压密闭消解

#### (3) 消解完全后样品的定容

样品消解完全后，转入洁净容量瓶，用去离子水定容至刻度，摇匀后待测。必要时可经再次稀释，直至最佳浓度测量范围，然后进行仪器测定。

注：定容后的待测样品，应该注意控制其酸度，不要超过仪器容许的酸度范围。

#### (4) 采用相同的试剂，在相同的条件下进行空白实验。

**附件 2**

实验室代码:

样品编号:

**原始记录**

(不够可另附页)

附录 C2

塑料中铅、汞、镉、铬的测定结果报告单

实验室名称：\_\_\_\_\_ 获 CNAS 认可的项目：

实验室代码：T0399-

测试项目	测试结果 (mg/kg)				消解方法	测试方法	测试仪器 (名称、型号) 标准物质	备注
	样品							
	测定值	平均值	标准偏差	RSD (%)				
铅								注：本栏填写地方不够，可附在原始数据中（后）
汞								
镉								
铬								

注：（1）铅、汞、镉、铬元素统一采用 mg/kg 单位，以 3 位有效数字报出结果（如 530mg/kg） （2）各实验室选择自己参加的项目填写，不参加的项目请划。

测试人员：\_\_\_\_\_ 测试日期：\_\_\_\_\_ 实验室负责人（公章）：

## 附录 C3

**塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证  
检测样品接收状态确认表**

实验室编号：

能力验证计划名称	塑料中铅、汞、镉、铬的测定能力验证		
组织 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	010-64225471	联 系 人	冯流星 巢静波
发 送 日 期		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：			

## 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：[www.cnas.org.cn](http://www.cnas.org.cn))